

Agradecimentos

O meu maior agradecimento é ao mesmo tempo um pedido de desculpas e é para o meu marido e a minha linda filha. Muito obrigada pela paciência e apoio.

Aos meus orientadores pela transmissão de conhecimento científico, apoio e motivação.

Ao Doutor Pedro Souto por ser incansável no seu apoio à equipa de investigação CORONA. Obrigada pela motivação, pelo apoio científico e amizade.

Um especial agradecimento ao CITEVE, em particular ao Dr. Manuel Rei, pelo apoio nos ensaios de microscopia electrónica.

À Lameirinho – Indústria Têxtil S.A. pelo fornecimento dos tecidos usados nos ensaios, os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço a todos os autores que me autorizaram o uso de informação e reprodução de ilustrações.

À Clarinda o meu muito obrigada pelo apoio, ajuda e amizade.

Ao Francisco e Paula o meu especial agradecimento pela paciência, ajuda e amizade.

Ao Zille pela ajuda nos ensaios e pela amizade que demonstrou ao longo destes anos.

Ao Eng. Joaquim Jorge, Dona Lurdes, Eng. Avelino, Eng. Virgínia, Sr. Azevedo e Eng. Maurício Malheiro pelo apoio técnico nos ensaios efectuados.

Um especial agradecimento à Dona Crisanta não só pelo apoio técnico mas também pela total disponibilidade.

O meu muito obrigada à Universidade do Minho, em especial ao Departamento de Engenharia Têxtil, por me ter apoiado na execução deste trabalho.

Resumo

Indução Plasmática da Mercerização em Materiais Celulósicos

Uma das operações que mais enriquece o material têxtil nas operações de preparação é a mercerização. Esta operação consiste na aplicação de um banho alcalino, sendo usualmente o agente escolhido o hidróxido de sódio, altamente concentrado sobre o substrato, fio, tecido ou malha, sob tensão.

O objectivo principal deste trabalho é a compreensão da aplicação do tratamento CORONA (tratamento plasmático que resulta da indução do plasma por descarga eléctrica usando ar à temperatura e pressão atmosférica) antes da mercerização, nomeadamente as consequências ao nível das mudanças estruturais e a avaliação da sua eficiência como substituto do agente molhante enquanto promotor da penetração do banho de mercerização no material celulósico. Pretende-se alcançar pela introdução da tecnologia CORONA um incremento nas propriedades conferidas pela mercerização, em grau igual ou superior ao processo tradicional, de forma a tornar esta operação mais económica e ambientalmente menos agressiva. Na ausência de um ensaio que avalie de forma conclusiva o grau de mercerização de um tecido, efectuaram-se diversos testes, em diferentes tipos de substratos oriundos de vários estádios de processamento têxtil, de forma a comprovar por avaliação directa ou indirecta a eficácia da mercerização nos substratos. Na avaliação directa, porque a mercerização consiste na transformação de celulose I em celulose II, determinou-se o grau de mercerização pelo Número de Actividade de Bário, análise por raio-X e FTIR e o teste de benzopurpurina. As alterações que ocorrem na mercerização alteram algumas das propriedades dos substratos como: brilho, resistência mecânica, rendimento tintorial, estabilidade dimensional e toque. Avaliou-se assim de forma indirecta a eficácia da mercerização por avaliação destas propriedades. Para além destes ensaios efectuaram-se, em consequência dos resultados experimentais obtidos, a análise da variação do grau de branco e perda de peso como indicadores da eliminação de impurezas, bem como a dinâmica de absorção do banho de mercerização pelos substratos nas diversas condições estudadas. O novo método proposto mostrou ser, em condições adequadas de descarga, tão ou mais eficaz tanto ao nível do grau de mercerização obtido como na melhoria das propriedades associadas à mercerização quanto o método tradicional. A aplicação da descarga CORONA em substituição do agente molhante mostrou-se igualmente bastante eficaz na eliminação das impurezas apresentando um maior grau de branco e perda de peso após mercerização.

Abstract

Plasmatic Induction of cellulosic materials

Mercerization is the cellulose's pre-treatment that can achieve the highest increase in quality. This operation consists in the joint application of an alkaline bath, usually achieved with a high concentration of sodium hydroxide, and tension over yarn, knitted or woven fabric. The prime objective of this work is the comprehension of the application of CORONA treatment (electric discharge through air at normal atmospheric temperature and pressure) before mercerization, including the study of the changes on the fibre structure and evaluation of its efficiency as a substitute of wetting agent to improve the penetration of the mercerization bath on cellulosic materials. With CORONA technology it is intended to reach the same, or higher, level on the increment of properties conferred by traditional mercerization, making this operation more economic and environmentally less aggressive. Given the inexistence of a test to objectively evaluate the mercerization degree, several tests have been made on different substrates (raw, desized and bleached cotton) to verify, directly or indirectly, the mercerization efficiency.

In terms of direct evaluation, since mercerization consists on the transformation of cellulose I on cellulose II, the mercerization degree has been evaluated according to Barium Number Activity, X-ray and FTIR analysis and benzopurpurine test. The transformations that occur during mercerization change some textile properties namely: lustre, mechanical properties, ability to absorb dye, dimensional stability and smoothness. The efficiency of the mercerization process was indirectly confirmed by evaluation of those properties. In consequence of the results obtained, the analysis of the whiteness degree and weight loss as indicators of impurities elimination, as well as the bath absorption's dynamic on mercerization, were also evaluated.

The new proposed method for mercerization showed to be, in appropriated discharge conditions, so or more efficient both in terms of the degree of mercerization as in the improvement of mercerization associated properties, when compared with traditional method. When compared with the traditional process the application of CORONA discharge as wetting agent substitute also proves to be very effective on impurities removal presenting a higher whiteness degree and weight loss after mercerization.

Índice

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
LISTA DE ABREVIATURAS	XIX
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1 O ALGODÃO	2
1.1 ENQUADRAMENTO SÓCIO-ECONÓMICO	2
1.2 ORIGEM DO ALGODÃO	3
1.3 CONSTITUIÇÃO QUÍMICA	3
1.4 ESTRUTURA DO ALGODÃO.....	4
1.5 FASES DE PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE ALGODÃO	6
2 ESTRUTURA FÍSICA E QUÍMICA DA CELULOSE	6
2.1 DEFINIÇÃO DE CRISTAL	6
2.2 REDES DE BRAVAIS	7
2.3 ÍNDICES DE MILLER.....	9
2.4 NOTAÇÃO CRYSTALOGRAFICA DA CELULOSE	10
2.5 ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE	11
2.6 ESTRUTURA SUPRAMACROMOLECULAR	13
2.7 CARACTERIZAÇÃO DOS ALOMORFOS DA CELULOSE	15
2.8 ESTRUTURA MORFOLÓGICA	18
2.9 INTERACÇÃO DO HIDRÓXIDO DE SÓDIO COM A CELULOSE	19
3 A MERCERIZAÇÃO	21
3.1 INTRODUÇÃO	21
3.2 INFLUÊNCIA DOS VÁRIOS PARÂMETROS NO GRAU DE MERCERIZAÇÃO OBTIDO.....	24
3.2.1 <i>Concentração da solução alcalina</i>	24
3.2.2 <i>Forma de apresentação do material</i>	26
3.2.3 <i>Temperatura</i>	27
3.2.4 <i>Duração da impregnação</i>	28
3.2.5 <i>Tensão</i>	29
3.2.6 <i>Lavagem</i>	30
3.2.7 <i>Secagem após mercerização</i>	31

3.3	TIPOLOGIA DA MERCERIZAÇÃO DE ACORDO COM AS CONDIÇÕES DE PROCESSO	31
3.3.1	<i>Quantidade de água no substrato</i>	31
3.3.2	<i>Tensão aplicada</i>	32
3.3.3	<i>Concentração do alcali</i>	32
3.3.4	<i>Fase do processamento têxtil em que se procede à mercerização</i>	32
3.3.5	<i>Tipo de alcali usado</i>	33
4	O PLASMA	33
4.1	DEFINIÇÃO	33
4.2	FREQUÊNCIA DO PLASMA	34
4.3	TIPOS DE PLASMA	35
4.4	PRODUÇÃO DE PLASMA	37
4.5	A APLICAÇÃO DE PLASMA NA INDÚSTRIA TÊXTEL	37
4.6	DESCARGA PLASMÁTICA CORONA	41
4.6.1	<i>Fenómeno CORONA</i>	42
4.6.2	<i>A tecnologia CORONA usada</i>	43
CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL		44
1	MATERIAIS	44
2	TÉCNICAS	44
2.1	ABSORÇÃO DA GOTA	44
2.2	ÂNGULO DE CONTACTO	45
2.3	DETERMINAÇÃO DA CONTRACÇÃO DO TECIDO	45
2.4	DETERMINAÇÃO DO PH DE TECIDOS	46
2.5	NÚMERO DE ACTIVIDADE DE BÁRIO (NAB)	47
2.6	ESPECTROFOTOMETRIA DE REFLEXÃO	47
2.6.1	<i>Colorimetria</i>	47
2.6.2	<i>Tonalidade, Luminosidade e Saturação</i>	48
2.6.3	<i>Iluminante</i>	49
2.6.4	<i>Reflectância e Transmitância</i>	49
2.6.5	<i>Parâmetros de avaliação de cor (CIELAB)</i>	49
2.7	MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	50
2.8	SOLIDEZ DOS TINTOS À LAVAGEM	50
2.9	SOLIDEZ DOS TINTOS À FRICÇÃO	51
2.10	ESCALA DE CINZENTOS PARA A AVALIAÇÃO DA ALTERAÇÃO DE COR	51
2.11	ESCALA DE CINZENTOS PARA AVALIAÇÃO DO MANCHAMENTO	52
2.12	TESTE DA BENZOPURPURINA	52
2.13	BRILHO	53
2.14	RAIOS-X	54
2.14.1	<i>Lei de Bragg</i>	55

2.14.2	<i>Difratómetros</i>	56
2.14.3	<i>Índice de Cristalinidade</i>	56
2.15	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHOS POR TRANSFORMADAS DE FOURRIER (FTIR)	57
2.16	ANÁLISE CALORIMÉTRICA DIFERENCIAL (DSC).....	58
2.17	DINAMÓMETRO	60
2.17.1	<i>Resistência mecânica: força máxima e alongamento na força máxima</i>	60
3	EQUIPAMENTO	62
3.1	MÁQUINA CORONA	62
3.2	EQUIPAMENTO DE MERCERIZAÇÃO	63
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	66
4.1	AVALIAÇÃO DA ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO ALCALINA PELOS VÁRIOS SUBSTRATOS USANDO ÂNGULO DE CONTACTO	66
4.2	DETERMINAÇÃO DA CONTRACÇÃO DO TECIDO	67
4.3	AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO COLORÍSTICO COM CORANTE DIRECTO	68
4.3.1	<i>Controlo da qualidade do tingimento obtido</i>	69
4.4	AVALIAÇÃO DO GRAU DE PENETRAÇÃO DO CORANTE NAS FIBRAS	70
4.5	BRILHO	70
4.6	RELAÇÃO GEOMÉTRICA D/D DAS FIBRAS DO ALGODÃO.....	70
4.7	QUANTIDADE RELATIVA DE CEL. I E CEL. II POR RAIO-X	71
4.8	ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (I.CR.) POR RAIOS-X	72
4.9	ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (I.CR.) POR FTIR.....	72
4.10	ACESSIBILIDADE DA CELULOSE POR DSC	73
4.11	DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	73
4.12	TOQUE	74
4.13	AVALIAÇÃO DO GRAU DE BRANCO	75
4.14	VARIAÇÃO DE PESO.....	75
4.15	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DAS FIBRAS AO LONGO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO DO ALCALI	76
	CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	76
1	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE MERCERIZAÇÃO LABORATORIAL	76
1.1	DEFINIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO E DA TEMPERATURA DO PROCESSO	76
1.2	ESTUDO DO TEMPO DE ABSORÇÃO DO BANHO DE MERCERIZAÇÃO	76
1.2.1	<i>Efeito do agente molhante</i>	76
1.2.2	<i>Efeito da descarga CORONA</i>	80
1.3	AVALIAÇÃO DA ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO ALCALINA PELOS VÁRIOS SUBSTRATOS USANDO ÂNGULO DE CONTACTO	81
1.3.1	<i>Algodão cru</i>	81

1.3.2	<i>Algodão descolado</i>	83
1.3.3	<i>Algodão branqueado</i>	85
1.4	ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE TENSÃO	85
1.5	ACERTO DOS TEMPOS DE OPERAÇÃO	92
1.5.1	<i>Tempo de imersão</i>	92
1.5.2	<i>Tempo de repouso</i>	92
1.6	ACERTO DAS CONDIÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO E LAVAGEM	97
1.7	ACERTO DAS CONDIÇÕES CORONA A APLICAR EM CADA UM DOS SUBSTRATOS	98
2	VERIFICAÇÃO DA EFICÁCIA DO TRATAMENTO CORONA COMO PRÉ-TRATAMENTO À MERCERIZAÇÃO	102
2.1	NÚMERO DE ACTIVIDADE DE BÁRIO	102
2.1.1	<i>Algodão Cru</i>	102
2.1.2	<i>Algodão Descolado</i>	105
2.1.3	<i>Algodão Branqueado</i>	107
2.2	AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO COLORÍSTICO	109
2.2.1	<i>Algodão cru</i>	109
2.2.2	<i>Algodão descolado</i>	111
2.2.3	<i>Algodão branqueado</i>	112
2.3	CONTROLO DA QUALIDADE DO TINGIMENTO OBTIDO	113
2.3.1	<i>Solidez dos tintos à lavagem</i>	114
2.3.2	<i>Solidez dos tintos à fricção</i>	115
2.4	TESTE DA BENZOPURPURINA	115
2.4.1	<i>Algodão cru</i>	115
2.4.2	<i>Algodão descolado</i>	116
2.4.3	<i>Algodão branqueado</i>	116
2.5	AVALIAÇÃO DO GRAU DE PENETRAÇÃO DO CORANTE NAS FIBRAS	116
2.5.1	<i>Algodão Cru</i>	117
2.5.2	<i>Algodão Descolado</i>	119
2.5.3	<i>Algodão Branqueado</i>	121
2.6	RELAÇÃO GEOMÉTRICA D/D DAS FIBRAS DO ALGODÃO.....	122
2.6.1	<i>Imagens obtidas no microscópio electrónico</i>	122
2.6.1.1	<i>Algodão Cru</i>	123
2.6.1.2	<i>Algodão Descolado</i>	124
2.6.1.3	<i>Algodão Branqueado</i>	125
2.6.2	<i>Determinação do número de classes</i>	126
2.6.3	<i>Algodão Cru</i>	127
2.6.4	<i>Algodão Descolado</i>	130
2.6.5	<i>Algodão Branqueado</i>	133
2.7	BRILHO	135
2.8	QUANTIDADE RELATIVA DE CEL. I E CEL. II POR RAIOS-X.....	135

2.8.1	<i>Determinação das quantidades relativas de celulose I e de celulose II</i>	140
2.8.1.1	Algodão cru.....	140
2.8.1.2	Algodão descolado	141
2.8.1.3	Algodão branqueado	142
2.8.2	<i>Relação entre as quantidades de Celulose I e II e o Número de Actividade de Bário</i>	142
2.9	ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (I.Cr.)	143
2.9.1	<i>Determinação do I.Cr. por Raio-X</i>	143
2.9.2	<i>Determinação do I.Cr. por FTIR</i>	144
2.10	ACESSIBILIDADE DA CELULOSE POR DSC	146
2.11	DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	148
2.11.1	<i>Algodão Cru</i>	148
2.11.2	<i>Algodão Descolado</i>	150
2.11.3	<i>Algodão Branqueado</i>	152
2.12	AVALIAÇÃO DO TOQUE	153
2.12.1	<i>Algodão cru</i>	154
2.12.2	<i>Algodão descolado</i>	155
2.12.3	<i>Algodão branqueado</i>	155
2.13	ALTERAÇÃO SOFRIDA PELAS AMOSTRAS DURANTE O PROCESSO DE TINGIMENTO	156
2.13.1	<i>Alteração do grau de branco</i>	156
2.13.1.1	Algodão cru.....	156
2.13.1.2	Algodão descolado	157
2.13.1.3	Algodão branqueado	158
2.13.2	<i>Determinação da perda de peso</i>	159
2.13.2.1	Algodão cru.....	159
2.13.2.2	Algodão descolado	160
2.13.2.3	Algodão branqueado	161
2.14	ALTERAÇÃO DO GRAU DE BRANCO COM A MERCERIZAÇÃO.....	161
2.14.1	<i>Algodão cru</i>	162
2.14.2	<i>Algodão descolado</i>	163
2.14.3	<i>Algodão branqueado</i>	163
2.15	PERDA DE PESO APÓS A MERCERIZAÇÃO	164
2.15.1	<i>Algodão cru</i>	165
2.15.2	<i>Algodão descolado</i>	165
2.15.3	<i>Algodão branqueado</i>	166
2.16	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DAS FIBRAS AO LONGO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO DO ALCALI	166
2.16.1	<i>Algodão cru</i>	167
2.16.2	<i>Algodão descolado</i>	170
2.16.3	<i>Algodão branqueado</i>	173
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS		176
1	CONCLUSÕES	176

2	TRABALHOS FUTUROS	180
	BIBLIOGRAFIA	181

Índice de Figuras

<i>Figura 1 – Flor do algodoeiro</i>	3
<i>Figura 2 – Esquema representativo das várias camadas da fibra de algodão.</i>	4
<i>Figura 3 – Representação esquemática das zonas amorfas e cristalinas de uma fibra têxtil</i>	6
<i>Figura 4 – Representação esquemática de um cristal</i>	7
<i>Figura 5 – Redes de Bravais.</i>	8
<i>Figura 6 – Representação dos seis planos principais de um cristal.</i>	9
<i>Figura 7 – Estrutura monoclinico P</i>	10
<i>Figura 8 – Estrutura molecular da celulose</i>	11
<i>Figura 9 – Pontes de hidrogénio intra- e inter-moleculares</i>	12
<i>Figura 10 – Esquema representativo das pontes de hidrogénio na celulose</i>	13
<i>Figura 11 – Unidade celular da celulose I segundo Meyer-Misch.</i>	14
<i>Figura 12 – Distância entre planos para a celulose I e II segundo Krässig.</i>	17
<i>Figura 13 – Representação esquemática das cadeias moleculares durante a mercerização.</i>	21
<i>Figura 14 – Variação do encolhimento de diversas fibras com a concentração da solução de hidróxido de sódio.</i>	25
<i>Figura 15 – Variação do perfil ao longo da mercerização.</i>	26
<i>Figura 16 – Variação do encolhimento de diferentes tecidos de algodão com a concentração da solução de hidróxido de sódio.</i>	27
<i>Figura 17 – Graus de mercerização para diversas combinações de temperatura e concentração da solução de hidróxido de sódio.</i>	28
<i>Figura 18 – Representação esquemática dos quatro estados da matéria.</i>	33
<i>Figura 19 – Representação esquemática da ionização total do gás de hidrogénio.</i>	34
<i>Figura 20 – Fotografia de um relâmpago</i>	35
<i>Figura 21 – Distribuição dos vários tipos de plasma no gráfico temperatura versus densidade de plasma.</i>	36
<i>Figura 22 – Esquema exemplificativo da descarga CORONA</i>	42
<i>Figura 23 – Representação da contração antes e após mercerização</i>	46
<i>Figura 24 – Representação da tridimensionalidade da cor</i>	48
<i>Figura 25 – Fenómeno da absorção da luz</i>	49
<i>Figura 26 – Fenómeno da reflexão da luz</i>	49
<i>Figura 27 – Fotografia da escala de cinzentos para avaliação da alteração da cor</i>	51
<i>Figura 28 – Fotografia da escala de cinzentos para avaliação do manchamento</i>	52
<i>Figura 29 – Reflectância especular</i>	53
<i>Figura 30 – Reflectância difusa</i>	53
<i>Figura 31 – Reflectância especular e difusa</i>	53
<i>Figura 32 – Representação da difracção dos raios-x.</i>	55
<i>Figura 33 – Representação esquemática de um gráfico tipo de DSC de um polímero</i>	59
<i>Figura 34 – Fotografia do dinamómetro da Hounsfield</i>	60

<i>Figura 35 – Gráfico tipo de resistência à tracção de tecidos de algodão.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 36 – Máquina de descarga CORONA laboratorial.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 37 – Pormenor da máquina de descarga CORONA: rolos de tensionamento da amostra</i>	<i>62</i>
<i>Figura 38 – Pormenor da máquina de descarga CORONA: zona de passagem do tecido pela descarga. 63</i>	
<i>Figura 39 – Fotografia da descarga CORONA</i>	<i>63</i>
<i>Figura 40 – Fotografia do quadro de picos com controlo de tensão.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 41 – Fotografia do quadro de picos sem controlo de tensão</i>	<i>65</i>
<i>Figura 42 – Representação da marcação das amostras</i>	<i>65</i>
<i>Figura 43 – Fotografia do aparelho de medição do ângulo de contacto.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 44 – Fotografia da máquina de banho-longo Ibelus IL-720</i>	<i>69</i>
<i>Figura 45 – Fotografia da câmara de luz utilizada</i>	<i>70</i>
<i>Figura 46 – Representação da medição de d/D.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 47 – Gráfico do tempo de absorção de uma gota de água ou de hidróxido de sódio pelos diversos substratos</i>	<i>77</i>
<i>Figura 48 – Gráfico dos tempos de absorção do banho de mercerização.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 49 – Gráfico da variação do tempo de absorção da solução de NaOH com a dosagem da descarga CORONA</i>	<i>80</i>
<i>Figura 50 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio com o algodão cru sem mercerizar</i>	<i>82</i>
<i>Figura 51 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio e agente molhante com o algodão cru sem mercerizar.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 52 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio com o algodão cru após descarga CORONA de 5016W.min/m²</i>	<i>82</i>
<i>Figura 53 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio com o algodão descolado sem mercerizar</i>	<i>83</i>
<i>Figura 54 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio e agente molhante com o algodão descolado sem mercerizar</i>	<i>84</i>
<i>Figura 55 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio com o algodão descolado após descarga CORONA de 9089W.min/m².....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 56 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio com o algodão descolado sem mercerizar</i>	<i>85</i>
<i>Figura 57 – Gráfico de valores de NAB dos vários substratos para diferentes tempos de repouso</i>	<i>93</i>
<i>Figura 58 – Gráfico dos valores de NAB para o algodão cru</i>	<i>103</i>
<i>Figura 59 – Gráfico dos valores de NAB para o algodão descolado.....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 60 – Gráfico dos valores de NAB para o algodão branqueado</i>	<i>107</i>
<i>Figura 61 – Gráfico dos valores de K/S para o algodão cru.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 62 – Gráfico dos valores de K/S para o algodão descolado.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 63 – Gráfico dos valores de K/S para o algodão branqueado</i>	<i>112</i>
<i>Figura 64 – Imagens do microscópio óptico do algodão cru.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 65 – Imagens do microscópio óptico do algodão descolado</i>	<i>120</i>

<i>Figura 66 – Imagens do microscópio óptico do algodão branqueado.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 67 – Imagem do microscópio electrónico do algodão cru sem mercerizar.....</i>	<i>123</i>
<i>Figura 68 – Imagem do microscópio electrónico do algodão cru mercerizado com agente molhante....</i>	<i>123</i>
<i>Figura 69 – Imagem do microscópio electrónico do algodão cru mercerizado com descarga CORONA de 5016 W.min/m²</i>	<i>123</i>
<i>Figura 70 – Imagem do microscópio electrónico do algodão descolado sem mercerizar</i>	<i>124</i>
<i>Figura 71 – Imagem do microscópio electrónico do algodão descolado mercerizado com agente molhante.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 72 – Imagem do microscópio electrónico do algodão descolado mercerizado com descarga CORONA de 9089 W.min/m².....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 73 – Imagem do microscópio electrónico do algodão branqueado sem mercerizar.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 74 – Imagem do microscópio electrónico do algodão branqueado mercerizado com agente molhante.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 75 – Imagem do microscópio electrónico do algodão branqueado mercerizado com descarga CORONA de 1656 W.min/m².....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 76 – Gráfico da distribuição dos valores de d/D para o algodão cru mercerizado usando CORONA.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 77 – Gráfico comparativo da distribuição dos valores de d/D para o algodão cru.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 78 – Gráfico da distribuição dos valores de d/D para o algodão descolado mercerizado usando CORONA.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 79 – Gráfico comparativo da distribuição dos valores de d/D para o algodão descolado</i>	<i>132</i>
<i>Figura 80 – Gráfico comparativo da distribuição dos valores de d/D para o algodão branqueado.....</i>	<i>134</i>
<i>Figura 81 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão cru sem mercerizar</i>	<i>135</i>
<i>Figura 82 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão mercerizado com agente molhante</i>	<i>136</i>
<i>Figura 83 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão cru mercerizado após descarga CORONA de 5016W.min/m²</i>	<i>136</i>
<i>Figura 84 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão descolado sem mercerizar.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 85 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão descolado mercerizado com agente molhante.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 86 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão descolado mercerizado após descarga CORONA de 9089W.min/m²</i>	<i>138</i>
<i>Figura 87 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão branqueado sem mercerizar.....</i>	<i>138</i>
<i>Figura 88 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão branqueado mercerizado com agente molhante.....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 89 – Espectro de desconvolução de raio-X para o algodão branqueado mercerizado após descarga CORONA de 1656W.min/m²</i>	<i>139</i>
<i>Figura 90 – Gráfico das quantidades relativas de cel. I e cel. II para o algodão cru mercerizado com agente molhante</i>	<i>140</i>
<i>Figura 91 – Gráfico das quantidades relativas de cel. I e cel. II para o algodão cru mercerizado após descarga CORONA de 5016W.min/m²</i>	<i>140</i>

<i>Figura 92 – Gráfico das quantidades relativas de cel. I e cel. II para o algodão descolado mercerizado com agente molhante.....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 93 – Gráfico das quantidades relativas de cel. I e cel. II para o algodão descolado mercerizado após descarga CORONA de 9089W.min/m².....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 94 – Gráfico das quantidades relativas de Cel. I e Cel. II para o algodão branqueado mercerizado com agente molhante.....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 95 – Gráfico das quantidades relativas de Cel. I e Cel. II para o algodão branqueado mercerizado após descarga CORONA de 1656W.min/m².....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 96 – Gráfico da relação entre quantidade de Cel.I e Cel.II e o NAB.....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 97 – Gráfico do Índice de Cristalinidade segundo Segal.....</i>	<i>144</i>
<i>Figura 98 – Gráfico do índice de cristalinidade (FTIR) para o algodão cru</i>	<i>145</i>
<i>Figura 99 – Gráfico do índice de cristalinidade (FTIR) para o algodão descolado.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 100 – Gráfico do índice de cristalinidade (FTIR) para o algodão branqueado</i>	<i>146</i>
<i>Figura 101 – Valores da energia calorífica para o algodão cru</i>	<i>147</i>
<i>Figura 102 – Valores da energia calorífica para o algodão descolado.....</i>	<i>147</i>
<i>Figura 103 – Valores da energia calorífica para o algodão branqueado</i>	<i>147</i>
<i>Figura 104 – Gráfico da variação da força máxima para o algodão cru.....</i>	<i>149</i>
<i>Figura 105 – Gráfico da variação do alongamento para o algodão cru.....</i>	<i>149</i>
<i>Figura 106 – Gráfico da variação da força máxima para o algodão descolado</i>	<i>151</i>
<i>Figura 107 – Gráfico da variação do alongamento para o algodão descolado</i>	<i>151</i>
<i>Figura 108 – Gráfico da variação da força máxima para o algodão branqueado.....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 109 – Gráfico da variação do alongamento para o algodão branqueado.....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 110 – Gráfico de valores do grau de branco para o algodão cru.....</i>	<i>157</i>
<i>Figura 111 – Gráfico de valores do grau de branco para o algodão descolado</i>	<i>158</i>
<i>Figura 112 – Gráfico de valores do grau de branco para o algodão branqueado</i>	<i>159</i>
<i>Figura 113 – Gráfico de valores de perda de peso para o algodão cru</i>	<i>159</i>
<i>Figura 114 – Gráfico de valores de perda de peso para o algodão descolado.....</i>	<i>160</i>
<i>Figura 115 – Gráfico de valores de perda de peso para o algodão branqueado</i>	<i>161</i>
<i>Figura 116 – Gráfico do grau de branco para o algodão cru</i>	<i>162</i>
<i>Figura 117 – Gráfico do grau de branco para o algodão descolado.....</i>	<i>163</i>
<i>Figura 118 – Gráfico do grau de branco para o algodão branqueado</i>	<i>163</i>
<i>Figura 119 – Gráfico da perda de peso após a mercerização para o algodão cru</i>	<i>165</i>
<i>Figura 120 – Gráfico da perda de peso após a mercerização para o algodão descolado.....</i>	<i>165</i>
<i>Figura 121 – Gráfico da perda de peso após a mercerização para o algodão branqueado.....</i>	<i>166</i>
<i>Figura 122 – Gráfico da variação da contracção, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com agente molhante para o algodão cru.....</i>	<i>168</i>
<i>Figura 123 – Gráfico da variação da contracção, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com tratamento CORONA para o algodão cru.....</i>	<i>168</i>
<i>Figura 124 – Gráfico comparativo da contracção à teia com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão cru</i>	<i>169</i>

Figura 125 – Gráfico comparativo da contracção à trama com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão cru 169

Figura 126 – Gráfico da variação da contracção, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com agente molhante para o algodão descolado 171

Figura 127 – Gráfico da variação da contracção, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com tratamento CORONA para o algodão descolado 171

Figura 128 – Gráfico comparativo da contracção à teia com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão descolado..... 172

Figura 129 – Gráfico comparativo da contracção à trama com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão descolado..... 172

Figura 130 – Gráfico da variação da contracção, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com agente molhante para o algodão branqueado..... 174

Figura 131 – Gráfico da variação da contracção, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com tratamento CORONA para o algodão branqueado..... 174

Figura 132 – Gráfico comparativo da contracção à teia com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão branqueado 175

Figura 133 – Gráfico comparativo da contracção à trama com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão branqueado 175

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 – Dimensões dos eixos dos diversos tipos de celulose.....</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 2 – Características da celulose I e da celulose II.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3 – Relação entre a concentração da solução de NaOH e os elementos químicos existentes em solução em maior concentração.....</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 4 – Dados estatísticos do ensaio de absorção da água e do hidróxido de sódio.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 5 – Dados estatísticos dos tempos de absorção do banho de mercerização</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 6 – Valores de ângulo de contacto para o algodão cru.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 7 – Valores de ângulo de contacto para o algodão descolado.....</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 8 – Valores médios da contracção dos substratos, sem tensão, com e sem molhante.....</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 9 – Dados estatísticos dos ensaios de contracção sem tensão para o algodão cru.....</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 10 – Dados estatísticos dos ensaios de contracção sem tensão para o algodão descolado.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 11 – Dados estatísticos dos ensaios de contracção sem tensão para o algodão branqueado.....</i>	<i>88</i>
<i>Tabela 12 – Contracção dos substratos, sob tensão na mercerização, com e sem molhante.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabela 13 – Dados estatísticos dos ensaios de contracção com tensão para o algodão cru</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 14 – Dados estatísticos dos ensaios de contracção com tensão para o algodão descolado.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 15 – Valores de NAB para vários tempos de repouso</i>	<i>93</i>
<i>Tabela 16 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB do algodão cru mercerizado com diferentes tempos de repouso</i>	<i>94</i>
<i>Tabela 17 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB do algodão descolado mercerizado com diferentes tempos de repouso.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 18 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB do algodão branqueado mercerizado com diferentes tempos de repouso.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 19 – Valores de pH dos substratos após lavagens</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 20 – Condições CORONA aplicadas a cada um dos substratos e respectivos valores de absorção de NaOH.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 21 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação dos tempos de absorção da solução de NaOH pelas amostras em cru coronadas.....</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 22 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação dos tempos de absorção da solução de NaOH pelas amostras descoladas coronadas</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 23 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação dos tempos de absorção da solução de NaOH pelas amostras branqueadas coronadas.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabela 24 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB para o algodão cru.....</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 25 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB para o algodão descolado</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 26 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB para o algodão branqueado.....</i>	<i>108</i>
<i>Tabela 27 – Valores de K/S para o algodão cru</i>	<i>109</i>
<i>Tabela 28 – Valores CIELAB para o algodão cru</i>	<i>110</i>
<i>Tabela 29 – Valores de K/S para o algodão descolado.....</i>	<i>111</i>
<i>Tabela 30 – Valores CIELAB para o algodão descolado.....</i>	<i>111</i>

<i>Tabela 31 – Valores de K/S para o algodão branqueado</i>	<i>112</i>
<i>Tabela 32 – Valores CIELAB para o algodão branqueado</i>	<i>113</i>
<i>Tabela 33 – Valores da alteração de cor e manchamento</i>	<i>114</i>
<i>Tabela 34 – Valores de K/S para o algodão cru</i>	<i>115</i>
<i>Tabela 35 – Valores de K/S para o algodão descolado.....</i>	<i>116</i>
<i>Tabela 36 – Valores de K/S para o algodão branqueado</i>	<i>116</i>
<i>Tabela 37 – Divisão em classes dos valores de d/D.....</i>	<i>126</i>
<i>Tabela 38 – Dados estatísticos dos valores de d/D para o algodão cru</i>	<i>127</i>
<i>Tabela 39 – Distribuição dos valores de d/D para o algodão cru</i>	<i>128</i>
<i>Tabela 40 – Dados estatísticos dos valores de d/D para o algodão descolado.....</i>	<i>130</i>
<i>Tabela 41 – Distribuição dos valores de d/D para o algodão descolado.....</i>	<i>131</i>
<i>Tabela 42 – Dados estatísticos dos valores de d/D para o algodão branqueado</i>	<i>133</i>
<i>Tabela 43 – Distribuição dos valores de d/D para o algodão branqueado</i>	<i>134</i>
<i>Tabela 44 – Dados estatísticos dos valores de resistência mecânica para o algodão cru.....</i>	<i>149</i>
<i>Tabela 45 – Dados estatísticos dos valores de resistência mecânica para o algodão descolado</i>	<i>151</i>
<i>Tabela 46 – Dados estatísticos dos valores de resistência mecânica para o algodão branqueado.....</i>	<i>153</i>
<i>Tabela 47 – Avaliação do toque do algodão cru.....</i>	<i>154</i>
<i>Tabela 48 – Avaliação do toque do algodão descolado</i>	<i>155</i>
<i>Tabela 49 – Avaliação do toque do algodão branqueado.....</i>	<i>155</i>
<i>Tabela 50 – Valores da contracção à teia e à trama ao longo do processo de mercerização para o algodão cru</i>	<i>167</i>
<i>Tabela 51 – Valores da contracção à teia e à trama ao longo do processo de mercerização para o algodão descolado.....</i>	<i>170</i>
<i>Tabela 52 – Valores da contracção à teia e à trama ao longo do processo de mercerização para o algodão branqueado.....</i>	<i>173</i>

Lista de Abreviaturas

ac – corrente alternada

Cel.I – celulose I

Cel.II – celulose II

CIE – Commission Internationale de l'Éclairage

DBD – descarga de barreira dielétrica (Dielectric Barrier Discharge)

dc – corrente contínua

DSC – análise calorimétrica diferencial (Differential Scanning Calorimetry)

FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (Fourier Transformation Infrared Spectroscopy)

GBi – grau de branco inicial

GBf – grau de branco final

I.Cr. – Índice de Cristalinidade

ISO – International Standards Organization

NAB – Número de Actividade de Bário (Barium Number Activity)

Na-cel – Na-celulose ou alcali-celulose

OAUGDP – descarga *glow discharge* a uma atmosfera (One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma)

RF – radiofrequência

SEM – microscópio electrónico de varrimento (Scanning Electron Microscope)

Capítulo 1 – Introdução

Um dos tratamentos prévios mais importantes, em termos de valorização do material têxtil, é a mercerização. Este processo consiste no tratamento do material, sob tensão, com uma solução de hidróxido de sódio altamente concentrada. Neste processo tradicionalmente usa-se um molhante sem a presença do qual a mercerização não ocorre por deficiência da penetração do banho alcalino no material, pouco hidrófilo.

O objectivo principal deste trabalho é a compreensão da aplicação do tratamento CORONA (tratamento plasmático que resulta da indução do plasma por descarga eléctrica usando o ar à temperatura e pressão atmosférica), antes do tratamento alcalino da amostra com hidróxido de sódio, nomeadamente as consequências ao nível das mudanças estruturais e da substituição do agente molhante como promotor da penetração do banho de mercerização no material celulósico. Assim pode-se conseguir que este tratamento se torne mais económico e ambientalmente menos agressivo. Pretende-se alcançar pela introdução da tecnologia CORONA um incremento nas propriedades conferidas pela mercerização em grau igual ou superior ao processo tradicional.

Enquadra-se neste objectivo a avaliação do grau de mercerização atingido com este novo processo e a verificação dos efeitos da mercerização que são efectivamente atingidos ou superados: aumento do brilho, resistência mecânica, tingibilidade, poder absorvente, bom toque e estabilidade dimensional.

As alterações estruturais e morfológicas associadas à mercerização, nomeadamente circularização da secção transversal das fibras, alteração da cristalinidade, desconvolução, encolhimento, serão avaliadas e comparadas com os obtidos pelo processo tradicional, que usa agente molhante, recorrendo para isso a diversas técnicas laboratoriais.

Pretende-se provar que é possível mercerizar de uma forma mais ecológica, não recorrendo a produtos químicos auxiliares, facilitando desta forma a recuperação das soluções de hidróxido de sódio, sem ter de abdicar de nenhuma das propriedades que se obtêm com o método tradicional. À mais valia associada à diminuição do impacto ecológico podem-se associar ainda vantagens económicas com o uso de uma tecnologia que mais tarde ou mais cedo se tornará fulcral na indústria têxtil.

A mercerização é aplicada a alguns materiais têxteis celulósicos como o algodão, o linho e o rami. Contudo, é no algodão que mais se efectua este tratamento. Neste estudo

estudar-se-á os efeitos da mercerização nas diversas condições sobre tecidos de algodão. A escolha prende-se, por um lado, pelo facto de ser a fibra à qual é mais aplicada a mercerização, e por outro, por ser a fibra celulósica onde a celulose se encontra na sua forma mais pura e em maior quantidade.

Todos os ensaios foram estatisticamente analisados de acordo com a natureza do ensaio em causa, para verificação da constância de resultados ao longo da amostra. Esta verificação torna-se essencial neste estudo visto tratarem-se de tecidos compostos por fibras naturais, o algodão, que tem como característica resultante do seu processo natural de formação, a variação de composição ao longo da matéria. Com os tratamentos de preparação consegue-se a eliminação de substâncias como pectinas, gorduras, cascas, etc., que uniformiza o substrato celulósico e o torna mais puro e mais próximo da celulose pura. Assim, quanto mais tratado estiver o substrato menor será a variabilidade de propriedades ao longo do tecido.

1 O algodão

1.1 Enquadramento sócio-económico

O algodão é a fibra natural mais importante do ponto de vista comercial, movimentando mundialmente cerca de 350 milhões de euros por ano (OIKOS, 2005). Apesar de no século XVII ainda ser pouco conhecido na Europa, no século XIX ocupa já um lugar de destaque na economia europeia, sendo a sua produção superior à das fibras tradicionais na época (lã, linho e seda) (RIBEIRO, 1965). Os principais países produtores de algodão são a China, Estados Unidos da América, Índia e Paquistão (OIKOS, 2005). Actualmente as exportações mundiais de algodão são dominadas pelos Estados Unidos da América que exportam cerca de 1.8 milhões de toneladas correspondentes a 30% do comércio mundial (CCE, 2003).

As suas características únicas tornaram-na rapidamente numa fibra muito procurada. As fibras de algodão apresentam boa capacidade de absorção da humidade, boa resistência à tracção a seco e em molhado, boa resistência à abrasão, podendo os materiais produzidos ser lavados a altas temperaturas, apresentando um bom toque e bom cair (LOWE, 1890). Estas propriedades tornam os seus tecidos frescos, confortáveis, resistentes e de fácil cuidado doméstico. Os tecidos e malhas feitos de algodão são muito diferenciados entre si, pois embora compostos da mesma fibra, podem apresentar

aspectos e características de toque e conforto bastantes diferentes, resultado das diferentes estruturas do material construído.

Os diversos tipos de ramas de algodão, com proveniências geograficamente muito diversas, têm propriedades de finura, comprimento, limpeza, resistência mecânica e maturidade por vezes muito diferentes e trazendo múltiplos problemas nas misturas e na concepção dos tratamentos de preparação que exigem. Um tecido de algodão tanto é usado para produzir t-shirts, como vestidos de alta-costura, chapéus-de-sol, roupa de cama ou cortinas. As suas características diversas aliadas à facilidade de aplicação de acabamentos às fibras originam uma infinidade de aplicações dos tecidos de algodão.

1.2 Origem do Algodão

As fibras de algodão usadas na indústria têxtil são pêlos que crescem na superfície das sementes de plantas oriundas do género *Gossypium* da família das Malváceas (Figura 1) (HAMBY, 1965).



Figura 1 – Flor do algodoeiro

As fontes de celulose na natureza são várias, sendo que na maior parte das vezes a celulose não se apresenta na sua forma pura, mas sim associada a outras substâncias como as hemiceluloses, lenhinas, etc. As fibras do algodão são uma importante fonte natural de celulose e a mais próxima da celulose pura.

1.3 Constituição química

As fibras do algodão são constituídas globalmente por cerca de 80-90% de celulose, 6-8% de água, 0.5-1% de ceras e gorduras, 0-1.5% de proteínas, 4-6% de hemicelulose e pectinas e 1-1.8% de cinzas, sendo que estas percentagens variam entre as várias camadas consideradas numa fibra (KLEMM e SCHUMAUDER, 2003).

1.4 Estrutura do algodão

Um corte transversal da fibra (Figura 2) mostra as várias partes constituintes da fibra do algodão:

Cutícula externa – C

Parede Primária – P

Parede Secundária – S1 e S2

Parte interna do “Lumen” ou cavidade central – L

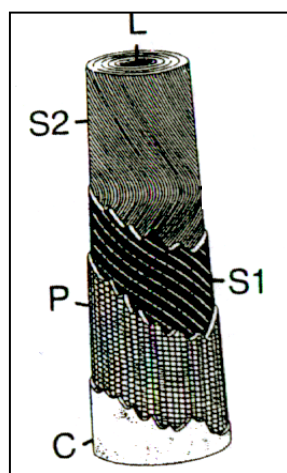


Figura 2 – Esquema representativo das várias camadas da fibra de algodão.

Fonte: (KLEMM *et al.*, 1998b)

A cutícula externa é constituída por ceras, gorduras, pectinas e material proteico e tem uma espessura inferior a $0.25\mu\text{m}$. A parede primária tem menos de $0.5\mu\text{m}$ de espessura estando as fibrilas posicionadas transversalmente. É esta transversalidade que impede o inchamento da camada interior da parede secundária. É nesta camada que se encontra a maior parte dos constituintes não-celulósicos do algodão. As substâncias não-celulósicas constituintes da parede primária são ceras, proteínas, pectina, sais minerais e metais e uma parte do material azotado. Das substâncias não-celulósicas a pectina é das mais representativas constituindo na fibra madura cerca de 0.6 a 1.2%. A quantidade de ceras existente no algodão ronda os 0.4 a 1% sendo um dos mais importantes constituintes do algodão. A sua presença impede a penetração da água, fornece a lubrificação necessária às fibras para que estas não se colem umas às outras e diminui a fricção entre elas. A maioria das ceras encontra-se na primeira camada (HAMBY, 1965). As cinzas resultantes da combustão do algodão têm na sua composição

essencialmente magnésio, cálcio, ou carbonatos de potássio, fosfatos, sulfatos, cloretos, com os carbonatos a predominar. O teor em cinzas é determinado após combustão das fibras a $575^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$ durante três horas ou até que todo o carbono seja eliminado. Esta medição dá-nos a indicação dos sais minerais e matéria inorgânica existentes na fibra (HAN e ROWELL, 1997). Os sais minerais e metais são praticamente eliminadas na sua totalidade pelas operações de desmineralização, fervura e branqueio (HAMBY, 1965). O conteúdo em cinzas das fibras de algodão é cerca de 1 a 1.8%. A parede primária contém pelo menos 50% da celulose total da fibra e as fibrilas têm cerca de 10nm de diâmetro (HAN e ROWELL, 1997).

A parede secundária é composta quase totalmente por celulose e é formada por duas camadas: S1 e S2 representadas na Figura 2. Na camada S1, com cerca de 100nm, as fibrilas estão alinhadas paralelamente umas às outras, bastante compactadas numa hélice horizontal, sendo a sua direcção oposta nas várias camadas seguintes. A camada S1 impede o inchamento da camada S2. No algodão, a camada S2 é composta por uma série de anéis concêntricos que correspondem à sua idade. A maturidade e a resistência da fibra dependem da natureza da parede secundária, correspondendo esta a cerca de 95% do peso total da fibra (HAMBY, 1965) (NEVELL e ZERONIAN, 1985, KLEMM *et al.*, 1998a).

O lúmen refere-se à cavidade central da fibra que é não-celulósica. Muitas vezes esta cavidade está parcial ou completamente cheia de um depósito de matéria azotada que se pensa serem resíduos secos do protoplasma. Contém ainda pigmento, sais minerais, ácidos orgânicos, etc. (HAMBY, 1965) (NEVELL e ZERONIAN, 1985, KLEMM *et al.*, 1998a).

As moléculas do algodão não são tão orientadas no sentido longitudinal das fibras como por exemplo as do linho, também ele constituído por celulose. Este facto justifica, por exemplo, o facto do linho ter maior resistência mecânica do que o algodão. Contudo, como algumas das moléculas do algodão estão alinhadas na direcção do eixo da fibra, este facto concede-lhe maior elasticidade que ao linho (TAYLOR, 1990).

A capacidade do algodão em reter água prende-se com a quantidade elevada de zonas amorfas nele existentes. A maior parte das fibras são constituídas por zonas cristalinas e por zonas amorfas: as partes cristalinas correspondem a zonas de elevada ordenação e as partes amorfas a zonas de desordenação molecular. A água tem apetência para as zonas amorfas onde as moléculas estão mais afastadas permitindo a sua passagem (TAYLOR, 1990). Na Figura 3 representam-se esquematicamente as zonas cristalinas e zonas

amorfas numa fibra têxtil. As zonas denominadas **A** correspondem a zonas amorfas e as zonas **B** a zonas cristalinas.

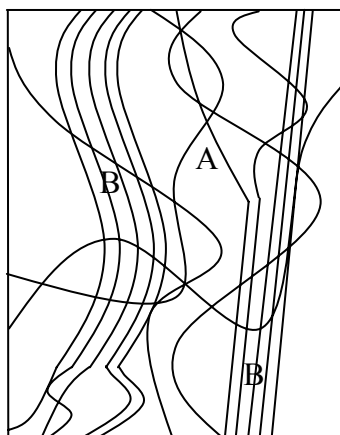


Figura 3 – Representação esquemática das zonas amorfas e cristalinas de uma fibra têxtil

1.5 Fases de preparação de um material de algodão

O algodão cru, matéria-prima de fios, tecidos ou malhas, deve sofrer uma série de tratamentos até se encontrar apto a prosseguir na cadeia de processamento têxtil que dará origem aos diversos artigos têxteis. A descolagem é uma operação delineada para remover os produtos encolantes adicionados aos fios de teia dos tecidos. A fervura alcalina consiste num tratamento do tecido com soda cáustica para eliminação das ceras e gorduras, por saponificação das mesmas, e eliminação de pectinas e outras matérias não-celulósicas. O branqueio é uma operação realizada a temperatura variável usando um agente oxidante que interage com as fibras, eliminando a cor natural do algodão. Nesta fase do processo a fibra de algodão é cerca de 99% celulose. Por último, temos a operação de mercerização, objecto deste estudo, que consiste na aplicação, sob tensão, de uma solução de soda cáustica, altamente concentrada (HEGDE *et al.*, 2004).

2 Estrutura física e química da celulose

2.1 Definição de cristal

A estrutura da celulose é essencialmente cristalina. As estruturas cristalinas são formadas por uma série de células unitárias, como se pode ver representado na Figura 4. A estrutura cristalina existe como resultado das forças atractivas que existem entre cada uma das células unitárias. Designa-se por célula unitária a menor estrutura química que

apresenta as mesmas características (composição, propriedades químicas, físicas e ópticas) que o composto na sua totalidade. As várias células unitárias dispõem-se no espaço formando um retículo tridimensional em que todas as células unitárias têm a mesma vizinhança. O retículo é tridimensional e por isso é definido no espaço por três direcções com as respectivas distâncias que localizam cada um dos retículos em relação à estrutura na totalidade e em relação ao seu posicionamento espacial relativo às restantes células unitárias (ARCHELA, 2005) (SNYDER, 1999) (SILVA, 2005).

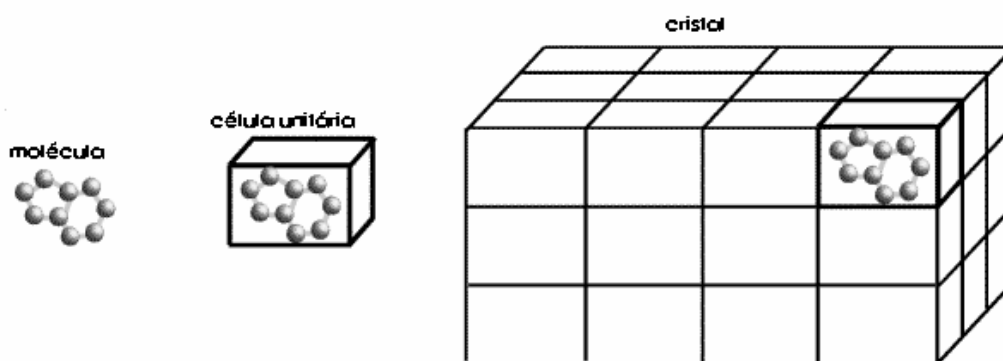


Figura 4 – Representação esquemática de um cristal.

Fonte: (SILVA, 2005)

2.2 Redes de Bravais

As estruturas cristalinas podem ser mais facilmente entendidas se imaginarmos a sua estrutura tridimensional como um retículo de pontos estruturais em que cada um desses pontos represente grupos de átomos. A esses pontos chamam-se pontos reticulares. A forma de re-arranjo destes pontos no espaço reticular tridimensional pode surgir de várias formas por simetria umas das outras. Bravais demonstrou que, para que cada uma das células unitárias tivesse exactamente a mesma vizinhança, geometricamente só existem sete sistemas cristalinos. Os sete sistemas cristalinos que resultam de operações de simetria rígidas (rotações, reflexões e inversões), que definem o cristal no espaço são de acordo com Bravais: triclínico, cúbico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal e hexagonal. Se para além das operações de simetria rígidas, que definem os grupos pontuais, considerarmos também as operações admissíveis num grupo espacial (translações, operações que deixam um ponto da rede fixa, ou sucessivas aplicações destas operações) obtêm-se 14 tipos de redes de Bravais, representadas na Figura 5 (SILVA, 2006) (SNYDER, 1999) (DIAS, 2003).

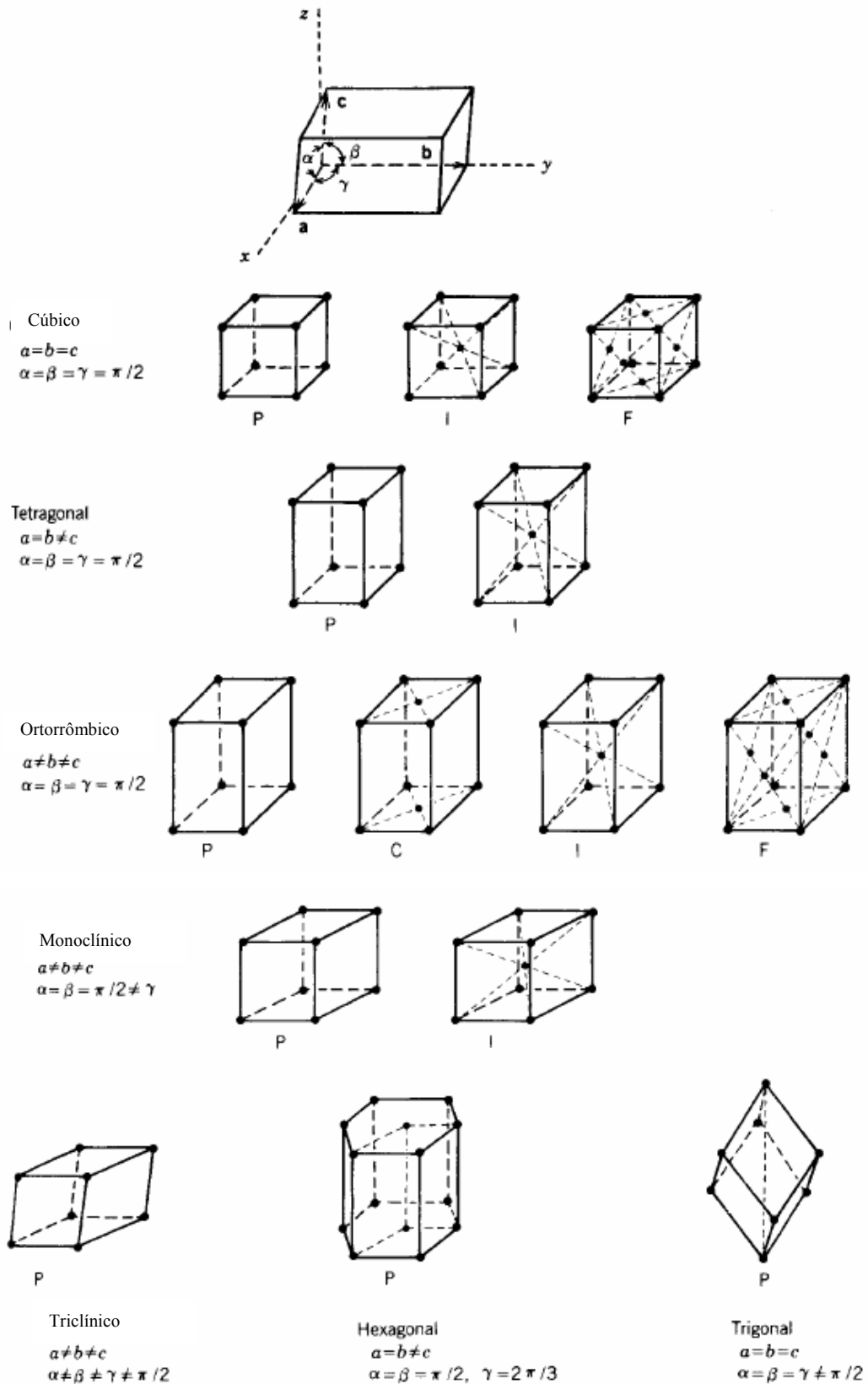


Figura 5 – Redes de Bravais.
 Adaptado de: (DIAS, 2003)

2.3 Índices de Miller

O conceito de célula unitária para além de indicar a simetria do cristal indica também as direcções e as distâncias inter-atómicas. Para definir direcções e distâncias usam-se planos imaginários que interceptam os vectores de translação. Os índices de Miller (hkl) resultam da intercepção desses planos imaginários com o eixo de sistemas de coordenadas, das células que pretendem indicar a orientação dos grupos de átomos na célula unitária. Os valores do índice de Miller são sempre números inteiros (SANTOS, 2006).

A determinação dos índices de Miller para definir um plano para uma estrutura monoclinica faz-se da seguinte forma (SANTOS, 2006):

1. Escolhe-se um vértice que não pertença a um plano que passe na origem (0,0,0).
2. Apontam-se os valores dos pontos em que o plano intercepta os eixos x, y e z.
3. Determina-se o inverso desses valores.
4. Reduz-se tudo ao mesmo denominador e toma-se só o numerador.
5. Colocam-se os valores obtidos entre parêntesis curvos assinalando os índices negativos com o sinal menos em cima deles.

As posições relativas dos seis planos principais de um cristal encontram-se representadas na Figura 6 e são eles: OAB, OAC, OBC, ABC, BCE e BDE (ARCHELA, 2004).

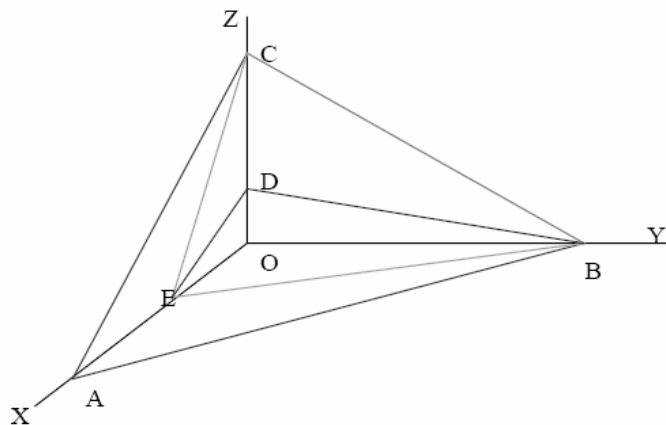


Figura 6 – Representação dos seis planos principais de um cristal.

Fonte: (ARCHELA, 2004)

Por exemplo, para se definir os índices de Miller para o plano BED, considerando a face ABC como face unitária e seguindo os passos acima referidos, seriam:

O plano intercepta o eixo dos X em $OE=1/2A$, o eixo do Y em $OB=1$ e o eixo do Z em $OD=1/3C$

O inverso destes valores é: $OE=2$, $OB=1$ e $OD=3$

Assim, $(h, k, l) = (2, 1, 3)$.

2.4 Notação cristalográfica da celulose

No caso do sistema em estudo, a celulose, este pertence à classe dos cristais monoclinicos sendo que $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$ e $a \neq b \neq c$ (Figura 11). Possuem três eixos cristalográficos (a, b e c) todos com o mesmo comprimento, dois eixos formam um ângulo obtuso e o terceiro eixo forma um ângulo recto com o plano formado pelos outros dois eixos anteriores. Os cristais com sistema monoclinico têm apenas um plano de simetria, ou seja, existe apenas um plano imaginário que divide o cristal em duas partes simetricamente iguais (ARCHELA, 2004, SILVA, 2006) (SILVA, 2006).

De acordo com a localização dos pontos reticulares obtêm-se variantes dos sistemas de cristalização. No caso da celulose trata-se de um sistema monoclinico P. A designação P indica que se trata de uma célula unitária simples, em que todos os pontos reticulares se encontram nos vértices do paralelepípedo que constitui a célula, como se pode ver na Figura 7 (SILVA, 2006).

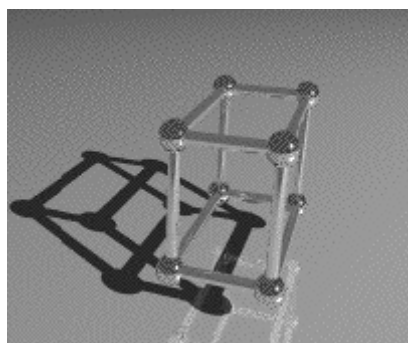


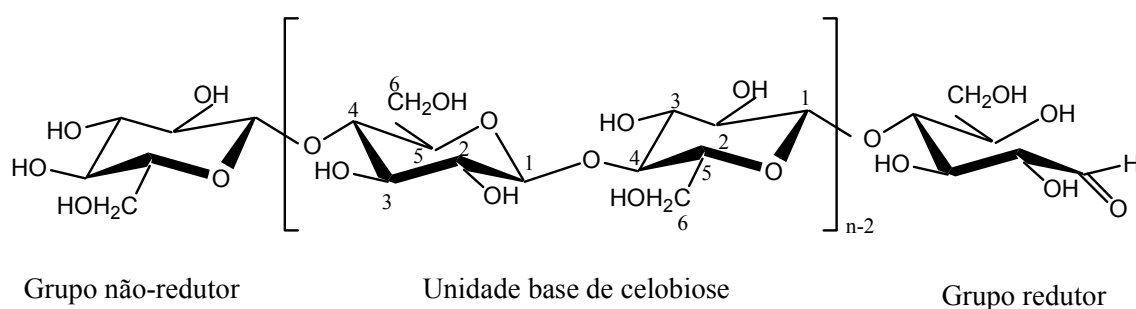
Figura 7 – Estrutura monoclinico P

A partir da rede de Bravais procede-se a uma série de operações de simetria, que dependem da rede em questão e que originarão o resto da rede cristalina. No caso da celulose a rede monoclinica sofre uma rotação de 180° e uma translação de $1/2$ da

unidade celular ao longo da direcção do eixo de rotação. Assim, representa-se o grupo espacial como P2₁ (SNYDER, 1999).

2.5 Estrutura química da celulose

A celulose é um polímero de condensação linear constituído por várias unidades de D-anidroglicopiranosose (também designado de forma abreviada por anidroglicose ou simplesmente glucose) ligadas entre si por ligações β -1,4-glicosídicas como se representa na Figura 8 (NEVELL e ZERONIAN, 1985). A designação D refere-se ao posicionamento do grupo OH à direita do átomo de carbono assimétrico mais distante do grupo aldeído e a ligação β resulta na rotação de 180° do plano das unidades alternadas da glucose. Este tipo de ligação permite que a molécula seja uma cadeia linear capaz de se orientar em estruturas cristalinas e fibrosas de elevada resistência mecânica. O polímero diz-se anidro por ter sido eliminada a água da unidade de glucose aquando da sua condensação em celulose. As ligações glicosídicas são do tipo 1,4 pois estes são os únicos carbonos não ligados a grupos hidroxilo e por isso disponíveis para a formação de pontes entre as unidades glicosídicas. Os anéis de piranosose estão na conformação de cadeira 4C_1 o que significa que os grupos hidroxilo livres se encontram na zona equatorial enquanto que os átomos de hidrogénios se encontram numa posição vertical, relativamente ao plano médio dos anéis (posição axial). Esta conformação corresponde à conformação molecular mais estável e portanto de menor energia (KLEMM *et al.*, 1998a) (KLEMM e SCHUMAUDE, 2003).



n =valor do grau de polimerização

Figura 8 – Estrutura molecular da celulose.

Fonte: (KLEMM *et al.*, 1998b)

Assim, quando a molécula de celulose está completamente estendida parece uma fita plana em que se salientam lateralmente os grupos hidroxilo capazes de formar pontes de hidrogénio inter e intra-moleculares como se pode verificar nas Figuras 9 e 10 (NEVELL e ZERONIAN, 1985) (KLEMM *et al.*, 1998a).

Na celulose existem pontes de hidrogénio inter e intra-moleculares. São estas que conferem à celulose a sua estabilidade e características físicas e químicas. O modelo mais provável de distribuição das pontes de hidrogénio na celulose é o de Kroon-Batenburg *et al.* (1986). A existência de pontes de hidrogénio entre O-3-H e O-5' e entre O-2-H e O-6' (Figura 9) justificam a conformação de duas hélices entrelaçadas no algodão, sendo igualmente responsáveis pela elevada rigidez do mesmo.

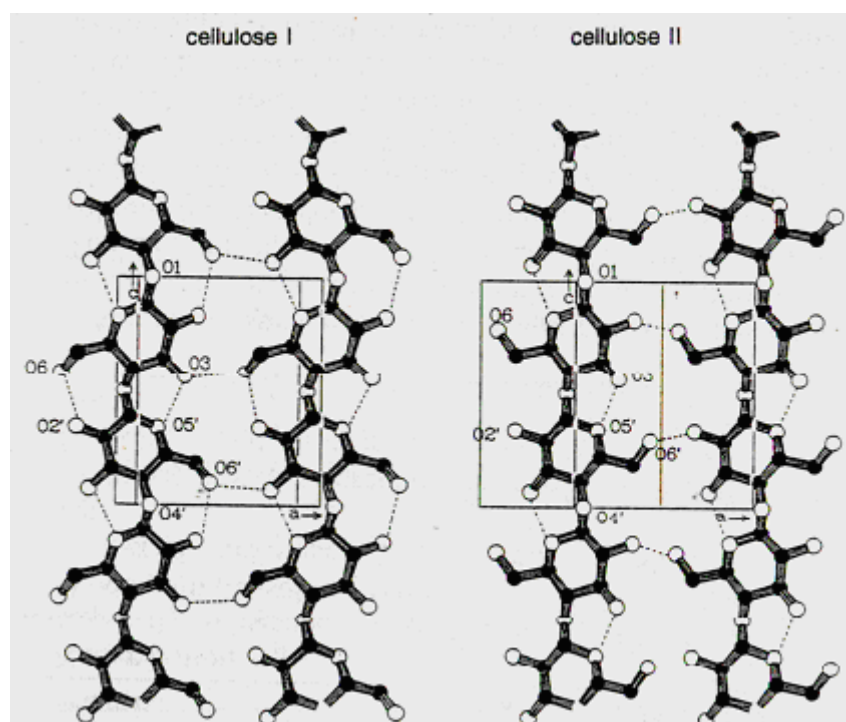


Figura 9 – Pontes de hidrogénio intra- e inter-moleculares.

Fonte: (KLEMM *et al.*, 1998b)

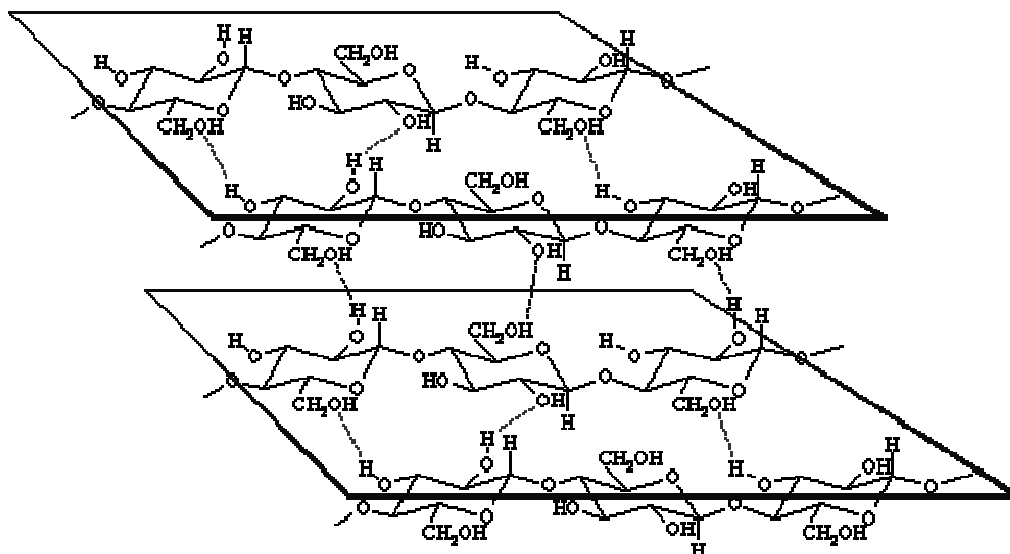


Figura 10 – Esquema representativo das pontes de hidrogênio na celulose

Cada um dos monómeros possui grupos hidroxila nas posições C-2, C-3 e C-6¹, capazes de reagir como álcoois primário e secundário (Figura 10). A maior parte das características químicas da celulose são da responsabilidade destes grupos (NEVELL e ZERONIAN, 1985). A estrutura supramolecular cristalina que constitui a celulose deve-se a estes grupos hidroxila e aos átomos de oxigênio existentes, quer no anel de piranose, quer nas ligações glicosídicas (SANTOS, 2006, KLEMM e SCHUMAUER, 2003).

Os grupos hidroxila nos terminos da cadeia têm funções diferentes sendo que o grupo hidroxila posicionado em C-1 tem características redutoras, enquanto que o posicionado em C-4 apresenta características não-redutoras. Esta diferença entre as duas extremidades da cadeia confere polaridade à molécula da celulose.

2.6 Estrutura supramacromolecular

Klemm *et al.* fizeram um resumo das descobertas acerca da estrutura da celulose e segundo este, Honjo e Watanabe (1958) chegaram à conclusão que a unidade celular da celulosa era composta por oito cadeias. Mais tarde, em 1974, Sarko e Muggli concordavam com estes bem como com o modelo de Meyer-Misch (Figura 11) para a celulose nativa (KLEMM *et al.*, 1998a).

¹ A numeração dos átomos de carbono na cadeia começa, por convenção, no carbono aldeídico.

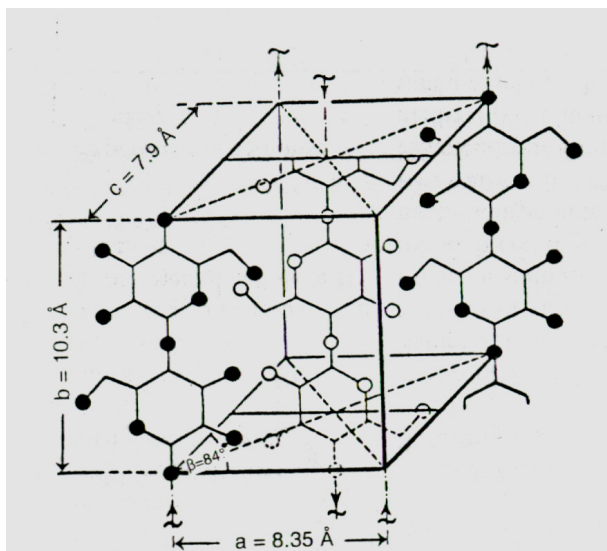


Figura 11 – Unidade celular da celulose I segundo Meyer-Misch.

Fonte: (KLEMM *et al.*, 1998b)

Gardner e Blackwell concluíram que a celulose I é uma estrutura monoclinica com duas cadeias paralelas. Sarko e Muggli propuseram uma estrutura celular com dois segmentos de cadeia paralelos ao eixo da fibra (RIECKMANN, 2006). A discussão acerca do sentido das cadeias durou muito tempo. Em 1984, VanderHart e Atalla, concluíam que a celulose nativa cristalina era composta por uma mistura de duas formas polimórficas: celulose I α e I β . De acordo com estes autores a celulose proveniente de algas e bactérias (celulose IA) é constituída essencialmente por celulose I α e a celulose proveniente das plantas superiores (celulose IB), como o algodão, contém essencialmente celulose I β (BARTON e NAKANISHI, 1999) (BARTON e NAKANISHI, 1999). Esta descoberta foi muito importante pois justificava, finalmente, a diversidade de celulose existente nas várias fontes. Na celulose I α os planos das lâminas são unidireccionais, enquanto que na celulose I β são alternadamente bidireccionais (SARKO, 2000). Em 1991, Sugijama *et al.*, usando a técnica de difracção electrónica, assumem para a celulose I β uma unidade monoclinica da unidade celular com grupo espacial P2₁ com duas cadeias por célula, e a celulose I α como uma estrutura triclinica P-1 com uma cadeia de celulose por unidade celular (KLEMM *et al.*, 1998a). Segundo Sarko a coexistência dos dois tipos de celulose I na natureza só é possível se as cadeias foram paralelas. Mais tarde estudos de microscopia electrónica

comprovaram a existência de duas cadeias paralelas na celulose I β (SARKO, 2000) (BARTON e NAKANISHI, 1999).

As dimensões da célula unitária da celulose nativa, de acordo com Krassig, são: eixo *a* 8.17 Å, eixo *b* 10.34 Å e eixo *c* 7.85 Å. As moléculas de celulose estão alinhadas ao longo do eixo das fibrilas formando o eixo *b* da célula unitária. O comprimento do eixo *b* é aproximadamente 10.3Å sendo contudo um pouco mais pequeno que o comprimento de uma célula de celobiose distendida. Este facto sugere, mais uma vez, que as cadeias de celulose se encontram em forma helicoidal em torno do eixo *b* (RIECKMANN, 2006).

As cadeias de celulose têm uma forte tendência para formar estruturas ordenadas em consequência da sua constituição química e posicionamento espacial. As pontes de hidrogénio que se formam inter e intra-moléculas originam agregados extremamente ordenados. Contudo, existem zonas de maior desorganização. Considera-se pois que a celulose é constituída por zonas altamente organizadas (zonas cristalinas) e zonas desorganizadas (zonas amorfas). Actualmente considera-se apenas estes dois grupos e desprezam-se as zonas de organização intermédia por serem em quantidade irrisória. O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com a origem e os tratamentos já sofridos por esta variando entre 40 a 60% (medições efectuadas por raios-X) (KLEMM e SCHUMAUDER, 2003).

2.7 Caracterização dos alomorfos da celulose

Para além da celulose nativa (celulose I) existem outros tipos de celulose, alomorfos, que diferem da celulose nativa apenas nas dimensões da célula unitária.

Existem diversos tipos de celulose: α -celulose, β -celulose, γ -celulose, celulose I, celulose II, celulose III, celulose IV e celulose V. Estes definem-se, de acordo com a norma ASTM 1695-77 da seguinte forma:

- celulose ou celulose I corresponde à celulose no seu sentido genérico como sendo um carboidrato de alto peso molecular, que é um dos principais constituintes da madeira e de alguns vegetais fibrosos;

- α -celulose é o tipo de celulose que é insolúvel numa solução de hidróxido de sódio a 17.5% à temperatura de 20°C. O teor em α -celulose de um material corresponde ao seu teor em celulose;

- β -celulose é o tipo de celulose que é solúvel numa solução de hidróxido de sódio a 17.5% à temperatura de 20°C, precipitando quando a solução é acidificada. Inclui quase sempre uma certa quantidade de hemicelulose e celulose degradada.

O tipo de celulose mais importante, para além da nativa (celulose I) é a celulose II. Este tipo de celulose forma-se por alterações da celulose I, por exemplo, por acção do hidróxido de sódio aquando da mercerização do algodão.

A principal diferença em termos estruturais entre a celulose I e a celulose II está nos valores dos eixos a e c e na inclinação do eixo b valores esses apresentados na Tabela 1 (BARTON e NAKANISHI, 1999).

Eixo- a (Å)	Eixo- b (Å)	Eixo- c (Å)	γ (°)	Tipo de celulose
8,17	10,34	7,85	96,4	Celulose I
7,92	10,34	9,08	117,3	Celulose II
7,74	10,3	9,9	122	Celulose III
8,11	10,3	7,9	90	Celulose IV

Tabela 1 – Dimensões dos eixos dos diversos tipos de celulose.

Adaptado de: (KLEMM *et al.*, 1998a)

Nos anos 70, através de estudos de raios-X, concluiu-se que a celulose I era formada por cadeias paralelas de microfibrilas e a celulose II por cadeias anti-paralelas. As cadeias paralelas têm os grupos redutor e não-redutor da cadeia de celulose na mesma posição e as cadeias anti-paralelas apresentam os grupos redutor e não-redutor da cadeia de celulose localizados de forma alternada. Em suporte desta teoria Okano e Sarko propuseram um esquema de interdigitação em que cadeias com polaridades opostas se misturavam. Desde então as estruturas paralela e anti-paralela das celulose I e celulose II já foram muito estudadas por diversas técnicas e confirmou-se a veracidade desta teoria (NISHIYAMAN *et al.*, 2000).

Durante a mercerização há uma desorganização da estrutura cristalina da celulose que permite a formação de celulose II (NEVELL e ZERONIAN, 1985). Aquando da mercerização a distância do plano 101 aumenta de 0.61nm para 1.22nm. Nesta transição os anéis de glucopiranosose estão deslocados e alinham-se pelo plano 101. Desta forma os grupos hidroxilo dos carbonos C-2 e C-6 estão livres entre os planos 101, alargados, prontos para reagir (RIECKMANN, 2006).

Apresentam-se na Figura 12 os valores das distâncias entre alguns dos planos da celulose mercerizada e não-mercerizada (nativa) segundo Krässig (1993) usando a notação de planos de Meyer, Mark e Misch (KLEMM *et al.*, 1998a).

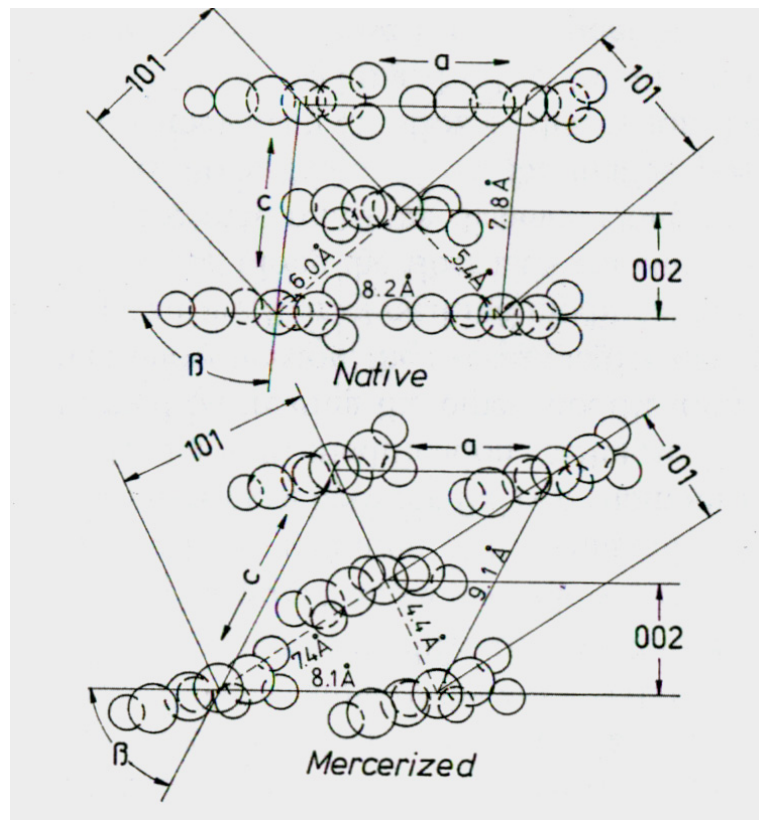


Figura 12 – Distância entre planos para a celulose I e II segundo Krässig.

Fonte: (KLEMM *et al.*, 1998a)

Na Tabela 2 encontram-se alguns dos valores obtidos para o tamanho e grau de unidade celular (cristalite ou fibrila) do algodão.

Amostra	Alomorfe	Tamanho médio da cristalite		Área da Secção transversal (nm ³)	Parâmetro de desordem ^c $\sqrt{e^2}$
		Comprimento da cristalite (nm) ^a	Largura da cristalite (nm) ^b		
Tomentos de Algodão	I	8,5-10	4,7-6,0	33-36	0,012-0,07
Tomentos de Algodão Mercerizado	II	-	5,9	-	0,027

Tabela 2 – Características da celulose I e da celulose II.

Fonte: (KLEMM *et al.*, 1998a)^a Comprimento da cristalite calculado do pico 040 WAXS^b Largura da cristalite calculada pela fórmula de Scherrer^c Calculado de acordo com Hofmann e Walenta, 1987

A celulose III surge do tratamento da celulose I ou II em amónia líquida a temperaturas inferiores a -30°C que conduz à recristalização da amostra por evaporação da amónia. A celulose IV resulta do tratamento de qualquer um dos outros tipos de celulose sempre a alta temperatura sob tensão.

Para qualquer um dos quatro tipos alomorfos de celulose (I, II, III e IV) a unidade de repetição da célula ao longo do eixo da fibra tem cerca de 1,03nm. Quanto à distância entre os grupos terminais das cadeias de glucose não existe consenso (KLEMM *et al.*, 1998a).

2.8 Estrutura morfológica

Nas fibras celulósicas da planta as micelas alinham-se em conjunto para formar as microfibrilas (COOK, 1984). As microfibrilas são definidas como sendo as menores entidades com boa definição. Segundo Klemm, de acordo com Fink *et al.* (1990) o diâmetro das microfibrilas que constituem as várias camadas celulósicas das fibras do algodão ronda os 7 a 9nm (KLEMM *et al.*, 1998a).

2.9 Interação do hidróxido de sódio com a celulose

Para uma melhor compreensão da inter-acção do hidróxido de sódio (NaOH) com a celulose é necessário saber quais os elementos presentes na solução de hidróxido de sódio. Assim, para concentrações médias (até cerca de 19°Bé) existem em solução hidratos de iões hidratados (15-20Å). O tamanho destes iões é demasiado grande para conseguir penetrar na rede cristalina da celulose. À medida que a concentração da solução alcalina aumenta também diminui o número de moléculas de água disponíveis formando-se hidratos de pares de iões hidratados (10-15Å) seguido de hidratos dipolares hidratados (8-10Å). Estes elementos são de menor tamanho e já conseguem penetrar na celulose não só nas zonas amorfas mas também nas zonas cristalinas ligando-se à estrutura da celulose por ligações de hidrogénio. A quantidade de cada um dos elementos em solução é difícil de determinar. Apresenta-se na Tabela 3 para várias concentrações de hidróxido de sódio (concentrações essas em que o hidrato NaOH.nH₂O estão em proporção máxima) o tipo de hidrato que existe em maior quantidade (ALMEIDA, 1978).

n (NaOH.nH ₂ O)	Concentração NaOH (°Bé)	Tipo de hidrato
Iões separados	11	Hidrato de iões hidratados
12	19	Hidratos de pares de iões hidratados
10	24	Hidratos dipolares (hidratados)
7	29	Hidratos dipolares (hidratados)
5	36	Hidratos dipolares
4	40	Hidratos dipolares

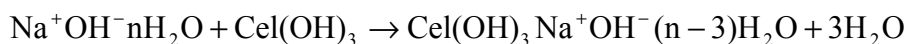
Tabela 3 – Relação entre a concentração da solução de NaOH e os elementos químicos existentes em solução em maior concentração.

Adaptado de: (ALMEIDA, 1978)

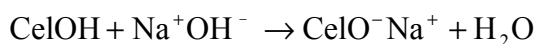
Para as concentrações elevadas necessárias à mercerização (superior a 19°Bé) o hidrato NaOH.10H₂O surge em concentrações apreciáveis sendo este hidrato capaz de penetrar na estrutura cristalina da celulose. Para a concentração de 29°Bé, próxima da usada na mercerização neste estudo 30°Bé, os hidratos que existem em maior concentração são os hidratos NaOH.7H₂O que são de menor tamanho e que por isso conseguem penetrar em

zonas cristalina ainda mais ordenadas obtendo-se graus de mercerização mais elevados, embora com menor inchamento das fibras (ALMEIDA, 1978).

Segundo Chedin e Marsauden o mecanismo de reacção entre os hidratos e a celulose é o seguinte (ALMEIDA, 1978):



Segundo este equilíbrio as moléculas hidratadas de hidróxido de sódio são substituídas por três grupos com funções de álcool (OH) da celulose. Ocorre assim a formação de complexos celulose-NaOH-água as alcali-celulose que são de carácter cristalino. Estes são complexos intermédios da transformação de celulose I em celulose II. A formação de cada um desses alcali-celulose ocorre de acordo com a seguinte reacção (ALMEIDA, 1978):



Assume-se que a alcali-celulose é mais hidratada que a celulose I. Vai-se formando alcali-celulose (primeiro alcali-celulose I e depois alcali-celulose II) até ao momento em que o alcali livre provoca a desidratação da celulose formando-se a celulose II (KARMAKAR, 1999).

Outra teoria defende que a celulose se comporta como um ácido primário, consequência dos seus grupos hidroxilo, formando alcali-celulose durante a mercerização. A distribuição desigual dos iões de alcali que penetram na estrutura da celulose provoca uma variação da pressão osmótica. Este fenómeno provoca a entrada da água na fibra. À medida que o alcali é substituído pela água a alcali-celulose é hidrolizada, a pressão osmótica decresce, formam-se grupos hidroxilo dissociados e a celulose volta à sua constituição inicial, tendo contudo sofrido distorções das quais não recuperará (KARMAKAR, 1999).

Okano e Sarko defendem que o ponto irreversível de mercerização é aquando da formação de Na-celulose I (alcali-celulose), estrutura intermédia da transformação de celulose I em II (ver Figura 13). Contudo, Hayashi *et al.* demonstraram a existência de dois tipos de Na-celulose I: Na-celulose I_I e Na-celulose I_{II} em que a primeira se regenera em celulose I e a segunda em celulose II (NEVELL e ZERONIAN, 1985).

A celulose I quando é mercerizada sofre um inchamento das microfibrilas surgindo a oportunidade das cadeias se misturarem formando, após lavagem e secagem, uma estrutura de menor energia: a celulose II.

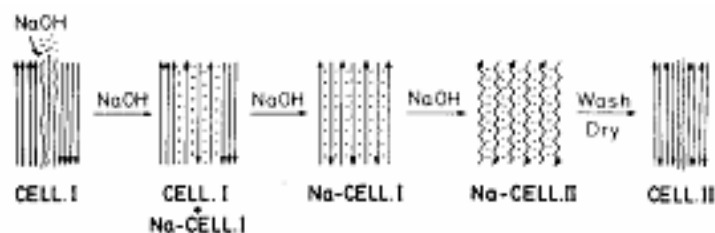


Figura 13 – Representação esquemática das cadeias moleculares durante a mercerização.

Fonte: (SARKO, 2000)

Sarko e Nishimura propuseram um modelo acerca das alterações que ocorrem durante a mercerização segundo o qual as zonas primeiramente atacadas pela solução de hidróxido de sódio seriam as zonas amorfas em que a formação de Na-celulose I começaria de imediato. À medida que as zonas amorfas vão sendo transformadas as zonas mais cristalinas vão sendo igualmente “atacadas”. De seguida com a lavagem a solução de hidróxido de sódio é eliminada dando lugar a uma estrutura muito similar à celulose II mas com água na sua estrutura (Na-celulose IV). Com a secagem a água é eliminada da estrutura e obtém-se a estrutura cristalina, celulose II (SARKO, 2000) (NISHIMURA e SARKO, 1991). Este modelo baseia-se no pressuposto, bastante provável, de existirem igual número de cadeias nas duas direcções do eixo da fibra.

3 A mercerização

3.1 Introdução

A mercerização constitui a operação, de entre todas as que integram a fileira da preparação de materiais celulósicos, que consegue o maior acréscimo de qualidade. A aplicação conjunta de um banho altamente concentrado de hidróxido de sódio e tensão sobre fio, malha ou tecido consegue proporcionar propriedades tais como brilho, resistência mecânica, tingibilidade, poder absorvente, bom toque e estabilidade dimensional. Quando o material é gasado previamente à mercerização, a qualidade atingida é muito elevada e o valor acrescentado ao produto é maximizado.

John Mercer descobriu o fenómeno da mercerização em 1844 quando acidentalmente imergiu um tecido de algodão numa solução de soda cáustica (ARAÚJO e CASTRO, 1987). Em 1850 publica a respectiva patente (MERCER, 1850). Mais tarde, em 1890, Lowe prova que o controlo de tensão durante o tratamento alcalino proposto por Mercer incrementava o brilho do tecido acrescentando assim uma mais valia ao tratamento (LOWE, 1890). Com esta descoberta a mercerização começa a ser muito utilizada e mesmo indispensável em tecidos de alta qualidade. Actualmente, quando se usa a palavra mercerização esta pressupõe o uso de tensão controlada, empregando-se o termo caustificação na ausência desta. Para além da mercerização com hidróxido de sódio, o único outro agente alcalino com alguma aceitação comercial é o amoníaco líquido (VIGO, 2002). O estudo desta substância como agente de mercerização teve início em meados de 1930 quando Barry *et al.* verificaram que as fibras de algodão inchavam e plastificavam no amoníaco líquido e passavam a um estado polimórfico (VIGO, 2002). Apesar de em termos ambientais este agente alcalino ser recuperável e por isso ecologicamente melhor, e de mais fácil absorção, a temperatura de ebulição é de -33°C o que torna o processo mais complexo. Por outro lado, o melhoramento do tingimento é menor e o brilho insuficiente (um dos principais objectivos da mercerização) apesar da resistência à tracção ser melhorada assim como a durabilidade da estabilidade dimensional e do toque. Por todas estas razões este processo não está muito implementado na indústria têxtil. Para além da soda cáustica e do amoníaco líquido, também o hidróxido de lítio e o hidróxido de potássio são referidos como agentes alcalinos para a mercerização. Estes agentes estão, contudo, postos de lado pelos seus custos elevados (MATOBA, 1985). Por razões de custo e eficácia, até ao momento, a soda cáustica é o alcali mais usado na indústria.

O tratamento alcalino induz inchamento e encolhimento das fibras de algodão, este último contrariado por uma tensão continuamente controlada até ao final da lavagem para extracção da soda cáustica retida no material. O encolhimento que as fibras no estado mais próximo do cru sofrem é maior do que o encolhimento que se verifica em fibras mais preparadas, ou seja, mais limpas e inchadas por acção de tratamentos alcalinos de fervura e/ou branqueio.

As convoluções da fibra de algodão, na ordem das 60 a 120 por centímetro, tendem a desaparecer acompanhando o encolhimento, por acção das soluções alcalinas de elevada concentração. O comportamento das fibras varia à medida que a concentração do alcali

(hidróxido de sódio) é maior, verificando-se que para cerca de 24°Bé vão inchando e desenrolando-se em simultâneo, mas para concentrações situadas entre 33°Bé e 44°Bé o inchamento parece ocorrer antes do desenrolamento, fazendo por isso baixar a velocidade de encolhimento. Estes resultados permanecem em discussão aberta e a relação entre o desenrolamento, o inchamento e o encolhimento, por um lado, e a concentração de alcali, por outro, não está definitivamente esclarecida (MATOBA, 1985).

Durante a mercerização ocorrem alterações ao nível das estruturas física e química da fibra. A soda cáustica penetra na estrutura cristalina da celulose (celulose I) quebrando as ligações inter-cadeias de celulose e formando-se alcali-celulose acompanhada pelo inchamento da fibra, ocorrendo depois um rearranjo a nível da estrutura interna da fibra para um diferente tipo de cristalinidade, a Celulose II. Por último fazem-se lavagens severas para estabilizar a nova estrutura formada, libertar a soda cáustica e fixar irreversivelmente novas dimensões.

A extensão da mercerização das fibras de algodão depende de uma série de factores, destacando-se a concentração da solução alcalina, a tensão, a temperatura, duração do tratamento e a capacidade de molhagem do material, como os mais importantes (NEVELL e ZERONIAN, 1985).

A possibilidade de fazer mercerização sobre fio, malha ou tecido, escolher o estágio de preparação do material, actuar sobre a temperatura e sobre a tensão, variar a composição do banho de mercerização, faz desta operação um desafio constante e aliciante na procura de soluções que promovam o aumento de qualidade dos materiais celulósicos.

A mercerização pode ser realizada em várias fases da preparação têxtil. A opção depende da maquinaria disponível e das características que se quer conferir ao artigo. Se efectuada após descolagem tem a desvantagem de poluir bastante a solução de soda cáustica. Após tratamento alcalino, para que se possa obter um branqueio adequado, é necessário que se proceda a uma lavagem efectiva após mercerização. Após branqueio tem a vantagem de se poder reutilizar a soda cáustica por diversas vezes, pois o material já está limpo, não contaminando desta forma a solução. Contudo, a brancura e a hidrofiliidade podem ser afectadas. Neste processo o consumo de corante em tingimento posterior é consideravelmente menor. A lavagem deve ser vigorosa após mercerização de forma a evitar o amarelecimento aquando da secagem.

Assim, a altura da preparação têxtil em que se deve efectuar a mercerização, bem como as condições de temperatura, duração do tratamento, concentração da solução de soda

cáustica e tensão, devem ser escolhidas de acordo com as características que se pretende que o artigo apresente no final.

3.2 Influência dos vários parâmetros no grau de mercerização obtido

3.2.1 Concentração da solução alcalina

Se se aplicar uma solução de soda cáustica a uma fibra de algodão, até uma concentração de 10°Bé esta não sofrerá qualquer alteração. Acima de 11°Bé a fibra começa a perder a sua torção natural. Se se aumentar a concentração da solução acima dos 13°Bé a fibra começa a distorcer e a encolher longitudinalmente de forma gradual sendo esse crescimento rápido acima dos 15°Bé. A velocidade de encolhimento da fibra de algodão alcança o seu máximo para uma concentração da solução de hidróxido de sódio entre 18°Bé e 22°Bé, tendo completado até este valor metade do desenrolamento. A esta altura ocorre primeiro a distorção da fibra e só mais tarde o inchamento da fibra que provocará o seu encolhimento. Perto dos 24°Bé a distorção e o inchamento ocorrem em simultâneo. Entre os 33°Bé e os 44°Bé o inchamento das fibras ocorre primeiro e o encolhimento reduz à medida que aumenta a concentração da solução alcalina (MATOBA, 1985).

Analisando o grau de mercerização por raios-X concluiu-se que se consegue uma mercerização completa com concentrações de soda cáustica de 24°Bé ou seja, quando se verifica que o inchamento começa mais ou menos em simultâneo com a distorção das fibras (MATOBA, 1985).

Usualmente a mercerização efectuava-se sobre o material molhado evitando custos energéticos associados à secagem dos tecidos antes deste tratamento. Actualmente a mercerização é efectuada em tecido previamente seco evitando-se desta forma as variações efectivas da concentração da solução alcalina ao longo do processo, pela existência de uma grande quantidade de água no tecido, ou os esforços acrescidos para manter a temperatura constante. Segundo Willows, Barratt e Parker (1922) na mercerização com subida da concentração da solução de soda cáustica, processo similar ao que acontece num tecido mercerizado ainda molhado, a taxa de encolhimento é baixa e a concentração em que se dá o máximo de encolhimento ocorre mais tardiamente. Assim, a mercerização sobre tecido seco demonstrou ser mais uniforme e eficaz sendo por isso o processo mais aconselhável (MATOBA, 1985). A Figura 14 mostra a variação no comprimento de alguns tipos de fibras com a concentração da solução de

soda cáustica. Para o algodão mercerizado à medida que aumenta a concentração da solução alcalina aumenta o encolhimento das fibras.

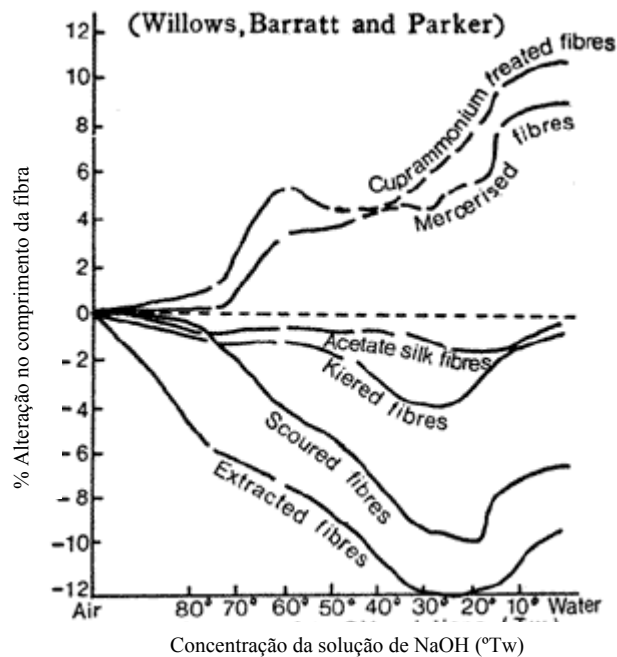
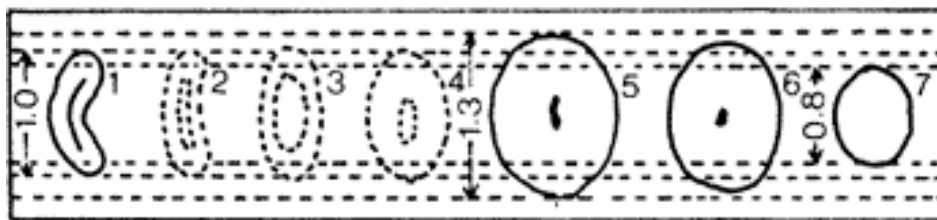


Figura 14 – Variação do encolhimento de diversas fibras com a concentração da solução de hidróxido de sódio.

Adaptado de: (MATOBA, 1985)

O comportamento das fibras de algodão em soluções alcalinas de concentração sucessivamente crescente ou decrescente é distinto. Quando as fibras são imersas em soluções alcalinas cada vez menos fortes, entre 41°Bé e 7°Bé, o encolhimento é superior em cerca de 2% ao que acontece na situação inversa de submeter a fibra a soluções cada vez mais fortes. Neste caso o máximo encolhimento para fibras num estado próximo do cru é de cerca de 10%, sendo a concentração do banho consideravelmente superior para que seja atingido. A mercerização da celulose exposta a concentrações crescentes apresenta um comportamento semelhante à mercerização molhado sobre molhado, considerada mais económica por omitir a secagem mas com os devidos contras associados (MATOBA, 1985).

Analisando a forma das fibras num corte transversal ao longo do processo de mercerização (ver Figura 15) verifica-se o seu inchamento passando da forma de um tubo achatado circular para uma forma oval muito próxima por vezes da da circunferência (MATOBA, 1985).



1 Perfil transversal antes da mercerização

2-5 Processo de inchamento com soda cáustica a 18%

6 Perfil transversal após lavagem

7 Perfil transversal final

Figura 15 – Variação do perfil ao longo da mercerização.

Fonte: (MATOBA, 1985)

O inchamento máximo das fibras de algodão ocorre entre os 18-22°Bé. Para concentrações baixas de solução alcalina esta consegue actuar apenas na zona exterior das micelas e nas zonas amorfas, zonas de baixo peso molecular. À medida que se aumenta a concentração do alcali, a estrutura cristalina da celulose começa a inchar e quando está já muito inchada o alcali consegue penetrar na zona dentro da micela e reagir com a celulose.

Numa fibra de algodão considera-se que 75% da sua estrutura é cristalina, estando o restante no estado amorfo ou constituído por cadeias de baixo peso molecular. Estas constituem 50% da camada exterior da micela e são capazes de reagir com a solução alcalina, embora este facto não seja universalmente aceite. Só a partir de 24°Bé se começam a notar as alterações de cristalinidade I para cristalinidade II, a qual fica concluída para cerca de 28-29°Bé, pelo que se pode considerar aceitável trabalhar com soluções de soda cáustica com concentração de cerca de 30°Bé (MATOBA, 1985).

3.2.2 Forma de apresentação do material

Após vários estudos concluiu-se que o inchamento da celulose depende do grau de liberdade das fibras ou seja, fibras quando soltas não têm o mesmo comportamento face à acção do hidróxido de sódio que têm por exemplos as fibras que constituem um fio ou as existentes nos tecidos. O facto de estarem sujeitas a forças de torção e/ou de entrelaçamento condiciona a sua capacidade de inchamento. Matoba apresenta um estudo de H. Flecken (Textil Praxis, Juni, 365, 1970) que mostra que mesmo para o mesmo tipo de fio o facto de este ser constituído por um, dois ou três fios conduz a

diferenças de comportamento no inchamento produzido pela presença do hidróxido de sódio. O comportamento difere igualmente entre as fibras e os tecidos (Figura 16).

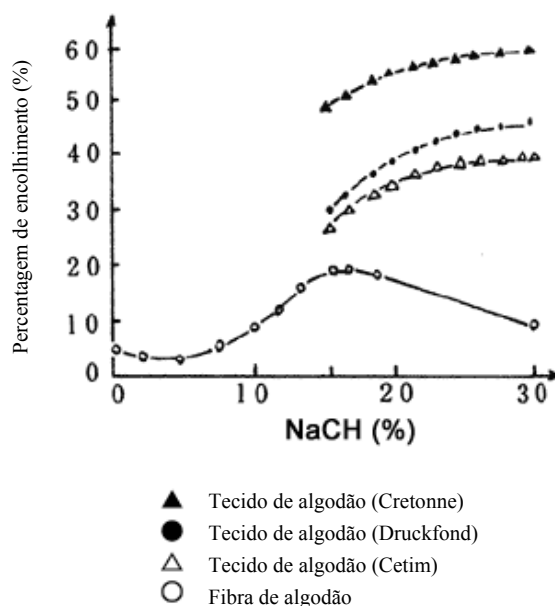


Figura 16 – Variação do encolhimento de diferentes tecidos de algodão com a concentração da solução de hidróxido de sódio.

Adaptado de: (MATOBA, 1985)

3.2.3 Temperatura

A reacção entre a celulose e a solução alcalina é exotérmica e qualquer incremento na temperatura do tratamento reduz a absorção do alcali. O inchamento da fibra celulósica é máximo para temperaturas entre 12 e 15°C, mas como a viscosidade da solução de soda cáustica é muito elevada a esta temperatura a sua penetração no tecido é muito baixa. Assim, o inchamento é máximo para mercerizações a frio, mas poderá conduzir a mercerizações irregulares, especialmente em tecidos pesados. A mercerização a quente (40-60°C) conduz a uma mercerização mais uniforme em consequência da maior capacidade de penetração da soda cáustica (GEMSAN, 2003).

A Figura 17 apresenta conjuntos de condições de temperatura e concentração de hidróxido de sódio na mercerização que correspondem a zonas de não-mercerização, mercerização incompleta e mercerização completa.

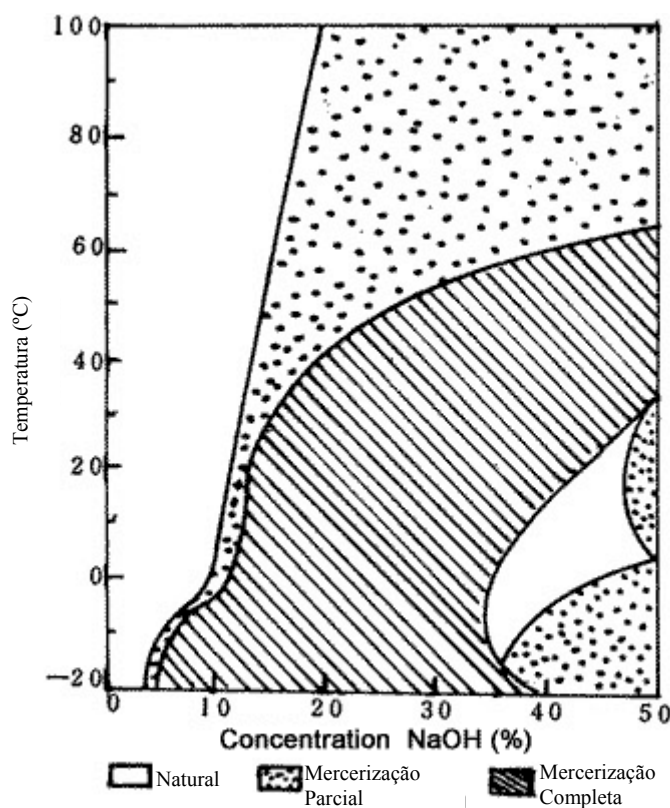


Figura 17 – Graus de mercerização para diversas combinações de temperatura e concentração da solução de hidróxido de sódio.

Adaptado de: (MATOBA, 1985)

De acordo com a Figura 17, acima de 60°C nunca ocorre uma mercerização completa. As características que se pretendem incrementar com a mercerização implicam a escolha de temperaturas diferentes. Assim, a escolha da temperatura não será feita baseada apenas em resultados teóricos de melhor equilíbrio, mas sim de acordo com as características pretendidas para o produto final. Por outro lado, em termos industriais há outros factores bastante decisivos: maquinaria existente e custos associados, principalmente relacionados com o arrefecimento do banho. As combinações de temperatura e concentração do alcali tomam assim uma dimensão muito alargada no leque das escolhas em questão.

3.2.4 Duração da impregnação

O tempo de impregnação depende do tipo de material em questão: hidrofiliidade, peso do tecido, densidade, torção do fio, etc. Sabe-se contudo que a mercerização a quente necessita de menos tempo de impregnação do que a mercerização a frio e que a duração da impregnação deverá ser, dentro do aceitável, a maior possível (GEMSAN, 2003).

Na mercerização industrial, o tempo de molhagem para um material considerado adequadamente processado ronda os 40-50 segundos. Sem tensão o encolhimento da fibra chega ao equilíbrio após 60 segundos, mas sob tensão, neste tempo, só se atinge metade do encolhimento. Se se considerar, paralelamente, o tempo necessário à penetração e reacção da celulose nas micelas das fibras, o tempo sobe para 2 minutos em fibras isoladas e para 5 minutos para fios ou tecidos. Assim, na mercerização industrial não se podem esperar resultados de mercerização completa, situando-se os valores entre 70% para fios e 40-60% para tecidos. Devem-se pois assegurar todos os meios para uma boa penetração do alcali no fio ou tecido, bem como controlar adequadamente a tensão durante o tempo suficiente para completar o processo (MATOBA, 1985).

O uso de agentes molhantes para a mercerização acelera a penetração da solução alcalina na estrutura dos materiais, mas permanece o problema do tempo excessivo necessário para a sua difusão no interior da fibra. A mercerização a elevada temperatura é um método para conseguir a penetração e difusão do alcali já que a tensão superficial da solução alcalina baixa com o aumento da temperatura e a difusão interna do alcali é muito acelerada.

3.2.5 Tensão

A tensão aplicada na mercerização não deve ser superior à elasticidade do próprio tecido pois poderia causar-lhe danos, mas deve ser tal que o tecido mantenha a mesma largura que tinha antes do tratamento. Uma tensão acima da necessária conduz a um aumento do brilho, mas a uma diminuição do toque e da resistência.

Na mercerização há dois tipos de tensão: a produzida pela força que se opõe às alterações estruturais induzidas pelo inchamento das fibras com reflexo no comportamento do tecido ou fios, e a outra que é intencionalmente exercida no material durante a mercerização. A força resultante pode ser calculada medindo a carga necessária para conservar o fio ou tecido na sua dimensão inicial. A tensão exercida durante a mercerização vai actuar durante a penetração da solução alcalina e inchamento, durante a fase de fixação e durante a remoção do alcali por neutralização e lavagem com água.

Na fase inicial, a tensão superficial da solução de soda cáustica a 18°C aumenta com o aumento da concentração, sendo de 84 dines/cm a 24°Bé e de 89 dines/cm a 30°Bé. A tensão superficial da água à mesma temperatura é de 73.05 dines/cm. Fica assim claro

que a molhagem do material com a solução alcalina durante a mercerização não é fácil de conseguir, agravando-se com o facto de haver inchamento e por isso diminuir o número de espaços intersticiais nos fios e tecidos. A molhabilidade e a acessibilidade do material têxtil à soda cáustica podem ser substancialmente diminuídos se não tiver havido uma boa preparação, ou então, se tiver ocorrido sobre-secagem (MATOBA, 1985).

A tensão introduzida após inchamento do fio ou tecido é a tensão mecânica aplicada para resistir à força do encolhimento, fixando as dimensões desejadas. Para se obter um bom brilho deve-se alongar o tecido para que no final da mercerização o valor da largura seja o da largura inicial antes do processo, mas alongar para valores superiores aumenta ainda mais esta propriedade. Contudo, alongar para lá da largura original do fio ou tecido tem como consequência dificuldades mecânicas e efeitos negativos no toque e resistência.

A fixação de dimensões por tensão durante o processo, juntamente com a remoção do alcali através de lavagens, representa importantes parâmetros de controlo do encolhimento-resistência do produto. A celulose com ligações relaxadas em consequência do inchamento é fixada nas novas dimensões, e a tensão é mantida até que o alcali seja removido, porque a cristalização consequência das ligações das moléculas de celulose nas suas novas posições, deve ser permitida (MATOBA, 1985).

3.2.6 Lavagem

A fibra no seu estado inchado, deve conter solução alcalina suficiente, ou água, para prevenir as ligações inter-moleculares da celulose, além da quantidade necessária para provocar o inchamento suficiente capaz de causar a distorção das cadeias moleculares de celulose, ou da estrutura em consequência do tensionamento. Quando as fibras com alcali (alcali-celulose) no estado relaxado são distorcidas, o que pode acontecer facilmente em fios ou tecidos leves, se a água que preenche os espaços entre moléculas é insuficiente, as pontes de hidrogénio quebram e a fibra rebenta, mas se a quantidade de água for suficiente, a alcali-celulose considera-se preparada para responder à deformação. A quantidade de água necessária é decidida pela quantidade de alcali absorvida. Se a fibra inchada for tensionada e as dimensões mantidas como desejado, enxaguar com água neste estado remove o alcali, mas se a tensão é relaxada quando o alcali ainda não foi suficientemente removido, a fibra inchará e encolherá de novo, e as dimensões não serão mantidas em consequência da alcali-celulose ainda existente. É

pois muito importante que as amostras se mantenham tensionadas até que a quantidade de soda cáustica seja consideravelmente diminuída (MATOBA, 1985).

Na indústria, durante a mercerização a permanência de tensão até eliminação completa do alcali é quase impossível e assim, na prática, o tecido é libertado de tensão quando a concentração de alcali decresce até um determinado ponto, continuando as restantes lavagens e neutralização sem tensão.

3.2.7 Secagem após mercerização

As fibras no seu estado molhado, após mercerização, têm um nível muito elevado de inchamento, e grande número de bolsas de ar internas. Mas, se as fibras forem secas essas bolsas contraem-se à medida que a água se evapora. O tamanho final dessas bolsas depende das condições de temperatura e tensão durante a secagem.

A influência de repetidas hidratações e desidratações das fibras de celulose é especialmente severa imediatamente após mercerização, quando a estrutura interna tem um baixo nível de cristalinidade.

Em comparação com a fibra não-tratada a absorção do corante é o dobro após mercerização. Porém, a absorção de corante é reduzida em 1/3 após secagem do tecido ao ar, e em cerca de metade quando sujeito a secagem a 110°C, comparando com a amostra não seca, o que sugere a contracção das bolsas de ar (MATOBA, 1985).

3.3 Tipologia da mercerização de acordo com as condições de processo

3.3.1 Quantidade de água no substrato

A mercerização pode ser efectuada com a amostra seca ou molhada. Usualmente a mercerização é efectuada a seco por ser mais controlável, sendo efectuada a molhado quando a amostra provém de um tratamento a molhado e se pretende omitir a secagem, nomeadamente por questões económicas. A mercerização a molhado, quando realizada a frio, requer um sistema de arrefecimento mais forte que a mercerização a seco, pois é necessário baixar a temperatura resultante da reacção da água existente no substrato e a solução de soda cáustica altamente concentrada usada na mercerização. Por outro lado é necessário um maior tempo de tratamento pois, com a existência da água, é mais difícil o inchamento e acesso da solução alcalina ao interior da celulose. É necessário o controlo da concentração da solução alcalina (MATOBA, 1985).

3.3.2 Tensão aplicada

A tensão é essencial na mercerização nomeadamente na obtenção de um dos principais objectivos desta operação: o brilho. A tensão pode ser aplicada de duas formas: tensiona-se a amostra antes de se aplicar a solução de soda cáustica obrigando-se desta forma a que esta mantenha a sua largura apesar do encolhimento que sofre por acção do alcali ou aplica-se a solução alcalina e deixa-se o substrato encolher livremente e só depois se aplica tensão até que a amostra volte à largura inicial (MATOBA, 1985).

3.3.3 Concentração do alcali

À temperatura ambiente a concentração a aplicar deve ser acima de 24-26°Bé sendo ainda mais estável cerca de 30°Bé. A classificação da mercerização tendo em consideração a concentração da solução de soda cáustica a aplicar como indicação da quantidade de solução absorvida é insuficiente pois, depende também da temperatura a que decorre a mercerização. Do ponto de vista económico uma mercerização de baixa concentração de alcali e baixa temperatura seria o ideal. A mercerização com concentrações a rondar os 14-18°Bé chama-se “mercerização de baixa concentração” e embora não se consigam atingir todos os objectivos do tratamento, melhora alguns, como o rendimento tintorial e o toque, resultando numa mais valia. Existe ainda um tipo de mercerização realizado com concentrações elevadas (31-32°Bé) e com temperaturas elevadas (de 50-60°C a 80°C). Neste método aplicam-se duas soluções de soda cáustica: uma de levada concentração e depois outra de concentração mais baixa (MATOBA, 1985).

3.3.4 Fase do processamento têxtil em que se procede à mercerização

A mercerização pode ser efectuada em várias fases do processamento têxtil: no estado cru, após descolagem, após toda a preparação incluindo o branqueio ou após o tingimento. No estádio em cru a presença do encolante conduz a mercerizações incompletas, com falta de uniformidade e difíceis de executar por dificuldades de penetração do banho de mercerização. Após descolagem conduz igualmente a mercerizações incompletas pois permanecem as gorduras e impurezas naturais de carácter hidrofóbico. No entanto, se forem ultrapassadas as dificuldades de penetração, será sempre preferível aproveitar os estádios pouco inchados e portanto potencialmente mais aptos a transformações como as que são induzidas na mercerização. Após o tingimento implica que o corante usado seja resistente às soluções altamente

concentradas de hidróxido de sódio usadas durante a mercerização (ARAÚJO e CASTRO, 1987).

Industrialmente a mercerização é normalmente efectuada após a preparação estar completa, por um lado por muitas vezes serem utilizadas linhas de operação em contínuo, e por outro por se tratar de um material já hidrófilo e limpo, resultando numa contaminação mínima do banho de mercerização que assim é mais facilmente recuperado.

3.3.5 Tipo de alcali usado

Para além do hidróxido de sódio também se podem usar outros alcalis como o hidróxido de lítio e o hidróxido de potássio como agentes alcalinos para a mercerização. Apesar de algum das vantagens do hidróxido de lítio, que se consegue com metade da concentração um mesmo inchamento das fibras e consegue mercerizar fibras de viscose sem as destruir, o custo do processo, especialmente do químico usado, é tão mais elevado que o hidróxido de sódio continua a ter a quase exclusividade de agente alcalino na mercerização.

4 O Plasma

O quarto estado da matéria foi identificado pela primeira vez por Sir William Crookes em 1879, tendo-lhe chamado “matéria radiante”. Mais tarde Irving Langmuir (1928) aplicou a terminologia, ainda hoje adoptada, de plasma.

4.1 Definição

O plasma é designado pelo quarto estado da matéria representando cerca de 99% da matéria do Universo (IF-UB, 2004).

A transformação de cada um dos estados da matéria noutra está representada na Figura 18. O plasma surge da elevação da temperatura da matéria no estado gasoso.

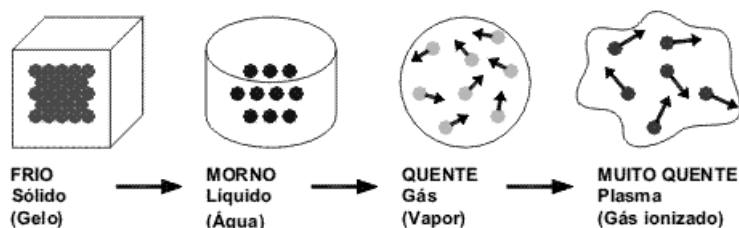


Figura 18 – Representação esquemática dos quatro estados da matéria.

Fonte: (LAP-INPEB, 2006)

Os plasmas tanto geram como sofrem a acção dos campos electromagnéticos conduzindo ao chamado efeito colectivo, propriedade muito importante dos plasmas. O efeito colectivo significa que o movimento de cada uma das partículas é afectado pelo movimento das demais partículas (LAP-INPEB, 2006). Quando o gás é ionizado há a perda de um ou mais electrões das orbitais. Assim, o plasma surge como uma mistura dos iões e dos electrões resultantes da ionização do gás. Neste estado um grande número de átomos/moléculas estão carregados electricamente ou ionizados, bem como existem moléculas neutras. Num gás neutro o que acontece é que o número de electrões (cargas negativas) existentes nas orbitais em volta do núcleo é em número igual ao de protões (cargas positivas) existentes dentro do próprio núcleo. Analisando de uma forma macroscópica podemos afirmar que o plasma é neutro, situação explicada esquematicamente na Figura 19 (LAP-INPEB, 2006).

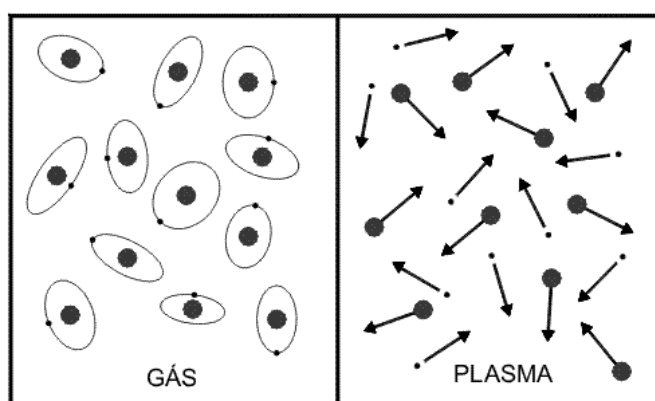


Figura 19 – Representação esquemática da ionização total do gás de hidrogénio.

Fonte: (LAP-INPEB, 2006)

Existem três formas de ionizar um gás: o chamado “Campo de ionização” que consiste na aplicação de um campo eléctrico muito forte que actua “arrancando” os electrões do átomo; a “Ionização Térmica” em que se aumenta a temperatura do gás até que as colisões entre os átomos façam com que os electrões sejam libertados e um terceiro método que consiste no bombardeamento do gás com radiação altamente energética ou com partículas sub-atómicas (IF-UB, 2004).

4.2 Frequência do plasma

O plasma possui uma frequência natural de oscilação, denominada de frequência do plasma, que consiste na oscilação dos iões livres em volta da sua posição de equilíbrio.

O afastamento de uma partícula carregada da sua posição de equilíbrio cria um movimento oscilatório harmónico, com uma frequência de oscilação: a frequência do plasma (CFN-IST, 2006). A frequência do plasma pode ser definida pela seguinte fórmula:

$$\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / m \epsilon_0}$$

em que, ϵ_0 , n_e , e e m representam respectivamente permissividade do meio, densidade, módulo de carga e massa da partícula, considerando que temos dois tipos de partículas carregadas: iões e electrões (CFN-IST, 2006).

As ondas electromagnéticas de menor frequência que a frequência do plasma são reflectidas por este. Para além da frequência natural do plasma existem ainda várias outras frequências que resultam da presença ou não de campos magnéticos externos, da geometria desses campos magnéticos, da temperatura dos iões e da propagação de ondas electromagnéticas pelo plasma (IF-UB, 2004).

4.3 Tipos de plasma

Os relâmpagos (Figura 20) num dia de chuva são um exemplo de plasma, bem como as auroras boreal e austral, um aglomerado de galáxias ou até o próprio sol (IF-UB, 2004).

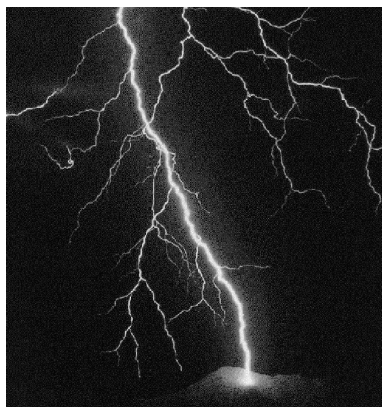


Figura 20 – Fotografia de um relâmpago

Os vários tipos de plasma são caracterizados pela sua temperatura e densidade como se mostra na Figura 21.

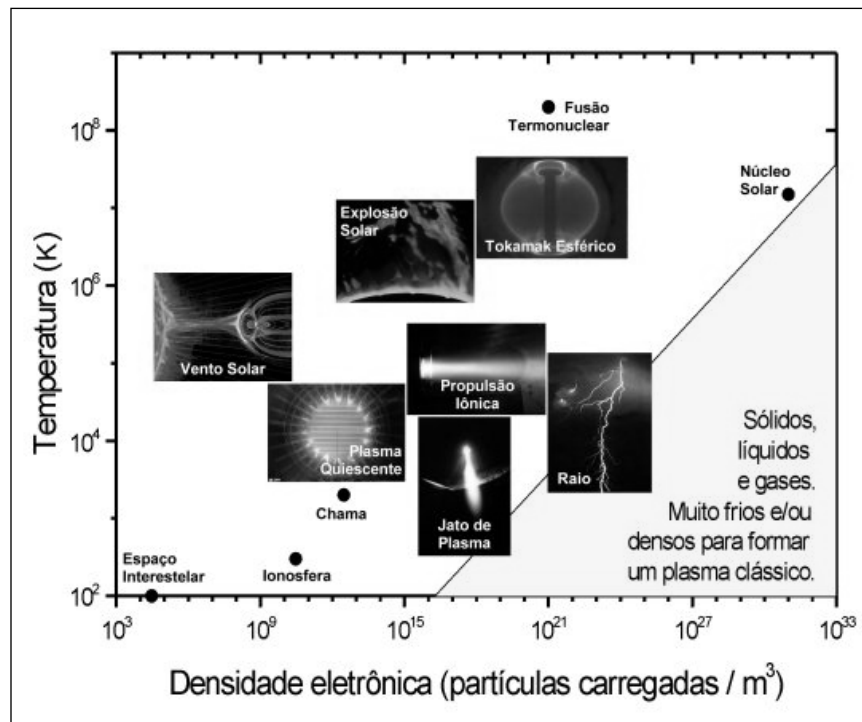


Figura 21 – Distribuição dos vários tipos de plasma no gráfico temperatura versus densidade de plasma.

Fonte: (LAP-INPEB, 2006)

Os plasmas dividem-se em plasmas de baixa temperatura (entre 3000 e 70000K) e os plasmas de alta temperatura (acima de 70000K). Dentro dos plasmas de baixa temperatura existem os plasmas frios (não há equilíbrio termodinâmico) e os plasmas térmicos (há equilíbrio termodinâmico). Nos plasmas frios os electrões estão mais quentes (20000K) que as restantes partículas (600K) enquanto que no plasma térmico as partículas estão todas à mesma temperatura. Geralmente o plasma frio é obtido a baixa pressão (pressão abaixo de 1atm) e o plasma térmico a alta pressão (acima de 7atm) (LFTP-UEC, 2002). O plasma térmico é produzido a alta temperatura por corrente contínua (dc), alternada (ac) ou radiofrequência (RF) ou ainda por micro-ondas. Estes aparelhos produzem plasma com energia de electrões e iões na ordem dos 1-2eV e com uma baixa ionização do gás. No plasma frio a temperatura dos iões é diferente da dos electrões sendo produzido sob vácuo usando fontes de baixa potência RF, micro-ondas ou corrente contínua (dc) (ROTH, 1995).

4.4 Produção de plasma

A aplicação de plasma sobre diversos materiais tem demonstrado a sua diversa aplicabilidade, nomeadamente através da alteração superficial de substratos, alteração de propriedades dos materiais, acção de limpeza, hidrofilição.

Existem vários tipos de indução da ionização de gases com o objectivo de produzir plasma, nomeadamente:

“Glow discharge” – a formação do plasma dá-se por aplicação de corrente eléctrica contínua (dc), micro-ondas, de baixa frequência (50Hz) ou radiofrequência (40kHz, 13.56Mhz) entre dois ou mais pares de eléctrodos. Este tipo de produção de plasma dá-se a baixa pressão. Também se pode usar esta técnica em vácuo usando-se uma fonte de energia micro-ondas (VERSCHUREN e KIEKENS, 2001).

Descarga CORONA – neste caso o plasma forma-se à pressão atmosférica, aplicando-se uma baixa frequência ou uma tensão de alta voltagem entre dois eléctrodos. As descargas coronas são pouco luminosas (VERSCHUREN e KIEKENS, 2001).

“Dielectric-Barrier Discharge” – o plasma forma-se pela diferença de tensão entre um par de eléctrodos em que pelo menos um deles se encontra revestido por um material dieléctrico. As descargas plasmáticas resultantes são luminosas (VERSCHUREN e KIEKENS, 2001).

4.5 A aplicação de plasma na indústria têxtil

A aplicação da tecnologia plasmática na indústria têxtil teve início nos anos sessenta na União Soviética onde desde então se desenvolveram as maiores máquinas de produção em larga escala com largura de tecido acima dos 3.4m apresentando este país uma grande experiência industrial neste ramo. O plasma era então produzido em reactores em vácuo rolo-contra-rola, apresentando apenas como limitação a quantidade de material que poderia ser tratado em cada partida, pois o diâmetro do rolo não podia exceder os 70cm. Têm sido desenvolvidos novos processos de aplicação plasmática à pressão atmosférica com vantagem destes poderem fazer parte do processo têxtil em contínuo enquanto que o processo em vácuo não (VERSCHUREN e KIEKENS, 2001). Os problemas de adopção desta tecnologia à realidade industrial estão relacionados com as larguras e velocidades atingidas. Os plasmas atmosféricos disponíveis incluem descargas CORONA, descargas de barreira dieléctrica (DBD) geradas por placas paralelas e OAUGDP (one atmosphere uniform glow discharge plasmas). A utilização de gases no meio plasmático, essencialmente usados nos plasmas de vácuo, mas

também possível com os que trabalham à pressão atmosférica, permite resultados interessantes ao nível da activação de superfície (ROTH, 1995).

O tratamento plasmático pode ser aplicado como pré-tratamento ou como acabamento final. Os tratamentos plasmáticos de materiais têxteis podem ser tratamentos de superfície, em que apenas as fibras da superfície do material são tratadas, ou tratamentos de volume em que a totalidade das fibras que constituem o material são afectadas. Nos tratamentos de superfície conseguem-se aumentos da molhabilidade e da capacidade de impressão dos têxteis. Nos tratamentos de volume todas as fibras são afectadas conseguindo-se alterações de propriedades como a tingibilidade, a coesão e a resistência dos tecidos (ROTH, 1995).

Como pré-tratamento, o melhoramento de propriedades como a molhabilidade ou a adesão para processos posteriores de tingimento ou de estampagem, conduz à diminuição da quantidade de produtos químicos necessária (molhantes, agentes de adesão), à redução de corante utilizado por aumento do rendimento tintorial com menos custos e menor poluição das águas. Apresenta-se assim, como um método com redução de custos em produtos, em energia, em tratamentos de águas menos intensos, menor poluição e possíveis melhorias na qualidade dos tratamentos posteriores (VERSCHUREN e KIEKENS, 2001).

Kutlu fez uma recolha dos mais recentes estudos da aplicação de plasma a materiais têxteis apresentados de seguida. Poll *et al.* (2001) estudaram a hidrofilição de tecidos de algodão tratados com plasma de oxigénio. Nesse estudo fez-se variar a pressão e tempos de tratamento obtendo-se uma hidrofilição completa para um plasma de baixa pressão (0.6-8mbar) após cerca de 700s de tratamento. Verificaram também que se usassem a pressão atmosférica ocorria a degradação do tecido de algodão e um aumento da temperatura. Malek e Holme (2001) estudaram os efeitos do plasma de baixa temperatura, com ar e com oxigénio, sobre as propriedades químicas das fibras de algodão. Usaram um reactor de radiofrequência (RF) com tensão entre 70-120W, tempos a variar entre 0s e 2000s e pressão de 9Pa. Concluíram que ocorreram várias alterações nas fibras tornando-se estas mais hidrófilas, mas perdendo peso pela acção de erosão do plasma sobre as fibras. Para além do algodão foram igualmente efectuados estudos sobre a hidrofilição do linho, polipropileno e lã. Wong *et al.* (2001) estudou o efeito do plasma sobre o linho. Usou um reactor RF de oxigénio e árgon, sob pressão a 15Pa, tensão entre 100W e 200W e tempos de tratamento entre 2.5s e 3600 minutos. Concluiu que se consegue aumentar a hidrofilição do linho com baixos tempos de

tratamento não se conseguindo maior eficácia com tempos de exposição maiores mas sim degradação das fibras. Molina *et al.* (2003) efectuou estudos sobre a aplicação de plasma de vapor de água sobre a lã, analisando os seus efeitos sobre o encolhimento, resistência e ângulo de contacto. Usou um reactor RF com pressão de 100Pa, tensão de 100W durante 10s, 40s, 120s e 600s. Verificou um aumento da hidrofiliidade bem como uma diminuição do encolhimento. Yosefi *et al.* (2003) estudaram a hidrofiliidade do polipropileno após tratamento plasmático a baixa pressão e temperatura, por plasma de oxigénio, com durações de tratamento de 60 e 120 segundos. Além de estudos de hidrofiliização foram igualmente efectuados estudos de hidrofobação de fibras de algodão e de poliamida por aplicação de descargas plasmáticas. McCord *et al.* (2003) estudaram a aplicação com plasma de CF_4 e C_3F_6 usando um reactor RF nas seguintes condições de tensão e pressão: para o CF_4 usaram tensão entre 100W e 300W a 50 mTorr e 75mTorr; para C_3F_6 usaram tensão de 50W a 160W e pressão de 50 MTorr, 100 MTorr e 150MTorr. Os tempos de aplicação estudados foram de 30 e 60s. Nestes ensaios verificou-se um aumento da hidrofobicidade tendo sido superior nas amostras tratadas com C_3F_6 . Yip *et al.* (2001) usaram um gerador “glow discharge” para gerar plasma de CF_4 a baixa temperatura (pressão de 4Pa, tensão de 100W e tempos de tratamento de 300 a 1800minutos) sobre fibras de poliamida com o objectivo de analisar a hidrofobicidade obtida, tendo-se verificado um aumento desta propriedade (KUTLU e CIRELI, 2004).

Ainda segundo o resumo bibliográfico de Kutlu, também se efectuaram estudos no sentido de melhorar a feltragem das fibras de lã por aplicação de plasma. Kan *et al.* (2001) usaram plasma de oxigénio, “glow discharge” a 10Pa, com tensão de 80W durante 5 minutos para quatro tipos de lã com diferentes diâmetros. Verificaram resultados muito idênticos para todos os tipos de lã usados, com diminuição da feltragem, maior tingibilidade mas com degradação das fibras. Também sobre a lã foram efectuados ensaios combinados entre a aplicação de plasma e tratamento enzimático para melhoramento da tingibilidade e do toque. Canonica e Mori (2001) usaram para esse estudo plasma de ar a baixa pressão (100Pa) conseguindo tingir mais intensamente combinando os dois processos do que usando só o tratamento enzimáticos, tendo a junção das enzimas melhorado o toque. Pane *et al.* (2001) estudaram o uso de plasma na gravura e revestimento de fibras acrílicas para resistência à água para produtos de exterior. Usou plasma de oxigénio a 200W durante 3, 5 e 10 minutos como pré-tratamento e nos revestimentos usou os gases árgon, fluorcarbono e hidrocarbono.

Concluiu que podia substituir os processos tradicionais pelo tratamento plasmático tendo obtido resultados de resistência à água e toque superiores (KUTLU e CIRELI, 2004). Consegue-se a hidrofobação do tecido de algodão usando plasma de hexametildisiloxano (HMDSO) obtendo-se uma superfície muito macia. Outra forma de tornar hidrófobo o algodão é usando plasma de hexafluoretano (HOCKER, 2002). Tsai *et al.* (1997) estudaram o efeito de descargas plasmáticas, sobre não-tecidos poliméricos, produzidas por um reactor OAUGDP que usava para além do ar outros gases, tendo encontrado oito parâmetros que afectavam a molhabilidade: a voltagem aplicada aos eléctrodos de RF, a frequência RF aplicada, a distância entre os eléctrodos, o fluxo de gás na superfície do tecido, o tipo de gás usado, a temperatura do gás, a humidade do tecido e a duração do tratamento. Tsai *et al.* (1994) descobriram igualmente que os gases com a presença de oxigénio são mais efectivos e que a ligação deste aos hidrocarbonetos provocam efeitos bastante duráveis, ou até mesmo permanentes, de molhabilidade (KUTLU e CIRELI, 2004).

A durabilidade da molhabilidade dos tecidos obtida pelos tratamentos plasmáticos é um parâmetro bastante importante. Se, como característica necessária a um tratamento têxtil posterior, o decréscimo dessa propriedade, desde que não seja muito acentuado, não apresenta qualquer problema, no tratamento como atribuição da propriedade de hidrofiliidade como característica do produto aquando da venda ao público, já o é. Para o processamento têxtil trata-se de controlar a altura em que o tratamento plasmático será aplicado existindo mesmo a possibilidade de este ser efectuado em contínuo. Quando se trata da obtenção de propriedades finais do artigo para venda então a molhabilidade deverá manter o mesmo nível pelos menos seis meses. Estudos efectuados com plasma produzido por OAUGDP em não-tecidos de polipropileno usando como gases o CO₂ e o CO₂+O₂, conseguiram-se manter os níveis de hidrofiliidade mais de um ano sendo portanto possível obter resultados de durabilidade da propriedade de forma satisfatória por aplicação de plasma. Resultados similares para a adesão superficial, com decréscimo lento da propriedade obtida, foram encontrados por Neusch e Kieser (1984). Os efeitos definitivos existirão se estiverem associados por exemplo à presença de substâncias, como óleos, que diminuíam por exemplo a hidrofiliidade. Uma vez retirada esta película, o tecido fica hidrofílico e assim se manterá. Se por outro lado a hidrofiliidade for obtida pela eliminação de finas camadas de contaminantes hidrofóbicos e esta for capaz de se restabelecer então o efeito será apenas temporário (ROTH, 1995).

Têm sido obtidos muito bons resultados de tratamento plasmático sobre fibras naturais quer de origem animal (fibras proteicas) quer de origem vegetal (fibras celulósicas). O tipo de plasma mais utilizado em fibras naturais é o “glow discharge” de pressão intermédia ou as descargas CORONA (pressão atmosférica). O interesse comercial nos tratamentos plasmáticos sobre fibras naturais ainda não é muito, derivado essencialmente das suas limitações de aplicabilidade industrial sendo de prever que com os avanços nessa área a situação se altere (ROTH, 1995).

Embora as fibras naturais apresentem uma série de vantagens relativamente às artificiais estas últimas são mais estáveis, “limpas” e mais resistentes tendo sofrido uma maior evolução em termos de tratamentos plasmáticos pela facilidade derivada destas vantagens. A lã e as peles, por exemplo, estão cobertas por um óleo derivado da sua origem (animal) que os torna hidrofóbicas comprometendo a sua molhabilidade, tingibilidade e apetência para a impressão. Por outro lado a ondulação que os fios de lã têm naturalmente, diminui a coesão entre as fibras afectando por exemplo a sua resistência (ROTH, 1995). Segundo Roth Pavlath (1974) documenta que após a exposição de tecidos de fibras naturais a descargas CORONA atmosférico, a resistência em molhado aumentava consideravelmente. A exposição de fios de algodão a descargas “glow discharge” de pressão intermédia também aumentava a resistência à tracção. Pavlath relata também um aumento em cerca de 20% da resistência das fibras, aumento da tingibilidade, resistência à abrasão, molhabilidade e encolhimento em fibras de lã quando tratadas com plasma de pressão intermédia, com um grau de reversibilidade variável (ROTH, 1995).

4.6 Descarga plasmática CORONA

No processo CORONA há uma corrente que flui entre eléctrodos com uma alta voltagem através de um fluído neutro (normalmente o ar) ionizando-o e criando plasma em torno dos eléctrodos. Neste tipo de plasma só há ionização em redor dos eléctrodos. É igualmente chamada de descarga silenciosa. A descarga CORONA insere-se nas chamadas descargas eléctricas escuras em gases. Denominam-se escuras pelo facto de, à excepção das descargas CORONA de maior energia, não emitirem luz suficiente para ser observadas pelo homem, consequência do baixo número de espécies excitadas (ROTH, 1995).

4.6.1 Fenómeno CORONA

A Figura 22 representa um esquema para compreensão do fenómeno CORONA. Nesta Figura vê-se um círculo de raio a que representa um fino fio eléctrico localizado no eixo de um enorme cilindro de raio b ligado à terra.

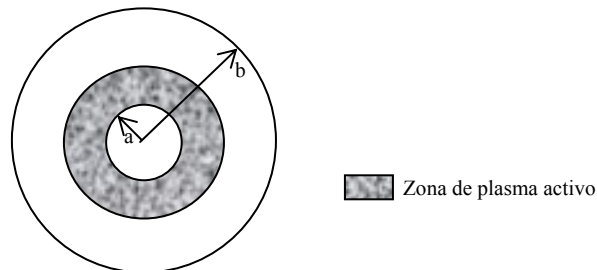


Figura 22 – Esquema exemplificativo da descarga CORONA

O ponto de iniciação de CORONA é o ponto em que a tensão no condutor interno, raio a , é suficiente para que a existência de CORONA seja visível, no caso de descargas mais energéticas, ou que seja detectável o início da corrente plasmática. A identificação do que é plasma caracteriza-se por uma corrente contínua, não localizada, não muito forte. O gradiente do campo eléctrico para pressão e temperatura atmosféricos é de 3Mv/m (30kV/cm). A formação de plasma dá-se quando este ponto é ultrapassado. No caso da Figura 22 o campo eléctrico que se forma é máximo junto ao fio eléctrico (raio a) diminuindo de intensidade à medida que o raio aumenta e tendo valor mínimo no exterior do eléctrodo (raio b). O CORONA pode iniciar-se quer por polaridade positiva quer por polaridade negativa (CORONA positivo ou CORONA negativo). A corrente CORONA que completa o circuito eléctrico é conduzido por iões positivos quando o condutor mais próximo for positivo ou por iões negativos se o condutor mais próximo for negativo (ROTH, 1995).

No caso do tratamento de substratos têxteis com descargas plasmáticas, estas podem ter vários efeitos, como por exemplo, alterar as superfícies dos materiais activando-as, conduzir à quebra de ligações, à descristalização dos materiais e oxidação. Os vários efeitos do tratamento plasmático variam de acordo com a pressão, temperatura e densidade do plasma mas também com o tipo de material. As mesmas condições de tratamento plasmático quando efectuadas em materiais diferentes poderão ter diferentes efeitos. No caso específico dos materiais têxteis a densidade dos tecidos também afecta a eficácia que o tratamento plasmático possa ter. Um tecido menos denso, com menor

número de fios por centímetro quadrado, permitirá um maior acesso ao interior das fibras facilitando a eficácia do tratamento em profundidade.

4.6.2 A tecnologia CORONA usada

No tratamento CORONA usado produz-se uma descarga eléctrica entre um eléctrodo e um contra-eléctrodo ligado à terra, mantendo entre eles uma diferença de potencial de cerca de 10000 volts a uma frequência entre 20 e 40 KHz, sendo o movimento do tecido contínuo e guiado a uma velocidade regulável entre os eléctrodos. Os parâmetros de temperatura e humidade do material são definidos para os limites de trabalho que optimizam os efeitos da descarga: temperatura inferior a 40° C e taxa de humidade inferior a 8%, para o algodão. A descarga é feita através do ar, à temperatura e pressão ambiente.

A diferença entre a máquina CORONA usada neste estudo e as máquinas até agora existentes reside no facto de se usar a cerâmica nos eléctrodos produzindo, nas condições adequadas a cada material, uma descarga CORONA modificada mais uniforme com conseqüente indução de propriedades mais uniformes no tecido.

Já foram efectuados diversos estudos usando a máquina de CORONA modificado utilizado neste estudo, verificando-se que descargas sobre o algodão cru produzem um aumento da rugosidade superficial devido a uma decapagem, o que implica a criação de canais favoráveis a uma melhoria de acessibilidade à fibra. Em termos químicos o tratamento com CORONA modificado provoca uma oxidação superficial com reflexos no comportamento dos materiais durante o seu processamento industrial. O algodão não tratado apresenta em média uma percentagem atómica de carbono de 82.9% e de 14.7% de oxigénio, sendo ainda detectadas pequenas concentrações de Mg, K e N. Após tratamento CORONA modificado verifica-se uma redução da concentração em carbono para 57.8% e um forte aumento de oxigénio até 37.3%, valores que se aproximam dos conhecidos para a celulose pura, denunciando uma maior acessibilidade desta. Os grupos C-O, OCO e COOR aumentam de forma significativa. A descarga CORONA modificada altera a morfologia da cutícula, oxida as gorduras nela existentes aumentando a hidrofiliidade do substrato (SOUTO *et al.*, 1996) (SOUTO, 2003). Este aumento da hidrofiliidade permite estampar e tingir o algodão cru (CARNEIRO *et al.*, 2005) (CARNEIRO *et al.*, 2001). Na estamparia o tratamento prévio da superfície a estampar conduz, conseqüência da oxidação da superfície, a uma reticulação da pasta, por policondensação, mais fácil. A aplicação da descarga CORONA modificada antes

do branqueio conduz a graus de branco superiores e a sua aplicação reduz igualmente o grau de amido das amostras indicando que o processo de preparação dos tecidos de algodão poderá ser encurtado (CARNEIRO *et al.*, 2004) (CARNEIRO *et al.*, 1999). A utilização do CORONA modificado sobre o linho demonstrou igualmente aumentar a hidrofiliidade (ZIMNIEWSKA *et al.*, 2005) (KAZOWSKI *et al.*, 2004). Em todos os estudos efectuados verificou-se sempre uma boa uniformidade das características estudadas ao longo dos tecidos.

Um dos problemas associados à mercerização tradicional prende-se com a dificuldade de recuperação do banho alcalino que inclui não só a soda cáustica, como também o agente molhante, que é necessário para a redução da tensão superficial da solução alcalina para que haja penetração desta até ao interior das fibras. O uso do tratamento CORONA como substituinte do agente molhante ajudaria a resolver esta situação tornando a recuperação do banho alcalino mais fácil assim como eliminando o agente poluente que constitui o próprio molhante.

Capítulo 2 – Parte Experimental

1 Materiais

Os materiais usados são tecidos 100% algodão de estrutura cetim em três estádios do processamento têxtil: algodão em cru, saído directamente da tecelagem; algodão descolado, após eliminação do encolante e algodão branqueado, após eliminação do corante natural do algodão.

2 Técnicas

2.1 Absorção da gota

O tempo de absorção da gota de um líquido, água ou hidróxido de sódio, foi determinado segundo a norma AATCC-39-1980.

O provete é ligeiramente tensionado e sobre ele é deixada cair, de uma altura fixa, uma gota do líquido em estudo. Cronometra-se o tempo que decorre desde a gota entrar em contacto com a superfície do tecido até que esta seja completamente absorvida.

Este ensaio deve ser efectuado sempre pelo mesmo operador pois o tempo de reacção de activação e paragem do cronómetro varia de pessoa para pessoa. O ângulo de observação e as condições de luminosidade são também mantidos constantes.

2.2 Ângulo de contacto

A noção de ângulo de contacto foi descrita a primeira vez por Thomas Young em 1805 e continua ser uma das formas mais eficazes de caracterizar as propriedades superficiais dos materiais, bem como as interacções energéticas entre sólidos e líquidos. O valor do ângulo de contacto resulta da concorrência entre as forças de coesão entre as moléculas do líquido e as forças de adesão entre o líquido e o sólido. Se o trabalho das forças de coesão das moléculas do líquido for superior às forças de adesão entre líquido e sólido, então a gota manterá a sua forma sobre o sólido, se acontecer o contrário a gota espalhar-se-á, de uma forma mais rápida ou mais lenta, pela superfície do sólido (YILDIRIM, 2001).

A molhabilidade de um tecido pode ser avaliada pelo ângulo de contacto do líquido em questão com o tecido. O ângulo de contacto é a medida do ângulo que se forma entre a superfície sólida (no nosso caso o tecido) e a linha no ponto de contacto do líquido com o sólido. Um ângulo de contacto com 0° corresponde uma superfície que se molha completamente, de 0 a 90° corresponde ao espalhamento da gota que resultará numa superfície parcialmente molhada, ou que demora algum tempo a conseguir absorver a totalidade do líquido, um ângulo superior a 90° significa que o líquido manterá a sua forma de gota sobre a superfície sólida (KSV, 2006) (KWOK e NEUMANN, 1999).

2.3 Determinação da contracção do tecido

São vários os processos de preparação do algodão em que as fibras/fios/tecidos sofrem contracção provocada pelas condições mecânicas e térmicas durante os processos. Durante a mercerização a contracção dos fios é justificada pelo inchamento das fibras causado pela acção da solução de soda cáustica. As fibras incham, tornam-se mais circulares aumentando de diâmetro, facto que é facilmente verificado por visualização do corte transversal. O aumento do diâmetro das fibras implica necessariamente o aumento de diâmetro do fio que as contém. Assim, quando os fios aumentam de diâmetro forçam os restantes fios que se encontram entrelaçados com eles, também eles inchados, ajustando-se no espaço e provocando o encolhimento do tecido. A Figura 23 exemplifica o processo de encolhimento por inchamento das fibras:

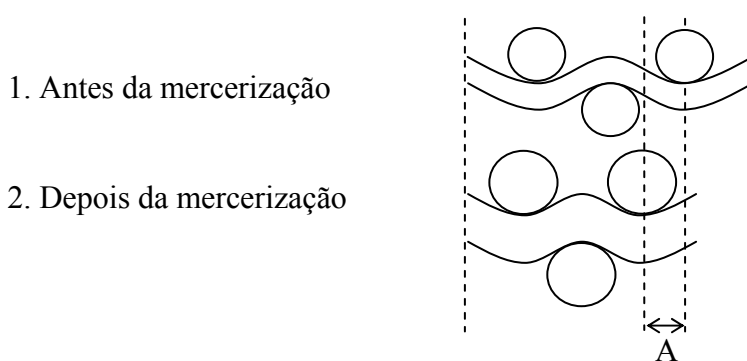


Figura 23 – Representação da contração antes e após mercerização

Na Figura 23 as linhas onduladas representam os fios de trama e os círculos os fios de teia. Na parte superior da Figura está representada a posição relativa dos fios antes de sofrerem um inchamento por ação da solução de hidróxido de sódio na mercerização. Na parte inferior representa-se o reajustamento dos fios de teia e de trama face ao aumento do diâmetro dos fios, consequência do seu inchamento. A distância A, deslocação da posição do fio por reajuste do espaço, corresponde ao encolhimento que o tecido sofreu.

O encolhimento do tecido consequência do inchamento dos fios é usualmente traduzido pela percentagem de contração do tecido.

$$\%C = \frac{l_i - l_f}{l_i} \times 100$$

%C Contração em percentagem

l_i Distância inicial (antes da mercerização)

l_f Distância final (após a mercerização)

2.4 Determinação do pH de tecidos

Uma forma de avaliar se as lavagens e neutralização das amostras foram eficazes, consiste na determinação do pH, por dar indicações acerca da acidez ou alcalinidade da amostra.

A determinação de pH foi efectuada de acordo coma norma AATCC 81-1989. Assim, as amostras foram fervidas durante 10 minutos em água destilada (quantidade de água destilada 25 vezes o peso da amostra), deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e mediu-se o valor de pH.

2.5 Número de Actividade de Bário (NAB)

As amostras mercerizadas absorvem mais o alcali hidróxido de bário do que o hidróxido de sódio sendo mais fácil na prática a determinação da quantidade absorvida. Assim, utiliza-se a quantidade absorvida deste alcali pelo substrato mercerizado como indicador do grau de mercerização. Este ensaio é denominado por Número de Actividade de Bário (NAB). Para determinar o NAB usou-se a norma AATCC 89-1998.

O método consiste em emergir individualmente, as amostras mercerizadas e uma amostra não-mercerizada do mesmo tecido, numa solução de hidróxido de bário por um tempo definido, após estas terem sido tratadas de forma a eliminar qualquer material estranho. Após esse tempo de imersão retira-se uma porção do banho e titula-se com uma solução de ácido clorídrico. A relação entre o hidróxido de bário absorvido pela amostra mercerizada e a o absorvido pela amostra não-mercerizada, multiplicado por cem, dá-nos o número de actividade de bário (NAB).

De acordo com a norma AATCC 89-1998 um Número de Actividade de Bário entre 100 e 105 indica a não mercerização do tecido, entre 105 e 150 indica uma mercerização incompleta e acima de 150 uma mercerização completa.

2.6 Espectrofotometria de reflexão

2.6.1 Colorimetria

A cor é sem dúvida um dos principais parâmetros de avaliação dos tecidos têxteis tingidos. Por um lado temos as questões da moda que impõem a cada estação diferentes cores, e por outro a capacidade de reprodução e rendimento colorístico essenciais ao sucesso de qualquer tinturaria. É muito importante pois, que a cor seja correctamente avaliada para que a reprodutibilidade seja efectivamente atingida. Até aos anos cinquenta a avaliação da cor era efectuada de forma subjectiva: a olho-nu. Só por esta altura começam a surgir os primeiros equipamentos para avaliação da cor e só nos anos setenta se torna prática comum o seu uso na indústria. Actualmente os equipamentos de avaliação da cor tornaram-se essenciais em qualquer indústria tintureira para avaliação da cor, grau de branco, etc. Dada a complexidade da avaliação da cor e rendimento tintorial dos tecidos foram desenvolvidos alguns parâmetros matemáticos, baseados em experiências científicas, que quantificam a cor ou fazem comparações entre cores. Os princípios da quantificação da cor que são actualmente aceites e usados pela comunidade científica são os desenvolvidos pela “Commission Internationale de l’Éclairage” (CIE).

Esta comissão é considerada a mais importante na área e é reconhecida pela ISO (International Standards Organization) como uma entidade de normalização internacional (MARCUS, 1999).

2.6.2 Tonalidade, Luminosidade e Saturação

A avaliação da cor é um problema complexo. A cor é uma característica que não é intrínseca aos materiais, depende da fonte de iluminação, da forma como o material reflete ou absorve a luz e dos olhos e cérebro do avaliador em questão. A cor é pois um dos aspectos da aparência. A colorimetria, medição da cor, tenta quantificar a percepção da cor.

Para descrever a cor é necessário usar três termos em consequência da sua tridimensionalidade: tonalidade, luminosidade e saturação (ver Figura 24).

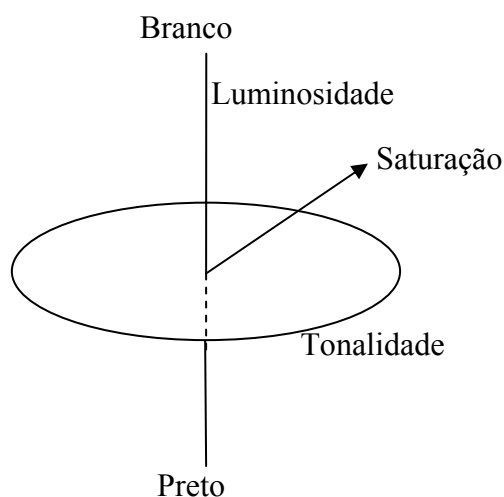


Figura 24 – Representação da tridimensionalidade da cor

A tonalidade distingue a cor verde da cor azul, da cor amarelo, etc. A luminosidade indica se uma cor é mais clara ou mais escura que outra. A saturação é das três características a mais difícil de explicar. A saturação diz-nos o quão afastada está uma cor do cinzento. Este parâmetro permite-nos, por exemplo, distinguir uma cor pastel de uma cor brilhante sendo que a cor pastel apresenta uma saturação baixa e a cor brilhante uma saturação alta (MARCUS, 1999).

2.6.3 Iluminante

Fonte de luz e iluminante são dois conceitos distintos. Uma fonte de luz é uma entidade física que produz luz visível e um iluminante é apenas uma tabela numérica de valores da distribuição da energia espectral, não implicando a utilização de uma fonte de luz. O iluminante mais utilizado em colorimetria é o iluminante série D, mais especificamente o D65 por representar uma média da luz diurna (BENTHAM, 1997).

2.6.4 Reflectância e Transmitância

No caso dos tecidos têxteis, como são objectos opacos, absorvem e reflectem luz (Figuras 25 e 26). Os espectrofotómetros medem a reflectância ou transmitância do material. Um valor baixo de reflectância indica que o objecto absorveu a maior parte da luz que lhe foi emitida, enquanto que um valor alto significa que absorveu apenas uma pequena parte e reflectiu todo o resto.

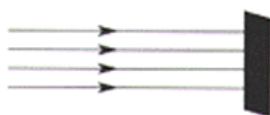


Figura 25 – Fenómeno da absorção da luz

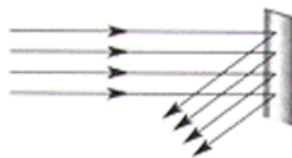


Figura 26 – Fenómeno da reflexão da luz

Um objecto vermelho por exemplo, absorve na zona verde e azul do espectro e reflecte na zona vermelha. Os valores tristimulus são obtidos combinando a informação da reflectância ou transmitância, dos valores da distribuição de energia espectral do iluminante utilizado e dos valores encontrados pelo observador padrão.

2.6.5 Parâmetros de avaliação de cor (CIELAB)

A utilização da avaliação da cor usando espectrofotómetros é muitas vezes efectuada com o objectivo de comparar duas amostras. Neste sentido têm sido desenvolvidas diversas equações para determinação da diferença de cor entre amostras. As mais utilizadas são as CIELAB desenvolvidas pela CIE (1976).

As coordenadas CIELAB são: L^* (luminosidade); a^* , b^* , C^*_{ab} (saturação) e h_{ab} (ângulo da tonalidade). Um valor negativo de ΔL^* significa que o ensaio está mais escuro que a amostra padrão, um valor negativo de ΔC^*_{ab} significa que o ensaio tem uma saturação mais baixa que a amostra padrão. Quando o ângulo de tonalidade h_{ab} do ensaio é maior que o da amostra padrão então o valor ΔH^*_{ab} é positivo e vice-versa.

Temos assim:

- Diferença Total de Cor: ΔE ou DE ;
- Diferença em Luminosidade: ΔL ou DL ;
- Diferença em Tonalidade: ΔH ou DH ;
- Diferença em Saturação: ΔC ou DC ;
- Diferenças em Cor amarela/Cor azul: Δb ou Db ;
- Diferenças em Cor vermelha /Cor verde: Δa ou Da , (ZARUBICA *et al.*, 2005).

2.7 Microscopia óptica e Microscopia electrónica

Foram utilizados dois tipos de microscópios neste trabalho: o óptico e o electrónico. A análise do tingimento das fibras foi efectuada com a ajuda do microscópio óptico que permitiu avaliar a profundidade de penetração do corante no interior das fibras. Contudo, para a determinação da relação entre os diâmetros maior e menor de cada uma das fibras de algodão, as imagens obtidas com o microscópio óptico não apresentavam nitidez suficiente para se efectuarem as medições, tendo sido necessário recorrer ao microscópio electrónico de varrimento (SEM).

Na microscopia de varrimento faz-se incidir um feixe de electrões ao longo da amostra (varrimento). Os electrões quando reagem com a amostra provocam a emissão de electrões secundários. As características dos electrões emitidos pela amostra dão indicações acerca desta, como por exemplos informações acerca da sua estrutura e os detalhes topográficos. Recolhendo e tratando a informação dada pelos electrões emitidos pela amostra é possível construir uma imagem desta com elevada precisão e para imagens muito mais pequenas que com o microscópio óptico, que utiliza a luz para obtenção das imagens.

2.8 Solidez dos tintos à lavagem

No ensaio de solidez à lavagem avalia-se, após simulação de várias lavagens, a alteração de cor da amostra por comparação com a amostra inicial usando uma escala de

cinzentos. É igualmente avaliado o manchamento dos testemunhos utilizados no ensaio. O objectivo é avaliar a alteração de cor provocada pela lavagem. Procedeu-se ao ensaio de acordo com a norma NP EN ISO 105-C06 (1999).

2.9 Solidez dos tintos à fricção

No ensaio de solidez à fricção, fricciona-se a amostra com um testemunho seco e outro molhado avaliando-se a alteração sofrida pela amostra, por comparação com a zona não friccionada e o manchamento, por escala de cinzentos, dos testemunhos friccionados.

As escalas de cinzentos para avaliação da alteração de cor e para a avaliação do manchamento são diferentes. Efectuou-se o ensaio de acordo com a norma NP EN ISO 105-X12:1993/Parte X12 (1995).

2.10 Escala de cinzentos para a avaliação da alteração de cor

A escala de cinzentos para avaliação da alteração de cor é constituída por cinco pares de tiras de papel de cor cinzenta (Figura 27). Cada par corresponde a um nível de contraste diferente, que corresponde a um determinado nível de alteração de cor. O grau 5 é constituído por duas tiras idênticas correspondendo à não alteração de cor da amostra. Os restantes quatro graus são constituídos por uma tira de referência, idêntica à de grau 5, e outra cada vez com menor intensidade de cinzento à medida que o grau diminui, sendo o grau 1 o que apresenta maior diferença entre as tiras e portanto maior alteração de cor. Procedeu-se de acordo com a norma NP EN 20 105-A02 (1995) (TAYLOR, 1990).

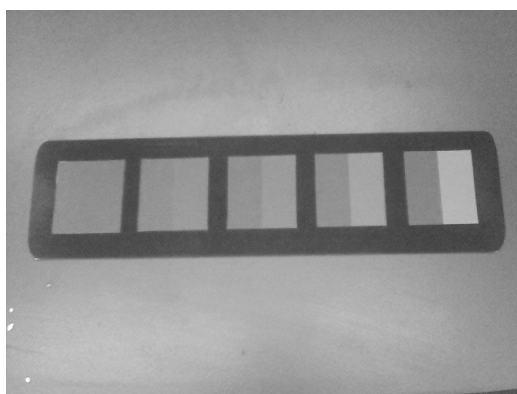


Figura 27 – Fotografia da escala de cinzentos para avaliação da alteração da cor

2.11 Escala de cinzentos para avaliação do manchamento

Esta escala de cinzentos é constituída por cinco pares de tiras de papel em que o par correspondente ao não-manchamento é branco, e correspondente ao grau 5, e os restantes quatro pares são constituídos por uma tira de referência branca idêntica à de grau 5 e outra de cor cinzenta (Figura 28). A tira com maior intensidade de cor cinzenta corresponde ao maior manchamento, grau 1. Procedeu-se de acordo com a norma NP EN ISO 20 105-A03 (1995). A avaliação através de escala de cinzentos tem de ser efectuada sob iluminação estandardizada (TAYLOR, 1990).

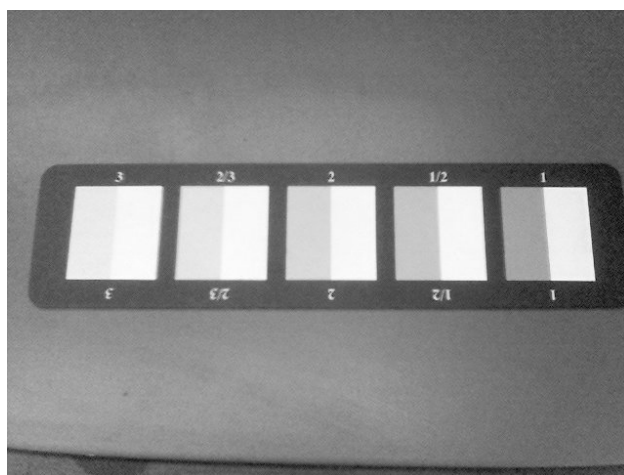


Figura 28 – Fotografia da escala de cinzentos para avaliação do manchamento

2.12 Teste da benzopurpurina

De acordo com Karmakar o grau de mercerização do algodão pode ser determinado por avaliação da cor obtida pelas amostras após tratamento com uma solução de benzopurpurina. As amostras que apresentam cor mais intensa são as mais mercerizadas (KARMAKAR, 1999).

Trataram-se as amostras durante 30 minutos com uma solução de benzopurpurina a 0.5%. Após lavagem e secagem das amostras avaliou-se a cor obtida por espectrofotometria. O espectrofotómetro utilizado foi o SF-600+CI da Datacolor e os parâmetros de cor usados para comparação da cor obtida foram os da CIELAB, determinados pelo software Datamatch 3.1. O iluminante usado foi o D65/10°.

2.13 Brilho

A forma como os materiais reflectem a luz incidente sobre a sua superfície é que determina o brilho que é observado. Uma superfície que reflecte toda a luz que nele incide de uma forma regular, com ângulo de incidência igual ao ângulo de reflexão, como os espelhos, apresenta reflectância especular (Figura 29).

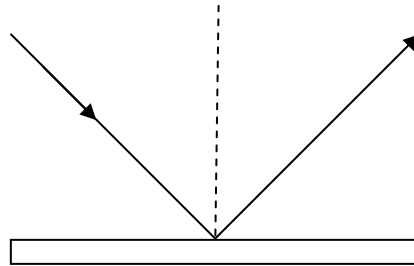


Figura 29 – Reflectância especular

O brilho corresponde à luz que é reflectida especularmente e que tem a mesma composição da luz incidente, isto é, que não sofreu qualquer fenómeno de subtracção. Em superfícies de carácter irregular, a luz é reflectida em múltiplas direcções, isto é, difusamente (Figura 30).

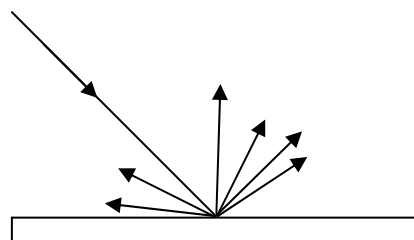


Figura 30 – Reflectância difusa

Nos materiais têxteis coexistem os dois tipos de reflectâncias: especular e difusa (Figura 31).

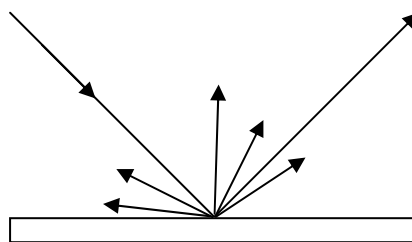


Figura 31 – Reflectância especular e difusa

Existem tecidos que reflectem a luz de forma igual em todas as direcções não tendo praticamente brilho. Exemplos deste tipo de tecidos são os tecidos pesados de lã. O brilho de tecidos como os cetim ou os tafetás são produzidos por uma luz de fundo difusa mas com uma reflexão da luz mais intensa em determinadas direcções (TAYLOR, 1990).

Considera-se que a medida da reflectância especular é um método preciso para a determinação do brilho. O ensaio consiste em fazer incidir uma luz com um ângulo de incidência de 45° sendo medida a reflectância difusa e a reflectância especular.

Contudo, de acordo com Shamey não existe nenhum método que avalie o brilho em tecidos mercerizados, sendo necessário fazer a sua avaliação por observação das mesmas. (SHAMEY e HUSSEIN, 2005).

Outra forma de avaliar o brilho das amostras mercerizadas é através do seu grau de inchamento pois aumentando a área das fibras aumenta o brilho do tecido (KARMAKAR, 1999).

2.14 Raios-X

Os raios-X foram descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen, reitor da universidade alemã de Wurzburg, em 1895 enquanto este realizava ensaios sobre o tubo de raios catódicos (tubo de Crookes) (ALS-NIELSEN e MCMORROW, 2004).

Os raios-X são radiação electromagnética ou seja, a energia é transportada por um campo electromagnético que se propaga sobre a forma de ondas electromagnéticas. As ondas dos raios-X têm comprimentos de onda na ordem dos 10^{-12} m e frequência de 10^{16} Hz (LEITE *et al.*, 2004).

Os raios-X obtêm-se bombardeando a matéria com partículas a grande velocidade, normalmente electrões, obtendo-se essa aceleração fazendo-as passar por um campo eléctrico forte. Num tubo de vácuo os electrões passam da placa negativa para a positiva, sendo a velocidade e energia proporcionais à voltagem aplicada às placas, para que se possa determinar o comprimento de onda dos raios gerados em função da tensão aplicada. Ao chocarem contra a placa de carga positiva, os electrões são obrigados a uma desaceleração brusca gerando energia electromagnética. Desta forma toda a sua energia de movimento converte-se em radiação (LEITE *et al.*, 2004).

2.14.1 Lei de Bragg

Em 1912 Max von Laue concebeu a possibilidade de fazer difracção de raios-X usando como rede de difracção tridimensional uma estrutura cristalina. Mais tarde Sir William Henry Bragg e o seu filho Sir William Lawrence Bragg demonstraram a relação existente, que passou a ser conhecida como lei de Bragg. Esta lei é fundamental para que se possa compreender as estruturas cristalinas por difracção de raios-X (SANTOS, 2002).

A Figura 32 mostra um conjunto de três planos cristalinos com distância interplanar de d e o ângulo de incidência do raio-X: θ .

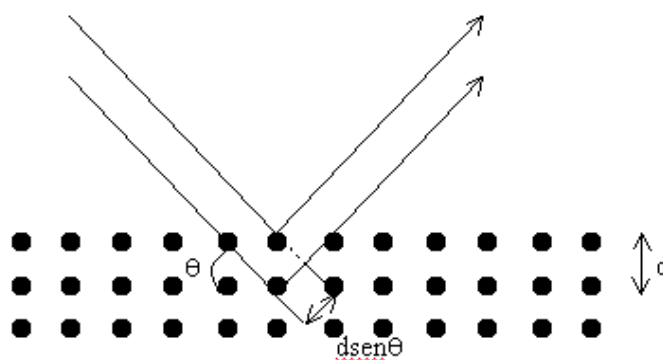


Figura 32 – Representação da difracção dos raios-x.

Fonte: (SANTOS, 2002)

O fenómeno de difracção resulta dos feixes reflectidos por dois planos subsequentes. Ou seja, se a diferença entre os seus caminhos ópticos for um número inteiro de comprimentos de onda, então observa-se um feixe de raios-X caso contrário, não. Assim a lei de Bragg expressa-se pela seguinte expressão:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

em que d é a distância entre planos, θ é o ângulo de incidência do raio-X, n é um número inteiro e λ o comprimento de onda (SANTOS, 2002) (ALS-NIELSEN e MCMORROW, 2004).

Quando um cristal é penetrado por um raio-X este interage com os vários planos de átomos e a onda é difractada. A difracção resulta das várias interferências que ocorrem entre as várias ondas de raio-X. As interferências podem ser construtivas ou destrutivas consoante estas se encontrem ou não em fase. Se as ondas estiverem em fase resulta

uma onda de igual frequência mas com o dobro da amplitude, se não estiverem em fase anulam-se não resultando nenhuma onda. As ondas dos vários planos interferem e dão origem a um feixe difractado a um ângulo 2θ do feixe incidente (LANCEROS-MÉNDEZ, 2003).

2.14.2 Difractómetros

Analisando em 3D todas as difracções 2θ estas definem um cone de difracção correspondendo a cada cone um grupo de planos de difracção com um conjunto diferente de índices de Miller (hkl). O tratamento das informações obtidas pela aplicação de raios-X a cristais pode ser efectuado por difractómetro. O princípio deste método é idêntico aos dos radiogramas de pó, só que em vez de termos reflexos impressos em películas fotográficas, em que a intensidade de cor é indicadora da intensidade da radiação emitida, a sua energia é detectada por um contador que a converte em impulso eléctricos que são amplificados e transmitidos a uma unidade registadora que produz um gráfico: o espectro de raios-X (LANCEROS-MÉNDEZ, 2003).

Quando os raios-X atingem um polímero ou fibra é gerada uma matriz de arcos concêntricos com características específicas de alguns aspectos estruturais das cadeias poliméricas. As características estruturais que normalmente são determinadas são os polimorfismos (diferentes formas cristalinas do mesmo polímero ou fibra), o grau de cristalinidade, perfeição do polímero e orientação das cristalites no polímero (VIGO, 2002).

2.14.3 Índice de Cristalinidade

Segal *et al.* desenvolveram uma fórmula de determinação do Índice de Cristalinidade (I. Cr.) que relaciona a intensidade dos picos obtidos por raios-X, considerados correspondentes à zona cristalina e à zona amorfa da celulose. A fórmula é a seguinte:

$$I.Cr. = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

Nesta fórmula a intensidade do plano 002 corresponde à intensidade de $2\theta=22,6^\circ$ e a intensidade da zona amorfa corresponde à intensidade de $2\theta=18^\circ$ (SEGAL, 1971).

Os picos referentes à zona amorfa e à zona cristalina (celulose I e celulose II) já estão largamente identificados por diversos autores. Os picos de celulose I aparecem perto dos 14,5° (plano 101), 16,5° (plano 101) e 22,5° (plano 002) e os picos relativos à celulose II encontram-se perto dos 12,5°, 20° e 22°. O ponto referente à zona amorfa surge próximos dos 18° (BIN *et al.*) (BORYSIK e GARBARCZYK, 2003) (BERNI *et al.*, 1984).

2.15 Espectroscopia de infravermelhos por transformadas de Fourier (FTIR)

A absorção da radiação infravermelha foi descoberta em 1800 por Hershell tendo sido reconhecido o seu potencial como técnica química analítica pela primeira vez por Julius e Coblentz. A aplicação desta técnica aos têxteis surge apenas nos finais dos anos quarenta tendo sido publicado o espectro infravermelho da celulose em 1947 por Rowen *et al.* A aplicação da espectroscopia de absorção infra-vermelha começa a ter uma maior aplicação nos materiais têxteis nos anos cinquenta (BERNI e MORRIS, 1984).

Actualmente a técnica FTIR (Fourier Transformation Infra Red Spectroscopy – espectroscopia de infravermelhos por transformadas de Fourier) é muito utilizada para estudar polímeros celulósicos. Forziati e Rowen verificaram que a conversão de celulose I em celulose II ou em celulose amorfa reduzia a definição de algumas zonas do espectro da celulose em simultâneo com variações de intensidade em alguns comprimentos de onda. Mann e Marrinan analisaram os espectros da celulose cristalizada modificada. Ao mesmo tempo, Liang e Marchessault descreveram com pormenor o espectro infra-vermelho da celulose I e II cristalizada. Mais tarde O'Connor comparou diferentes tipos de células cristalinas da celulose: celulose I, II e III juntamente com a celulose amorfa na região de 850-1500 cm^{-1} . Encontrou analogias interessantes entre a celulose amorfa e a celulose II nas bandas de 1420, 893-897 e 1111 cm^{-1} . Indicaram contudo, as limitações desta fórmula quando aplicada a amostras mercerizadas, pois há mudanças na intensidade destas duas bandas quer para a transformação da celulose I cristalina em celulose amorfa quer, na transformação de celulose I em celulose II por tratamento alcalino. Hurtubise e Krassig utilizaram as absorvâncias de 333, 1163 e 900 cm^{-1} para seguir a transformação de celulose I em celulose II em diversos materiais. Observaram então que o índice de cristalinidade proposto por O'Connor era função da cristalinidade assim como o grau de mercerização. Propuseram pois que se mudasse o nome da fórmula para “índice de ordem lateral”(NAVARRETE, 2002).

Numa outra publicação Nelson e O'Connor propõem um índice de cristalinidade total relacionado com os comprimentos de onda de 1372 e 2900 cm^{-1} como medida de cristalinidade dos materiais celulósicos. Esta nova medida trouxe a vantagem de poder ser usada para celulose I e II e misturas de ambas (SEGAL, 1971).

Para além destes índices de cristalinidade existem outros que se baseiam noutros picos característicos da transformação da celulose I em celulose II, dando indicação da redução de celulose I e aumento da celulose II (1373, 1263 e 1200 cm^{-1}) (OH *et al.*, 2005) (CARRILLO *et al.*, 2004).

A determinação do Índice de Cristalinidade de polímeros semi-cristalinos por FTIR pode ser obtida pela intensidade de bandas sensíveis à cristalinidade. Estas bandas variam de intensidade com a cristalinidade do substrato permitindo determinar o índice de cristalinidade (I.Cr.) pela relação de intensidade dessas bandas (SPERLING, 1992).

2.16 Análise Calorimétrica Diferencial (DSC)

A Análise Calorimétrica Diferencial (DSC-Differential Scanning Calorimetry) consiste numa técnica que estuda o que acontece aos materiais quando aquecidos.

A técnica DSC é uma técnica baseada na determinação do diferencial de fluxo calorífico necessário para manter a amostra em estudo, e uma amostra de referência inerte, à mesma temperatura quando a amostra sofre alterações físicas ou reacções químicas que envolvam a absorção ou libertação de calor. Esta técnica consiste na detecção de alterações químicas ou físicas das substância, em função do tempo, à medida que se varia a temperatura, por aquecimento ou arrefecimento das mesmas a velocidade constante, em condições ideais (NAVARRETE, 2002).

Nos gráficos resultantes de DSC o eixo-x corresponde à temperatura e o eixo-y à diferença de fluxo térmico entre a amostra em estudo e a referência. No caso dos polímeros com parte cristalina e parte amorfa o gráfico obtido do ensaio de DSC será do tipo do da Figura 33.

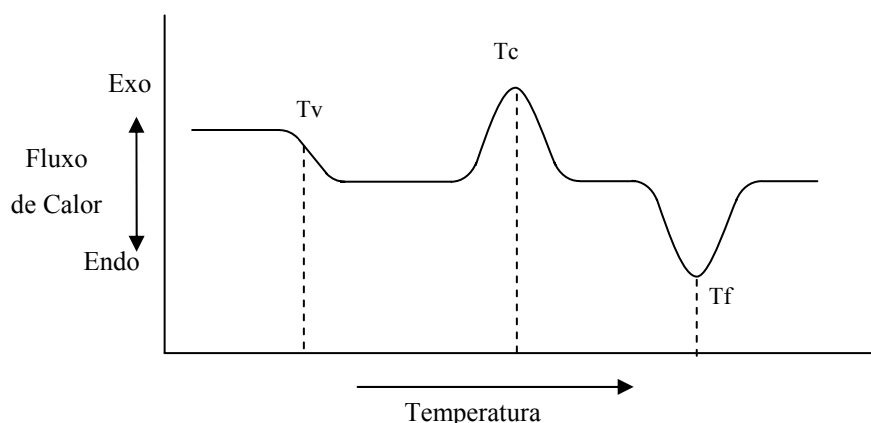


Figura 33 – Representação esquemática de um gráfico tipo de DSC de um polímero

Neste tipo de amostras ao fim de algum tempo o valor do fluxo de calor cai repentinamente significando que a amostra absorveu calor aumentando a sua capacidade calorífica. Este fenómeno ocorre na chamada temperatura de transição vítrea que na realidade não acontece a uma dada temperatura mas sim, dentro de uma gama de temperaturas. O valor da temperatura de transição vítrea (T_v) considera-se como sendo o valor médio do declive correspondente à gama de temperaturas. Acima da temperatura vítrea as moléculas dos polímeros ganham bastante mobilidade e rearranjam-se. À temperatura certa elas ganham energia suficiente para se rearranjarem de forma bastante ordenada formando cristais. A essa temperatura chamamos de temperatura de cristalização (T_c). A área do pico indica-nos a energia latente de cristalização do polímero. A cristalização liberta energia sendo por isso uma transição exotérmica. Contudo, se ultrapassarmos a temperatura de cristalização os cristais começam a fundir perdendo a estrutura ordenada que tinham enquanto cristais. Chamamos de temperatura de fusão (T_f) ao pico mínimo da convolução do gráfico e que corresponde à temperatura em que todos os cristais estão fundidos. Para que este fenómeno aconteça é necessária energia sendo por isso uma transição endotérmica. A área do pico indica-nos o valor do calor de fusão (DPC-USM, 2000a).

No presente estudo o polímero é a celulose. A degradação térmica da celulose ocorre de forma complexa com reacções químicas consecutivas e simultâneas conduzindo à pirólise da celulose e sua posterior combustão. Assim, o gráfico de DSC a obter pouco terá em comum com o acima descrito já que antes mesmo de se atingir a temperatura de transição vítrea a amostra ficará destruída. Numa curva tradicional de DSC da celulose deverá aparecer um pico entre os 110 e 160°C com um mínimo próximo dos 145°C que

se assume dever-se à perda de água da amostra. A absorção da água ocorre quase na sua totalidade nas zonas amorfas da celulose. Usando este facto, Bertrand *et al.* estimaram a acessibilidade da água à celulose, que estando directamente relacionada com a cristalinidade da amostra, nos dá indicações acerca da sua cristalinidade. (BERTRAND e DALE, 1986).

Da mesma forma, usaremos a técnica de DSC e a informação que daí podemos retirar acerca da acessibilidade da água para podermos inferir conclusões acerca da cristalinidade das amostras em estudo.

2.17 Dinamómetro

O dinamómetro (Figura 34) é um aparelho que permite quantificar a resistência mecânica de um tecido pela determinação do Força Máxima e do Alongamento à Ruptura. O provete é preso nas extremidades pelas garras do aparelho estando uma das garras fixa enquanto a outra se desloca com velocidade constante até que haja a ruptura do provete.



Figura 34 – Fotografia do dinamómetro da Hounsfield

2.17.1 Resistência mecânica: força máxima e alongamento na força máxima

A Resistência Mecânica dos tecidos é avaliada pelos seus valores de Força Máxima e Alongamento na força máxima. A Força Máxima corresponde à força máxima a que é sujeita a amostra durante um ensaio em que esta é levada até à ruptura. É normalmente expressa em quilogramas-força, libras ou newtons. O Alongamento à força máxima

refere-se ao aumento do comprimento da amostra, relativamente ao seu comprimento inicial, produzido pela força máxima. Em percentagem o alongamento expressa a razão entre o comprimento após a aplicação da força máxima (L_f) e o comprimento inicial (L_i) (DPC-USM, 2000b).

$$\frac{L_f}{L_i} \times 100 = \text{Alongamento (\%)}$$

O gráfico tipo, do comportamento das fibras em ensaios de teste de resistência máxima, está representado na Figura 35.

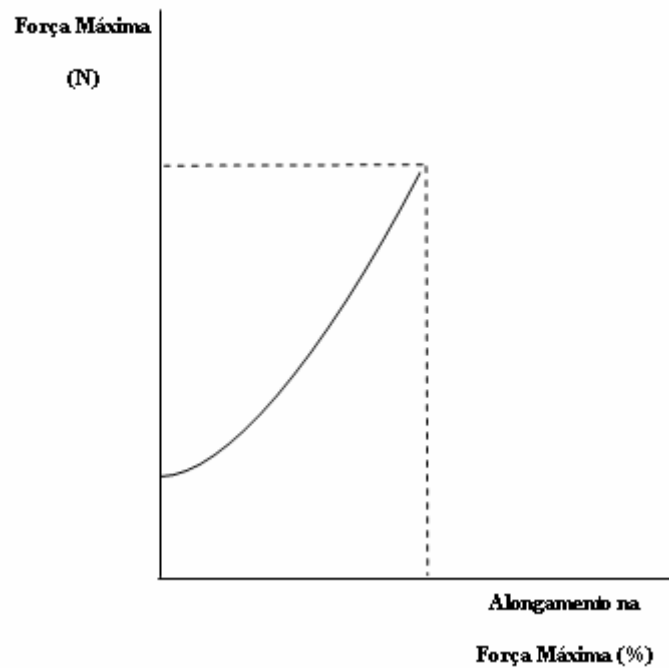


Figura 35 – Gráfico tipo de resistência à tracção de tecidos de algodão

3 Equipamento

3.1 Máquina CORONA

Apresentam-se nas Figuras 36 a 39 fotografias da máquina de descarga plasmática CORONA usada neste estudo.



Figura 36 – Máquina de descarga CORONA laboratorial



Figura 37 – Pormenor da máquina de descarga CORONA: rolos de tensionamento da amostra

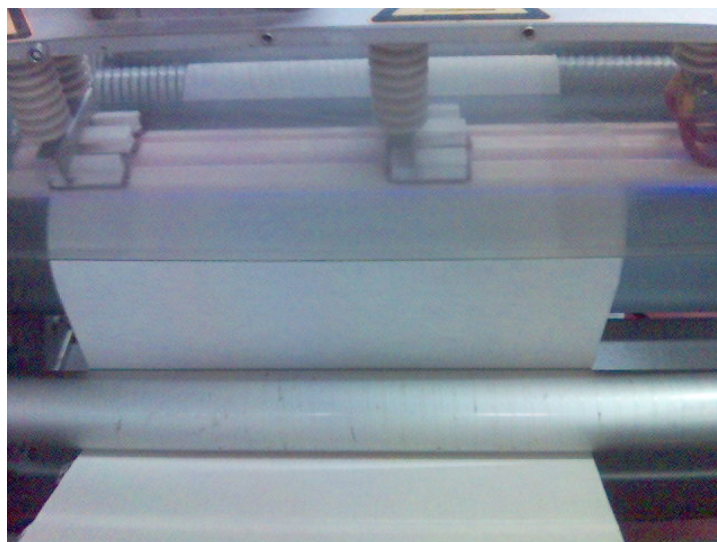


Figura 38 – Pormenor da máquina de descarga CORONA: zona de passagem do tecido pela descarga

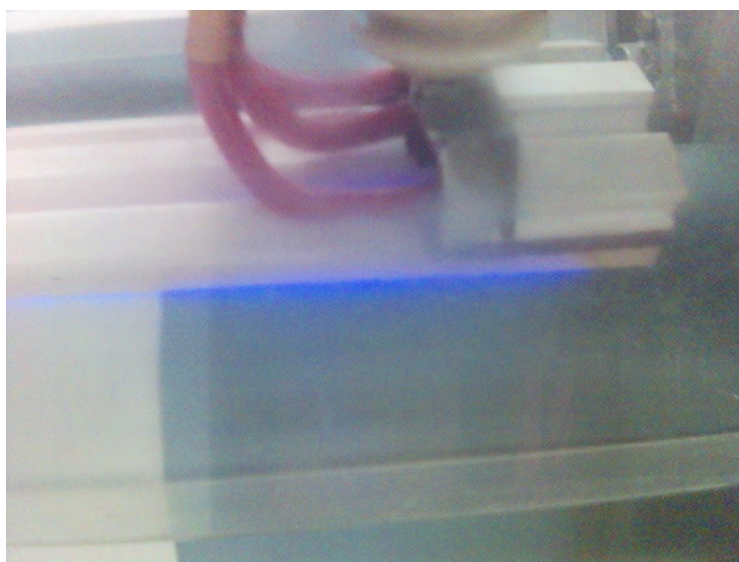


Figura 39 – Fotografia da descarga CORONA

3.2 Equipamento de mercerização

No processo industrial de mercerização a tensão no tecido pode ser efectuada no sentido da trama através de correntes laterais que garantem o tensionamento uniforme e controlado do tecido neste sentido. O tensionamento à teia é feito pelo próprio mecanismo de deslocamento e enrolamento do tecido. O uso de rolos arqueados é outra forma de garantir tensão evitando rupturas naturais no tecido quando ocorre a contracção provocada pelo inchamento da celulose.

O controlo da uniformidade e constância da tensão ao longo do tecido garantem a uniformização do grau de mercerização e das propriedades conferidas pelo processo. Da

inexistência de uma máquina laboratorial de mercerização, surge a necessidade de se criarem dispositivos de tensionamento das amostras que garantam que as condições são mantidas constantes e controladas. Adoptaram-se dois dispositivos de tensionamento pois o quadro que permite aplicar uma tensão exacta, à teia e à trama, por um lado contém peças que não sendo de aço inoxidável se deteriorariam se inseridas na solução alcalina, e por outro é muito pesado, pois os materiais pelos quais é constituído são muito robustos de forma a permitir a aplicação sucessiva de tensão garantindo as mesmas condições, dificultando a sua manipulação pelas várias fases que constituem a mercerização.

No quadro de picos com controlo de tensão (Figura 40) a amostra é presa no quadro por meio de picos, sendo a tensão à teia controlada por molas e a tensão à trama pela deslocação das varetas, onde se encontram os picos de fixação da amostra, até pontos bem definidos previamente marcados na estrutura.



Figura 40 – Fotografia do quadro de picos com controlo de tensão

O quadro de picos sem tensão (Figura 41) tem como objectivo manter a tensão aplicada na amostra no quadro de picos com controlo de tensão. O quadro tem dimensões e picos fixos que são centrados e inseridos na amostra previamente tensionada.

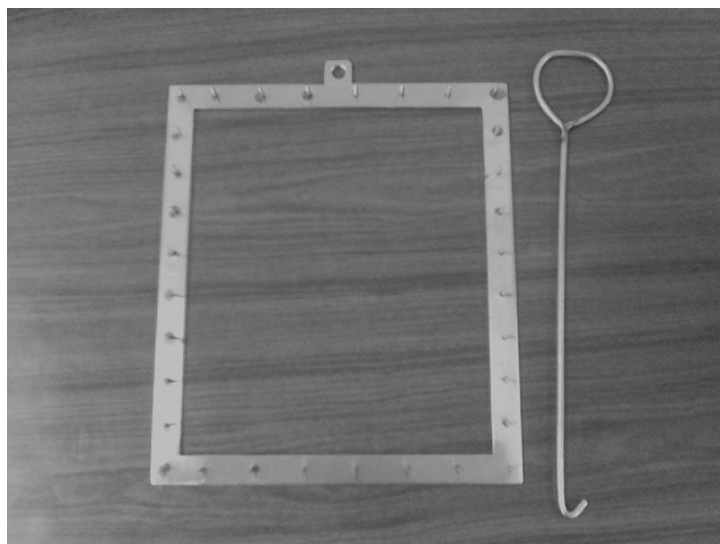


Figura 41 – Fotografia do quadro de picos sem controlo de tensão

Para garantir um controlo correcto da tensão por este método a amostra tem de ter marcadas dimensões bem definidas quando colocada em cada um dos quadros. Quando colocada no quadro com tensão controlada, a amostra tem as dimensões de 43cm (teia) por 37cm (trama) e apresenta as marcações indicadas na Figura 42.

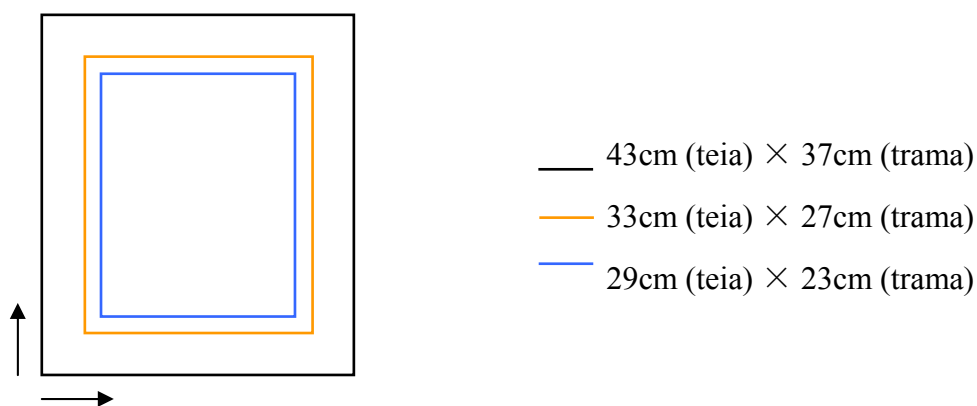


Figura 42 – Representação da marcação das amostras

O rectângulo a preto corresponde às dimensões iniciais da amostra. As linhas que constituem o rectângulo a cor-de-laranja são as linhas pelas quais são alinhados os picos do quadro com controlo de tensão. O quadro sem controlo de tensão é centrado no interior do rectângulo a azul. Após estar fixa no segundo quadro, a amostra é cortada pelas linhas do rectângulo a azul e imersa na solução de hidróxido de sódio.

Para garantir que as amostras estudadas estão uniformemente mercerizadas apenas é aproveitado o centro da amostra de forma a eliminar qualquer pequena variação que possa existir junto dos picos.

4 Procedimento Experimental

O processo laboratorial de mercerização foi projectado mantendo a amostra tensionada em dispositivos que garantam o seu tensionamento uniforme sendo depois mergulhadas numa solução de soda cáustica altamente concentrada, retirada e deixada em repouso ao abrigo do ar, envolvendo-a para isso num saco plástico de forma a impedir a degradação das fibras por oxidação, seguindo-se uma neutralização da amostra e, por último, as lavagens para eliminação total da solução alcalina. Todas as condições de mercerização foram pré-definidas: tensão a aplicar à amostra, concentração da solução de hidróxido de sódio, temperatura, tempo de imersão na solução alcalina, tempo de repouso da amostra após imersão, condições de neutralização e lavagens. Todas estas condições foram definidas de acordo com o material em questão e os objectivos específicos que se pretendiam obter com este tratamento.

4.1 Avaliação da absorção da solução alcalina pelos vários substratos usando ângulo de contacto

Determinou-se o ângulo de contacto do banho alcalino de mercerização com os substratos de algodão cru, descolado e branqueado sem e com tratamento CORONA. A temperatura da solução alcalina foi a mesma que a utilizada na mercerização (60°C). O aparelho usado para determinar os ângulos de contacto foi o DataPhysics OCA (Figura 43).

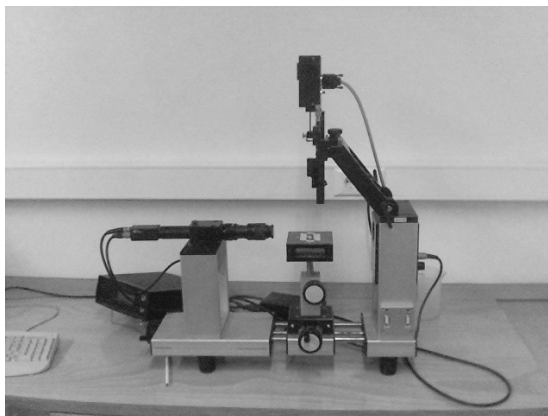


Figura 43 – Fotografia do aparelho de medição do ângulo de contacto

Como a absorção, na maior parte dos casos, é muito rápida fez-se apenas a medição do ângulo de contacto estático, ou seja a medição do ângulo de contacto no preciso momento em que o líquido entra em contacto com o substrato.

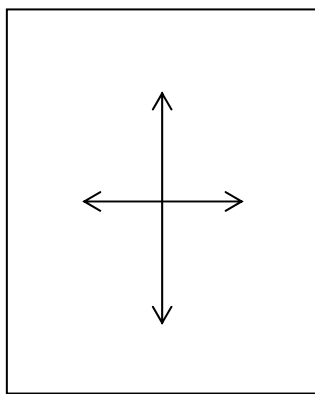
O estudo não foi efectuado na amostra tensionada, condição essencial à mercerização, pois o dispositivo de tensionamento usado nos ensaios de mercerização tem picos que impedem a captação correcta da imagem do líquido sobre a superfície. Assim, efectuaram-se os ensaios com a amostra colada no suporte sem tensionamento. Apesar de não serem as mesmas condições, e portanto o valor absoluto do ângulo não ser o mesmo que se obteria sob tensão, fica contudo a informação comparativa do comportamento do líquido com o substrato nas várias condições.

4.2 Determinação da contracção do tecido

As condições de tensão a exercer na amostra durante o processo de mercerização de forma a garantir o sucesso da operação devem ser tais que garantam que a amostra sofre contracção mínima durante o processo. Assim, para acertar a tensão a exercer sobre a amostra durante a mercerização fez-se o controlo de duas distâncias pré-definidas, uma à teia e outra à trama, calculando-se a percentagem de contracção e procurando condições em que esta apresentasse um valor próximo de zero para todos os tipos de substrato. Mais uma vez como o parâmetro a analisar é o da substituição do agente molhante pelo tratamento CORONA, a tensão a aplicar a todas as amostras será a mesma independentemente do substrato em causa.

Para determinar a percentagem de contracção marcaram-se duas distâncias pré-definidas, uma à teia e outra à trama, no centro do tecido. As distâncias pré-definidas à teia e à trama foram respectivamente de 14cm e 11cm.

Após a mercerização mediram-se de novo estas distâncias e calculou-se a contracção sofrida pelo tecido.



$$\%C_{teia} = \frac{14 - l_f}{14} \times 100$$

$$\%C_{trama} = \frac{11 - l_f}{11} \times 100$$

O controlo da contracção sofrida pelo tecido foi efectuado em amostras tratadas com hidróxido de sódio, com e sem tensão, com e sem a presença de molhante, quando sujeitas à acção do hidróxido de sódio. Fizeram-se inicialmente três ensaios para cada uma das situações para acerto das condições de tensão. Posteriormente efectuaram-se dez ensaios para cada uma das condições, já com as condições definitivas de mercerização em laboratório.

4.3 Avaliação do rendimento colorístico com corante directo

Tingiram-se as amostras com um corante directo azul com um baixo grau de cobertura das fibras mortas, sendo pois um bom indicador do efeito da mercerização. O corante escolhido foi o Azul Solophenyl GL (250%) (C. I Direct Blue 71).

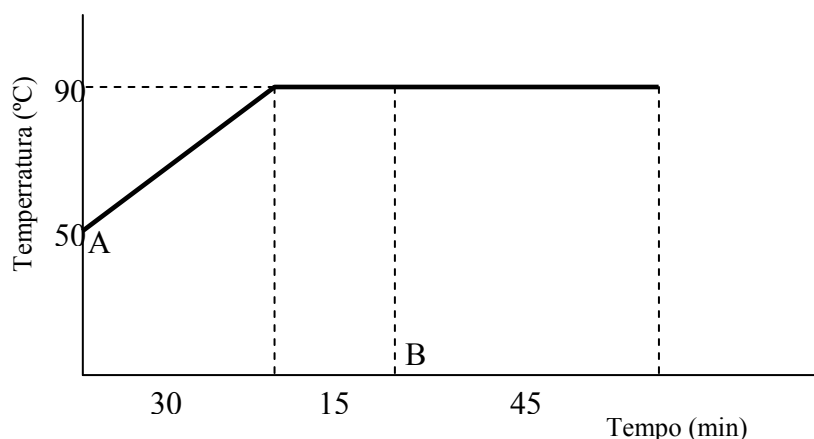
De acordo com as indicações do fornecedor do corante foi utilizada a seguintes receita de tingimento:

R.B. (relação de banho) – 1:30

Concentração do corante – 0.5%

Sal – 0.3g/L (cloreto de Sódio)

Gráfico de tingimento:



A – Corante+Água

B – Sal

Lavagens

- Lavagem com agitação a 40°C
- Lavagem com agitação a frio

Máquina de tingimento utilizada

Máquina de banho-longo Ibelus IL-720 (Figura 44) equipada com sistema de aquecimento por infravermelhos.



Figura 44 – Fotografia da máquina de banho-longo Ibelus IL-720

Para comparação da cor obtida com o tingimento com o corante directo entre as amostras mercerizadas pelos dois métodos em análise (método tradicional e método usando a tecnologia CORONA) usaram-se os parâmetros de cor da CIELAB determinados a partir dos resultados de espectrofotometria de reflexão.

O espectrofotómetro de reflexão usado foi o SF-600+CI da Datacolor e os vários parâmetros foram calculados usando o software Datamatch 3.1. As condições de iluminação/observação foram D65/10°.

Para avaliar o grau de tingimento das várias amostras usou-se a relação das constantes de Kubelka Munk, em que K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de difusão da luz. Quanto maior esta relação mais tingida se encontrará a amostra. O valor de K/S apresentado corresponde ao comprimento de onda máximo ($\lambda=520\text{nm}$).

4.3.1 Controlo da qualidade do tingimento obtido

- **Solidez dos tintos à lavagem**

De entre as várias opções da norma NP EN ISO 105-C06 (1999) escolheu-se o ensaio C2S que é efectuado à temperatura de 60°C com 1g/L de perborato de sódio.



Figura 45 – Fotografia da câmara de luz utilizada

4.4 Avaliação do grau de penetração do corante nas fibras

Procedeu-se ao corte transversal de fios das várias amostras em estudo tingidas com benzopurpurina e usou-se o microscópio óptico OLYMPUS BH, com máquina fotográfica integrada, com objectiva 20x e ocular 2.5x para obtenção de imagens de corte transversal das fibras.

Em consequência das condições de luminosidade utilizadas, por forma à obtenção de uma visualização nítida das fibras, o resultado fotográfico nem sempre traduz de forma precisa o que é visualizado directamente no microscópio. Numa tentativa de aproximação da imagem visualizada no momento e a captada pela máquina fotográfica trataram-se as condições de luminosidade e contraste das imagens obtidas.

4.5 Brilho

Inicialmente reuniu-se um grupo de pessoas com o objectivo de avaliar o brilho das várias amostras por comparação. Contudo, a larga maioria das pessoas referiu a diferença de grau de branco entre as várias amostras como um entrave a uma correcta avaliação das mesmas quanto ao brilho. Optou-se então por analisar a relação d/D como um indicador do brilho dado que este aumenta com o inchamento das fibras.

4.6 Relação geométrica d/D das fibras do algodão

O aparelho usado foi o Microscópio Electrónico Philips XL 30. As medidas foram efectuadas em cem fibras diferentes para cada uma das amostras.

Para avaliar a circularização das fibras de algodão submetidas a mercerização, fizeram-se vários cortes transversais nas fibras mercerizadas, usando o agente molhante ou a tecnologia CORONA, e mediu-se a relação entre o maior diâmetro da fibra (D) e a perpendicular marcada a partir do meio desta distância (d).

A determinação da relação de d/D passa pela marcação e medição de d e D . Se a forma da fibra for arredondada, marca-se e mede-se o maior diâmetro medindo-se de seguida a linha perpendicular no ponto correspondente a metade dessa distância, valor de d . No caso da fibra ter a forma de feijão, marca-se o diâmetro maior que melhor se ajuste à forma de feijão da fibra (D) e marca-se o diâmetro menor (d) no ponto médio de D (Figura 46).

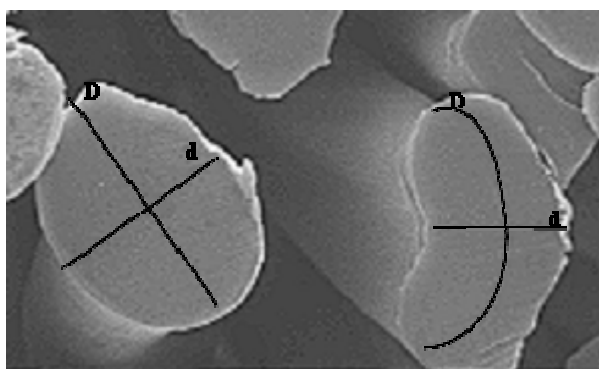


Figura 46 – Representação da medição de d/D

Determinou-se então o valor médio da relação d/D das fibras para cada um das amostras em estudo e dividiram-se os resultados em classes para análise.

4.7 Quantidade relativa de Cel. I e Cel. II por Raio-X

Os espectros de raios-X foram obtidos usando um aparelho de difracção de raio-X modelo PHILIPS B.V. A radiação usada foi de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) com a variação do ângulo de Bragg (2θ) entre 5 e 30° .

O tratamento dos dados espectrais foi efectuado por desconvolução dos picos dos espectros usando um programa especializado – WINFIT – que decompôs as curvas recorrendo à fórmula de Pearson VII.

De seguida as quantidades relativas de celulose I (Cel.I) e de celulose II (Cel.II) foram determinadas usando as áreas dos picos correspondentes à celulose I e à celulose II usando as seguintes fórmulas:

$$\% \text{Cel.I} = \frac{\sum \text{área dos picos de Cel.I}}{\sum \text{área dos picos cristalinos}} \times 100$$

$$\% \text{Cel.II} = \frac{\sum \text{área dos picos de Cel.II}}{\sum \text{área dos picos cristalinos}} \times 100$$

Os picos cristalinos correspondentes à celulose I encontram-se próximos de 14,5° (plano 101), 16,5° (plano (101) e 22,5° (plano 002). Os picos relativos à celulose II encontram-se próximos dos 12,5°, 20° e 22° (BIN *et al.*) (BORYSIK e GARBARCZYK, 2003).

4.8 Índice de cristalinidade (I.Cr.) por raios-X

Após a mercerização há um decréscimo da cristalinidade das amostras. Contudo, a determinação do Índice de cristalinidade (I.Cr.) conduz-nos apenas a valores comparativos e não absolutos. A determinação do índice de cristalinidade por raios-x foi efectuada usando a fórmula de Segal:

$$\% \text{I.Cr.} = \frac{I_{002} - I_{\text{amorfa}}}{I_{002}} \times 100$$

Apenas se determinou o índice de cristalinidade nas amostras mercerizadas. Não foi possível a determinação em amostras não-mercerizadas pelos seguintes motivos:

- nas amostras de algodão cru, além da celulose, existem gorduras, óleos e amido proveniente do encolante;
- nas amostras de algodão descolado, além da celulose, existem gorduras e óleos;

Desta forma as técnicas de raio-X e de FTIR identificam não só a celulose I como todos os outros constituintes não permitindo desta forma a determinação do valor real do índice de cristalinidade.

4.9 Índice de cristalinidade (I.Cr.) por FTIR

Os espectros de infravermelhos foram obtidos usando um Boomem MB-series com 100 scans por amostra e uma resolução de 4cm⁻¹. O tratamento dos espectros foi efectuada usando o software ACD/Spec Viewer.

Podem-se determinar vários Índices de Cristalinidade (I.Cr.) por FTIR usando-se várias absorvâncias que correspondem a determinados tipos de ligações, que serão afectadas pelas variações ocorridas aquando da transformação de celulose I em celulose II.

Sang *et al.* propõem a determinação de três I.Cr.:

$$\text{I.Cr.}_{(1)} = \frac{A_{1419}}{A_{894}}$$

$$\text{I.Cr.}_{(2)} = \frac{A_{1373}}{A_{1263}}$$

$$\text{I.Cr.}_{(3)} = \frac{A_{1263}}{A_{1200}}$$

Os I.Cr. designados de I.Cr.₍₁₎ e I.Cr.₍₂₎ referem-se à celulose I devendo o seu valor diminuir quando ocorrer a transformação de celulose I em celulose II. O valor do I.Cr. indicado como I.Cr.₍₃₎ deverá aumentar pois refere-se à celulose II (OH *et al.*, 2005).

4.10 Acessibilidade da celulose por DSC

As análises térmicas foram efectuadas usando o equipamento Setaram DSC-131. O intervalo de temperatura usado foi de 30 a 250°C com um gradiente de temperatura de 40°C/min.

Os resultados foram tratados no programa Setsoft da Setaram. Calculou-se a energia calorífica de desidratação por integração do pico endotérmico de cada amostra.

Como o pico endotérmico corresponde à altura em que se dá a desidratação da celulose quanto maior o valor de energia calorífica relativo a essa zona menor a cristalinidade (BERTRAND e DALE, 1986).

4.11 Determinação da resistência mecânica

O ensaio foi efectuado segundo a norma portuguesa NP EN ISO 13934-1 (2001): Propriedades de tracção dos tecidos – Parte 1: Determinação da força máxima e do alongamento à força máxima pelo método da tira.

O dinamómetro utilizado foi o modelo H10KS-UTM da marca Hounsfield S-Series Testing.

Em consequência da dimensão limitada das amostras mercerizadas em laboratório, fez-se um ajuste das dimensões em que a largura foi mantida de acordo com a norma (50mm±0.5mm), mas o comprimento foi reduzido para 100mm. Esta alteração não

produz alteração na qualidade da análise comparativa sendo que, apenas não se poderão considerar os resultados absolutos como valores efectivos da resistência mecânica. Efectuaram-se dez leituras para cada uma das amostras. As restantes condições do ensaio foram as seguintes:

- Amplitude de carga: 2000N
- Amplitude de alongamento: 100.0mm
- Velocidade: 100.0mm/min
- Extensão da amostra: 100mm
- Pré-tensão: 5.000N
- Célula de carga usada: 5kN

4.12 Toque

Foi pedido a dez pessoas (cinco homens e cinco mulheres) com idades compreendidas entre os 25 e os 35 anos, com profissões em que as mãos não estão sujeitas a grandes agressões físicas ou químicas, que tocassem nas amostras (condicionadas nas mesmas condições) e expressassem a comparação entre elas usando as palavras que lhes eram propostas.

A escolha do mesmo número de homens e mulheres está relacionada com a diferença de sensibilidade que poderá existir entre os dois sexos, não especificamente da capacidade de tacto, mas essencialmente na forma como se exprimem. Quanto à limitação da faixa etária escolhida esta está relacionada por um lado, por se pretender um ensaio com pessoas já adultas, e por outro, com as variações de sensibilidade que poderão advir do processo de envelhecimento da pele.

O conjunto de adjectivos que compõem este estudo foi escolhido, numa primeira fase, de entre os mais referidos pelo grupo de pessoas que constituem o painel de avaliação de toque.

Para cada substrato (sem mercerizar, mercerizado pelo processo tradicional e mercerizado usando o tratamento CORONA) em cada tipo de algodão (cru, descolado e branqueado), foi pedido que atribuíssem a classificação de 1 a 3 sendo que 1 corresponde a MUITO (por exemplo: muito macio), 2 a UM POUCO (por exemplo: um pouco macio) e 3 NADA (por exemplo: nada macio).

4.13 Avaliação do grau de branco

O grau de branco foi determinado num espectrofotómetro SF-600+CI da Datacolor (software Datamatch 3.1) e calculado de acordo com a fórmula de Berger:

$$W_{\text{BERGER}} = Y + 3.452Z - 3.908X$$

em que X, Y e Z são os valores tristimulus. O iluminante usado foi o D65/10°.

Para avaliação do grau de branco durante o processo de tingimento determinou-se o grau de branco antes e depois do processo de tingimento sem corante.

Para avaliação da variação do grau de branco com a mercerização determinou-se o grau de branco antes e depois da mercerização.

4.14 Variação de peso

A variação de peso sofrida pelas amostras foi avaliada para os processos de mercerização e de tingimento.

As amostra foram pesadas antes e depois do processo em estudo (mercerização ou tingimento). Para que o peso não fosse afectado pela humidade as amostras foram secas na estufa a 105°C durante quatro horas e depois deixadas estabilizar num excicador durante uma hora.

A determinação da variação percentual do peso das amostras foi calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$$Var.Peso(\%) = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100$$

Pi – peso inicial da amostra – antes do processo de tingimento sem corante/mercerização

Pf – peso final da amostra – após o processo de tingimento sem corante/mercerização

Var. Peso (%) – Variação percentual do peso

4.15 Avaliação do comportamento dinâmico das fibras ao longo do processo de absorção do alcali

Os ensaios foram efectuados com as amostras não-tensionadas pois se estas estivessem sobre tensão as alterações da contracção não ocorreriam, pois o tensionamento impedi-lo-ia. Assim, efectuaram-se determinações da contracção, à teia e à trama, ao longo do tempo de imersão da amostra em soda cáustica (medições de 15 em 15 segundos) e ao longo do tempo de repouso (medições de 30 em 30 segundos).

Os ensaios foram efectuados para amostras tratadas só com soda cáustica, mercerizadas pelo método tradicional (na presença do agente molhante) e pelo novo método, usando tecnologia CORONA.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão de resultados

1 Definição das condições de mercerização laboratorial

Dado que o estudo presente pretende avaliar a eficácia do tratamento CORONA como pre-tratamento à mercerização em alternativa à presença do agente molhante, todos os outros parâmetros de mercerização deverão manter-se constantes.

1.1 Definição da concentração da solução de hidróxido de sódio e da temperatura do processo

As condições actualmente usadas na indústria têxtil são de 30°Bé a 60°C, e a informação disponível é de que esta relação de concentração/temperatura é bastante satisfatória, sendo por isso as condições escolhidas para o estudo presente.

1.2 Estudo do tempo de absorção do banho de mercerização

Para que se pudesse determinar qual o tempo de imersão necessário da amostra na solução alcalina, bem como quais seriam as gamas de descarga CORONA a utilizar para a obtenção de determinados tempos de absorção do banho de hidróxido de sódio, foi necessário efectuar estudos de absorção da solução pelos vários substratos.

1.2.1 Efeito do agente molhante

A fim de analisar os tempos necessários à completa penetração dos diferentes substratos por parte da água e da solução de hidróxido de sódio de concentração idêntica à usada

na operação de mercerização, foram medidos os tempos correspondentes à absorção de uma gota dos referidos líquidos até ao seu desaparecimento da superfície de reflexão no material (resultados apresentados no gráfico da Figura 47 e Tabela 4).

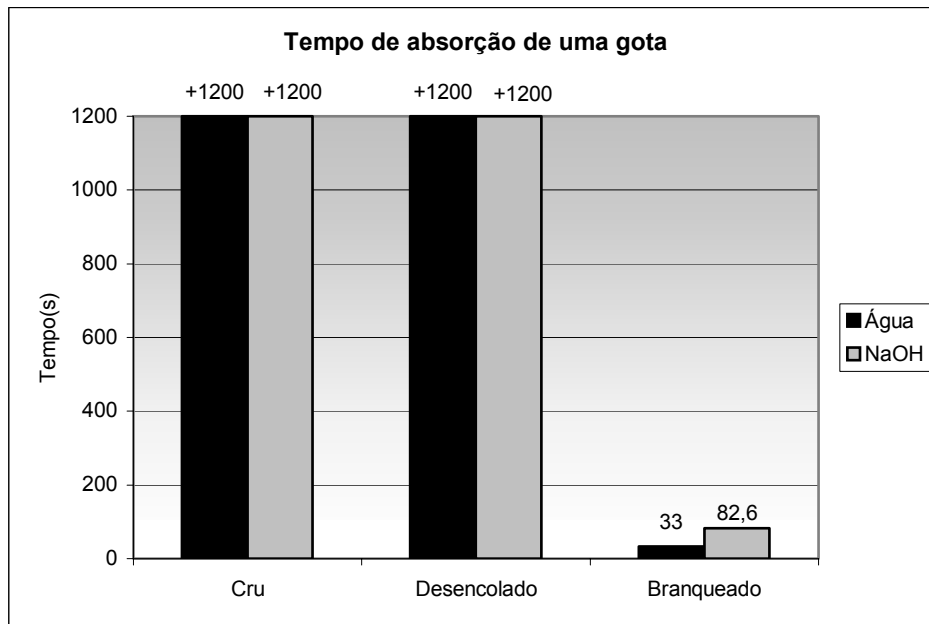


Figura 47 – Gráfico do tempo de absorção de uma gota de água ou de hidróxido de sódio pelos diversos substratos

Tempo de Absorção de uma gota de água em Algodão Branqueado	Média (s)	33
	Desvio Padrão (s)	10.06
	Coefficiente Variação (%)	30.43
	Nível de Confiança (%)	3.76
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	29.3 – 36.8
Tempo de Absorção de uma gota de hidróxido de sódio em Algodão Branqueado	Média (s)	82.6
	Desvio Padrão (s)	11.92
	Coefficiente Variação (%)	14.44
	Nível de Confiança (%)	4.45
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	78.1 – 87.0

Tabela 4 – Dados estatísticos do ensaio de absorção da água e do hidróxido de sódio

Verifica-se pelo gráfico da Figura 47 que o tempo de absorção de uma gota da solução de hidróxido de sódio a 30°Bé é, quer para o algodão cru quer para o algodão descolado, superior a 20 minutos. Quanto ao algodão branqueado esse valor encontra-se entre 78.1 e 87 segundos.

Comprova-se que o tempo de absorção da solução de hidróxido de sódio é em média superior ao tempo de absorção da água em virtude da diferença de tamanho molecular. No caso do tecido branqueado em estudo, o tempo de absorção da solução alcalina é cerca de 2.5 vezes superior ao tempo necessário para a absorção da mesma quantidade de água. Assim, a hidrofiliidade de um substrato não é indicadora da capacidade de absorção do mesmo substrato por uma solução de hidróxido de sódio sendo este estudo fundamental na tomada de decisão de tempos de imersão da amostra.

Verifica-se igualmente que os valores de absorção da solução de hidróxido de sódio obtidos para os substratos em estudo são, todos eles, superiores ao tempo usualmente aplicado no processo de mercerização tradicional surgindo daí a necessidade do uso de molhantes ou de outro tipo de promotor da absorção da solução alcalina para se conseguirem obter graus de mercerização satisfatórios.

Um agente molhante (combinação de éteres sulfatados) adequado à operação de mercerização foi adicionado à solução de hidróxido de sódio, sendo medidos os tempos de absorção para os substratos nos estádios crus, descolado e branqueado (Figura 48 e Tabela 5).

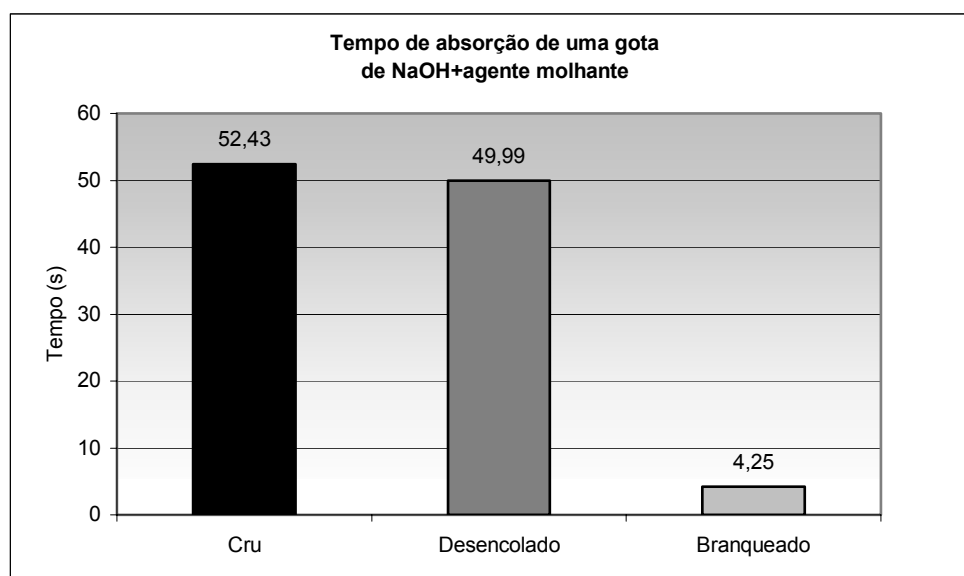


Figura 48 – Gráfico dos tempos de absorção do banho de mercerização

Tempo de Absorção NaOH + agente molhante em Algodão Cru	Média (s)	50.0
	Desvio Padrão (s)	5.6
	Coefficiente Variação (%)	11.3
	Nível de Confiança (%)	2.1
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	47.9 – 52.0
Tempo de Absorção NaOH + agente molhante em Algodão Desencolado	Média (s)	52.4
	Desvio Padrão (s)	12.0
	Coefficiente Variação (%)	22.8
	Nível de Confiança (%)	4.5
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	48.0 – 56.9
Tempo de Absorção NaOH + agente molhante em Algodão Branqueado	Média (s)	4.3
	Desvio Padrão (s)	0.5
	Coefficiente Variação (%)	10.5
	Nível de Confiança (%)	0.2
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	4.1 - 4.4

Tabela 5 – Dados estatísticos dos tempos de absorção do banho de mercerização

Verifica-se que a presença do agente molhante reduz significativamente o tempo de absorção da solução de soda cáustica pelos vários substratos. No caso do algodão cru o tempo de absorção foi reduzido de um valor superior a 20 minutos para cerca de 52.4s, para o algodão descolado de um valor superior a 20 minutos para cerca de 50.0s e no algodão branqueado de 82.6 para 4.3s. A redução do tempo de absorção do hidróxido de sódio foi 94.6% para o algodão branqueado estando os tempos em todos os casos situados ao nível das exigências do processamento industrial, isto é abaixo de um minuto.

Por análise dos valores do coeficiente de variação verifica-se uma diminuição do seu valor do cru para o descolado, e deste para o branqueado. O coeficiente de variação dá a indicação da uniformidade da propriedade em estudo, ou falta desta, para cada um dos substratos. No estado cru, o algodão ainda se encontra com todas as impurezas naturais, acrescidas da presença do encolante, sendo pouco uniforme o seu

comportamento ao longo do tecido. Após a retirada do encolante o tecido desencilado fica mais limpo, pois parte das impurezas são eliminadas conferindo ao tecido uma maior uniformidade. Essa uniformidade é ainda maior no tecido branqueado pois neste estado as impurezas foram retiradas na totalidade, bem como os pigmentos corantes.

1.2.2 Efeito da descarga CORONA

Avaliou-se o efeito da descarga CORONA na capacidade de absorção da solução de hidróxido de sódio pelos diferentes substratos (Figura 49).

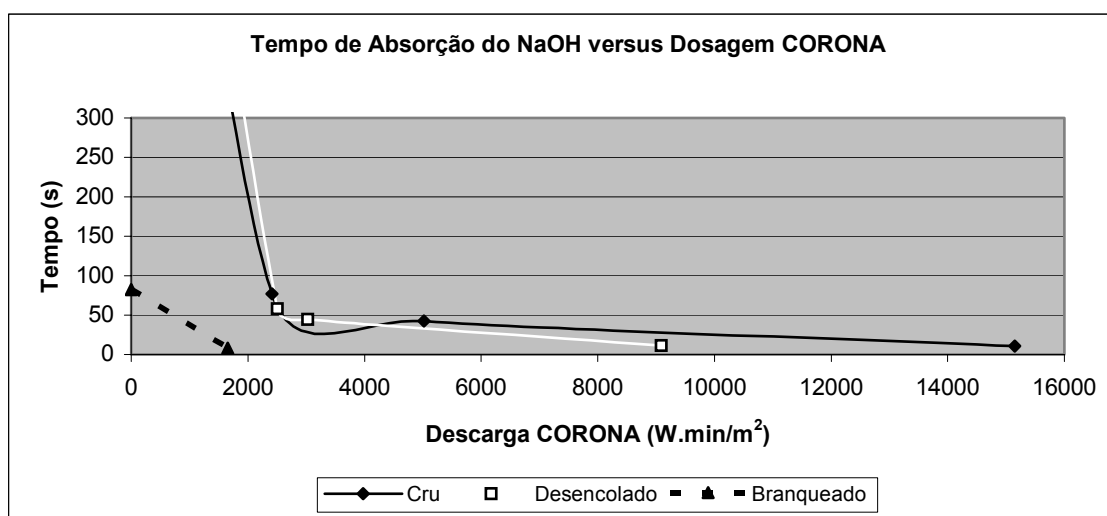


Figura 49 – Gráfico da variação do tempo de absorção da solução de NaOH com a dosagem da descarga CORONA

Por análise do gráfico da Figura 49, verifica-se que o tratamento CORONA diminui significativamente o tempo de absorção da solução de hidróxido de sódio e que essa absorção é tão mais rápida quanto maior a dosagem utilizada. O algodão cru necessita de descargas maiores que o algodão desencilado para a obtenção de tempos idênticos. Quanto ao algodão branqueado uma pequena dosagem CORONA é suficiente para a obtenção de tempos de absorção muito baixos. O tratamento CORONA actua mais facilmente sobre o algodão branqueado que contém menos impurezas naturais, e não contém encolante, facilitando a sua actuação mais no interior das fibras. Da mesma forma, a actuação da descarga é mais efectiva no algodão desencilado que no algodão cru pela inexistência do encolante.

Qualquer um dos substratos, cru, desencilado ou branqueado, absorve a solução de hidróxido de sódio em tempos adequados à operação de mercerização industrial.

1.3 Avaliação da absorção da solução alcalina pelos vários substratos usando ângulo de contacto

Uma das formas de análise da interacção entre um líquido e um sólido é a análise do ângulo de contacto que formam entre si. Quando uma gota entra em contacto com uma superfície o ângulo entre estes dois elementos (θ) será superior a 90° se a superfície não ficar molhada e será inferior a 90° se o líquido se espalhar. Se a superfície absorver o líquido o ângulo será dinâmico pois vai diminuindo à medida que o líquido vai sendo absorvido.

A medida do ângulo de contacto indica-nos se o líquido poderá molhar o substrato em estudo. O facto de um ângulo ser pequeno significa que o líquido se espalha rapidamente ao entrar em contacto com a superfície. Contudo, a forma como depois decorrerá a absorção do líquido pelo substrato dependerá da tensão superficial e da energia livre da superfície. Apesar de a forma, e consequentemente o tempo de absorção total de uma gota, depender de vários factores a verdade é que quanto menor o ângulo de contacto maior o espalhamento da gota, e portanto, mais área estará desde logo, em contacto com a solução alcalina podendo esta começar desde logo a actuar sobre o substrato.

1.3.1 Algodão cru

Os valores e respectivas fotografias dos ângulos de contacto dos vários substratos do algodão cru estão apresentados na Tabela 6 e nas Figuras 50, 51 e 52.

Substrato	Líquido	Ângulo de contacto ($^\circ$)
Sem tratamento prévio	Hidróxido de Sódio	103
Sem tratamento prévio	Hidróxido de sódio+Agente molhante	88
Tratamento CORONA (5016W.min/m ²)	Hidróxido de sódio	50.9

Tabela 6 – Valores de ângulo de contacto para o algodão cru

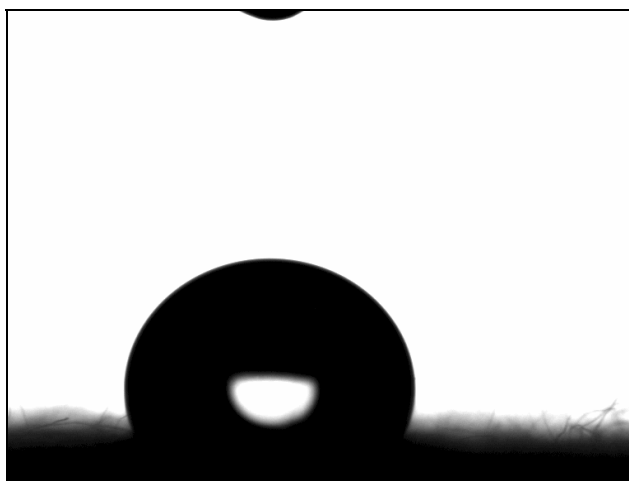


Figura 50 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio com o algodão cru sem mercerizar



Figura 51 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio e agente molhante com o algodão cru sem mercerizar

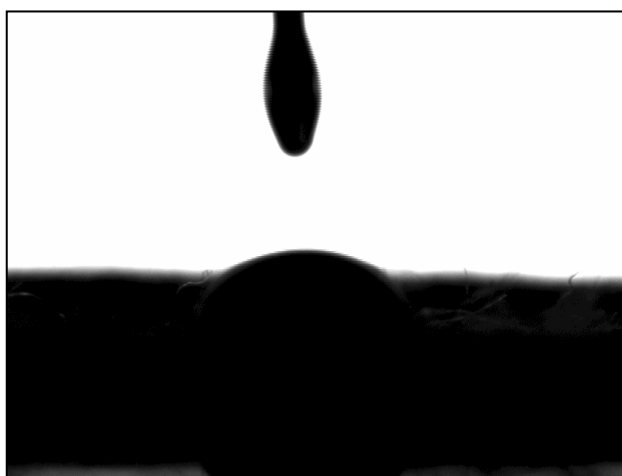


Figura 52 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio com o algodão cru após descarga CORONA de 5016W.min/m²

Como se pode verificar, quer pela imagem quer pelo valor do ângulo de contacto obtido, superior a 90° , o hidróxido de sódio por si só não consegue molhar o substrato sem que este tenha algum tipo de tratamento. Se usarmos o tradicional agente molhante para promover a absorção da solução pelo substrato o ângulo de contacto diminui para 88° e decorrido algum tempo acaba por ser absorvido. Se em vez do agente molhante usarmos uma descarga CORONA de $5016 \text{ W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ o ângulo de contacto diminui para 50.9° permitindo a absorção do líquido pelo substrato mais rapidamente.

1.3.2 Algodão descolado

Os valores e respectivas fotografias dos ângulos de contacto dos vários substratos do algodão descolado estão apresentados na Tabela 7 e nas Figuras 53, 54 e 55.

Substrato	Líquido	Ângulo de Contacto ($^\circ$)
Sem tratamento prévio	Hidróxido de Sódio	98.7
Sem tratamento prévio	Hidróxido de sódio+Agente molhante	85.1
Tratamento CORONA ($9089 \text{ W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$)	Hidróxido de sódio	35.6

Tabela 7 – Valores de ângulo de contacto para o algodão descolado

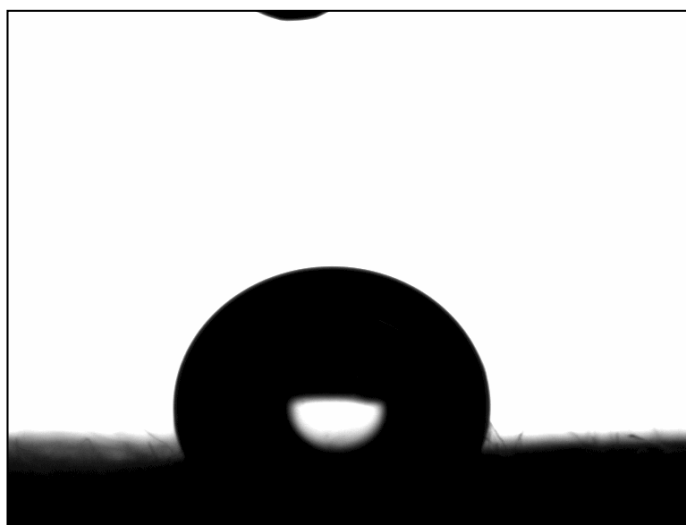


Figura 53 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio com o algodão descolado sem mercerizar

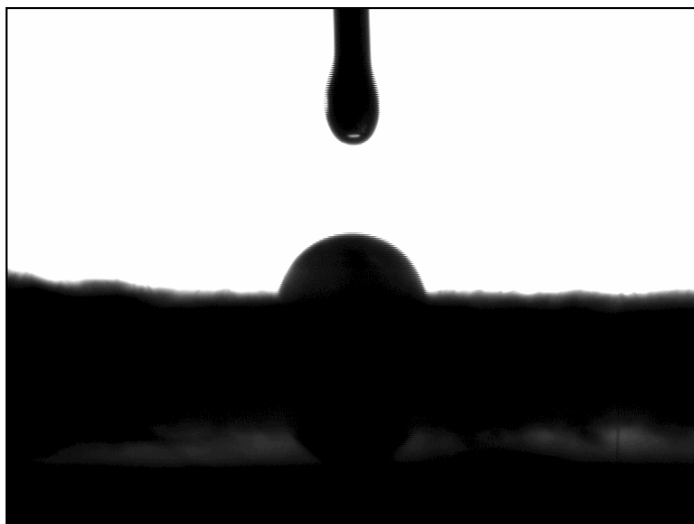


Figura 54 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio e agente molhante com o algodão desencilado sem mercerizar

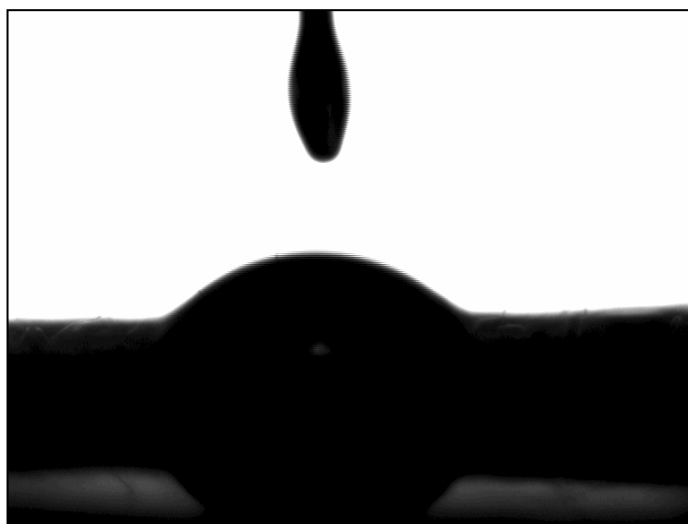


Figura 55 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio com o algodão desencilado após descarga CORONA de 9089W.min/m²

Da mesma forma que o algodão cru, o algodão desencilado não consegue ficar molhado com a solução de hidróxido de sódio. Verifica-se este facto quer pela imagem obtida quer pelo valor do ângulo de contacto que é de 98.7° (superior a 90°). Se se usar o agente molhante, o ângulo é reduzido para 85.1° conseguindo-se assim que a superfície fique molhada pelo líquido, que se espalhará por esta acabando por ser absorvido. Consegue-se um ângulo de contacto ainda menor usando-se a descarga CORONA como tratamento prévio do substrato (35.6°). A redução neste caso é cerca de 64%, mais 50% que a redução conseguida pelo agente molhante.

1.3.3 Algodão branqueado

A Figura 56 apresenta a fotografia da gota da solução de hidróxido de sódio em contacto com o algodão descolado sem mercerizar.

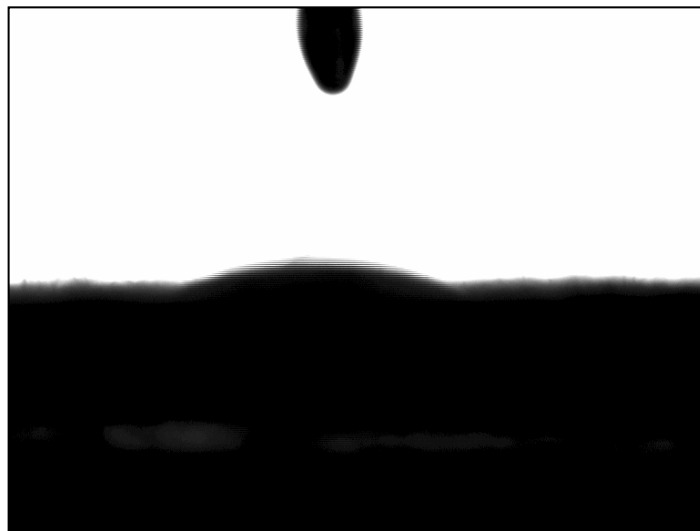


Figura 56 – Imagem do ângulo de contacto da solução de hidróxido de sódio com o algodão descolado sem mercerizar

No algodão branqueado não foi possível efectuar a medição dos ângulos de contacto em nenhuma das situações dado que a absorção é muito rápida, não sendo possível avaliar o ângulo de contacto sabendo-se apenas, por análise dos resultados do descolado, que é menor do que 35.6° . Conseguiu-se uma fotografia para o substrato não tratado com a solução de soda cáustica mas a imagem não tem qualidade suficiente para se efectuar a medição dos ângulos.

1.4 Estudo das condições de tensão

De forma a medir a sensibilidade dos vários substratos à presença da soda cáustica, relativamente ao encolhimento sofrido por estes, determinou-se a contracção nos vários substratos sem a presença do molhante e sem tensão. Contudo, e como a mercerização sobre o tecido só é conseguida na presença do agente molhante, fez-se igual estudo com a sua presença avaliando-se desta forma a sua influência no encolhimento sofrido pelos fios.

Após estes ensaios, e já com uma indicação cerca do comportamento dos vários substratos à presença da soda cáustica, acertaram-se as condições de tensão e mediu-se

de novo a contracção sofrida já com as amostras tensionadas, ou seja mercerizadas (Tabelas 8, 9,10 e 11).

	Ensaio sem Molhante			Ensaio com Molhante		
	Algodão Cru	Algodão Desencolado	Algodão Branqueado	Algodão Cru	Algodão Desencolado	Algodão Branqueado
Contracção à Teia (%)	22	22.3	19	24	22.7	19.3
Contracção à Trama (%)	26	24.5	18.5	27	24.5	19

Tabela 8 – Valores médios da contracção dos substratos, sem tensão, com e sem molhante

Algodão Cru		
<i>Contracção à Teia</i>		
Sem Tensão Sem Molhante	Média (s)	22.0
	Desvio Padrão (s)	0.24
	Coefficiente Variação (%)	1.09
	Nível de Confiança (%)	0.17
	Intervalo de Confiança	21.86-22.21
	Conjunto de Confiança	21.9-22.2
Sem Tensão Com Molhante	Média (s)	24.0
	Desvio Padrão (s)	0.31
	Coefficiente Variação (%)	1.30
	Nível de Confiança (%)	0.22
	Intervalo de Confiança	23.74-24.19
	Conjunto de Confiança	23.7-24.2
<i>Contracção à Trama</i>		
Sem Tensão Sem Molhante	Média (s)	26.0
	Desvio Padrão (s)	0.14
	Coefficiente Variação (%)	0.55
	Nível de Confiança (%)	0.10
	Intervalo de Confiança	25.85-26.06
	Conjunto de Confiança	25.9-26.0
Sem Tensão Com Molhante	Média (s)	27.0
	Desvio Padrão (s)	0.24
	Coefficiente Variação (%)	0.89
	Nível de Confiança (%)	0.17
	Intervalo de Confiança	26.87-27.22
	Conjunto de Confiança	26.9-27.2

Tabela 9 – Dados estatísticos dos ensaios de contracção sem tensão para o algodão cru

Algodão Desencolado		
<i>Contração à Teia</i>		
Sem Tensão Sem Molhante	Média (s)	22.3
	Desvio Padrão (s)	0.19
	Coefficiente Variação (%)	0.84
	Nível de Confiança (%)	0.13
	Intervalo de Confiança	22.19-22.46
	Conjunto de Confiança	22.2-22.5
Sem Tensão Com Molhante	Média (s)	22.7
	Desvio Padrão (s)	0.18
	Coefficiente Variação (%)	0.81
	Nível de Confiança (%)	0.13
	Intervalo de Confiança	22.58-22.85
	Conjunto de Confiança	22.6-22.9
<i>Contração à Trama</i>		
Sem Tensão Sem Molhante	Média (s)	24.5
	Desvio Padrão (s)	0.19
	Coefficiente Variação (%)	0.78
	Nível de Confiança (%)	0.14
	Intervalo de Confiança	24.32-24.59
	Conjunto de Confiança	24.3-24.6
Sem Tensão Com Molhante	Média (s)	24.5
	Desvio Padrão (s)	0.19
	Coefficiente Variação (%)	0.78
	Nível de Confiança (%)	0.14
	Intervalo de Confiança	24.32-24.59
	Conjunto de Confiança	24.3-24.6

Tabela 10 – Dados estatísticos dos ensaios de contração sem tensão para o algodão desencolado

Algodão Branqueado		
<i>Contração à Teia</i>		
Sem Tensão Sem Molhante	Média (s)	19.0
	Desvio Padrão (s)	0.17
	Coefficiente Variação (%)	0.91
	Nível de Confiança (%)	0.12
	Intervalo de Confiança	18.91-19.16
	Conjunto de Confiança	18.9-19.2
Sem Tensão Com Molhante	Média (s)	19.3
	Desvio Padrão (s)	0.20
	Coefficiente Variação (%)	1.05
	Nível de Confiança (%)	0.15
	Intervalo de Confiança	19.18-19.47
	Conjunto de Confiança	19.2-19.5
<i>Contração à Trama</i>		
Sem Tensão Sem Molhante	Média (s)	18.5
	Desvio Padrão (s)	0.23
	Coefficiente Variação (%)	1.27
	Nível de Confiança (%)	0.17
	Intervalo de Confiança	18.29-18.62
	Conjunto de Confiança	18.3-18.6
Sem Tensão Com Molhante	Média (s)	19.0
	Desvio Padrão (s)	0.19
	Coefficiente Variação (%)	1.01
	Nível de Confiança (%)	0.14
	Intervalo de Confiança	18.86-19.14
	Conjunto de Confiança	18.9-19.1

Tabela 11 – Dados estatísticos dos ensaios de contração sem tensão para o algodão branqueado

Verificou-se que o algodão cru encolhe mais que o desencilado e este mais que o branqueado, resultados já esperados e que são consequência dos tratamentos já sofridos pelas amostras em cada um dos estados.

Verificou-se ainda que a presença de molhante aumenta a contração sofrida pelas amostras quando tratadas com hidróxido de sódio provocada pela maior acessibilidade da solução ao interior da fibra.

No algodão cru a contração à teia tem valores muito próximos, com e sem a presença de molhante, embora ligeiramente superior na presença deste. Em relação à trama a contração é maior na presença do agente molhante. A superioridade de resultados na

presença do agente molhante deve-se ao facto das gorduras serem mais facilmente removidas. Como seria de esperar a contracção à trama é superior à contracção à teia sendo este facto explicado pela presença do agente encolante nos fios de teia que os tornam menos acessíveis à solução alcalina.

Como se pode verificar, a contracção à teia no algodão desencilado diminuiu relativamente ao algodão cru, pois o encolante foi eliminado aquando da desencilagem, sendo os valores de contracção à trama são sensivelmente os mesmos. No algodão desencilado a presença ou ausência do agente molhante não interfere na contracção à trama e pouco interfere na contracção à teia.

No algodão branqueado, a contracção foi menor que nos substratos cru e desencilado. Devido às várias fases de preparação que o tecido já sofreu, o material encontra-se mais relaxado sendo por isso menor a contracção provocada pela solução alcalina. Verifica-se ainda que a presença de molhante poderá aumentar um pouco a contracção sofrida pelas amostras quando tratadas com hidróxido de sódio. Este facto é provocado pela maior acessibilidade da solução ao interior da fibra na presença do agente molhante.

De seguida efectuaram-se ensaios com tensão e determinou-se novamente a contracção (Tabelas 12 a 14).

	Ensaio sem Molhante			Ensaio com Molhante		
	Algodão Cru	Algodão Desencilado	Algodão Branqueado	Algodão Cru	Algodão Desencilado	Algodão Branqueado
Contracção à Teia (%)	3	2	0	3	2	0
Contracção à Trama (%)	1.7	0	0	2	0	0

Tabela 12 – Contracção dos substratos, sob tensão na mercerização, com e sem molhante

Algodão Cru		
<i>Contração à Teia</i>		
Com Tensão Sem Molhante	Média (s)	3.0
	Desvio Padrão (s)	0.17
	Coefficiente Variação (%)	5.82
	Nível de Confiança (%)	0.12
	Intervalo de Confiança	2.84-3.09
	Conjunto de Confiança	2.85-3.05
Com Tensão Com Molhante	Média (s)	3.0
	Desvio Padrão (s)	0.18
	Coefficiente Variação (%)	6.15
	Nível de Confiança (%)	0.13
	Intervalo de Confiança	2.87-3.13
	Conjunto de Confiança	2.9-3.1
<i>Contração à Trama</i>		
Com Tensão Sem Molhante	Média (s)	1.7
	Desvio Padrão (s)	0.16
	Coefficiente Variação (%)	9.34
	Nível de Confiança (%)	0.10
	Intervalo de Confiança	1.58-1.78
	Conjunto de Confiança	1.6-1.75
Com Tensão Com Molhante	Média (s)	2.0
	Desvio Padrão (s)	0.22
	Coefficiente Variação (%)	11.23
	Nível de Confiança (%)	0.16
	Intervalo de Confiança	1.60-2.11
	Conjunto de Confiança	1.8-2.1

Tabela 13 – Dados estatísticos dos ensaios de contração com tensão para o algodão cru

Algodão Desencolado		
<i>Contração à Teia</i>		
Com Tensão Sem Molhante	Média	2.0
	Desvio Padrão	0.18
	Coeficiente Variação (%)	9.22
	Nível de Confiança (%)	0.13
	Intervalo de Confiança	1.87-2.13
	Conjunto de Confiança	1.90-2.10
<i>Contração à Trama</i>		
Com Tensão Sem Molhante	Média (s)	2.0
	Desvio Padrão (s)	0.17
	Coeficiente Variação (%)	8.47
	Nível de Confiança (%)	0.12
	Intervalo de Confiança	1.91-2.16
	Conjunto de Confiança	1.95-2.15

Tabela 14 – Dados estatísticos dos ensaios de contração com tensão para o algodão desencolado

Estes resultados foram obtidos com a amostra sujeita à tensão máxima, quer à teia quer à trama, que o quadro de picos fixo permite.

Nos ensaios efectuados com tensão, espera-se que os valores de contração após mercerização sejam baixos mas não se pré-definiu nenhum valor a atingir pois existem limitações quanto à tensão a aplicar devido ao equipamento usado para efectuar a mercerização. Contudo, analisando os resultados obtidos, concluiu-se que as condições estabelecidas foram boas pois a contração é mínima. Verifica-se que com tensão a presença do molhante pouco ou nada influencia os resultados da contração. Por outro lado verifica-se que há uma menor contração à trama o que é um indicador de uma tensão mais efectiva nesse sentido.

Analisando os valores de contração à teia verifica-se que esta é nula para o algodão branqueado e máxima para o algodão cru. Esta diferença está relacionada com o facto de a tensão que está ser utilizada ser a mesma para todos os substratos. Se esta tensão é suficiente para que a contração seja nula para o algodão branqueado não o é para os outros dois substratos pois a resistência ao alongamento do tecido no sentido da teia é superior no estado cru devido à presença do encolante, menor no algodão desencolado pela ausência deste, mas ainda assim superior à do algodão branqueado pois a presença de gorduras e sujidades no algodão desencolado também contribui para uma maior resistência ao alongamento.

Quanto à contracção à trama, a tensão aplicada é suficiente para que os valores sejam nulos no algodão descolado e no branqueado. No algodão cru ainda se verifica alguma contracção pois os fios de teia devido à sua rigidez, provocada pela presença do encolante, provocam alguma tensão nos fios de trama.

Apesar de não se atingirem os mesmos valores de contracção para todos os substratos os valores, quando superiores a zero, são muito próximos de zero e muito inferiores aos valores iniciais de contracção sem o efeito da tensão. Considera-se pois que estes valores de contracção são insignificantes, na medida em que se considera que não podem afectar os resultados em estudo.

1.5 Acerto dos tempos de operação

1.5.1 Tempo de imersão

Escolheu-se um tempo de imersão na solução de hidróxido de sódio para todos os substratos para que houvesse a mesma base de tratamento para todos.

O valor foi escolhido analisando não só o valor de absorção da solução alcalina na presença de molhante mas também na sua ausência, para que o papel do molhante, ou do tratamento CORONA, estejam bem evidentes. Assim, analisando os vários valores de absorção da solução alcalina com molhante, o tempo mais elevado é de 82.6 ± 4.5 s. Escolheu-se assim, o valor de dois minutos de imersão da amostra no banho alcalino para garantir a absorção do hidróxido de sódio por todas as amostras.

Não foram tidos em conta os resultados de absorção referentes a mais de vinte minutos por serem valores impraticáveis pelos custos resultantes da demora no processo.

1.5.2 Tempo de repouso

Para escolher o tempo de repouso das amostras, ao abrigo do ar, após imersão, efectuaram-se mercerizações com molhante, com os seguintes tempos de repouso: 0, 2.5, 5, 7.5 e 10 minutos. Realizaram-se dez ensaios para cada um dos tempos de repouso pré-definidos e determinou-se o Número de Actividade de Bário (NAB) de acordo com o Método de Teste AATCC 89-1998 de forma a avaliar o grau de mercerização obtido para cada um dos substratos com cada um dos tempos de repouso (Tabela 15 a 18 e Figura 57).

Tempo de repouso (min)	Identificação das amostras		
	BAN Algodão Cru	BAN Algodão Desencolado	BAN Algodão Branqueado
0	123	130	135
2.5	127	130	136
5	132	132	146
7.5	130	130	136
10	127	130	139

Tabela 15 – Valores de NAB para vários tempos de repouso

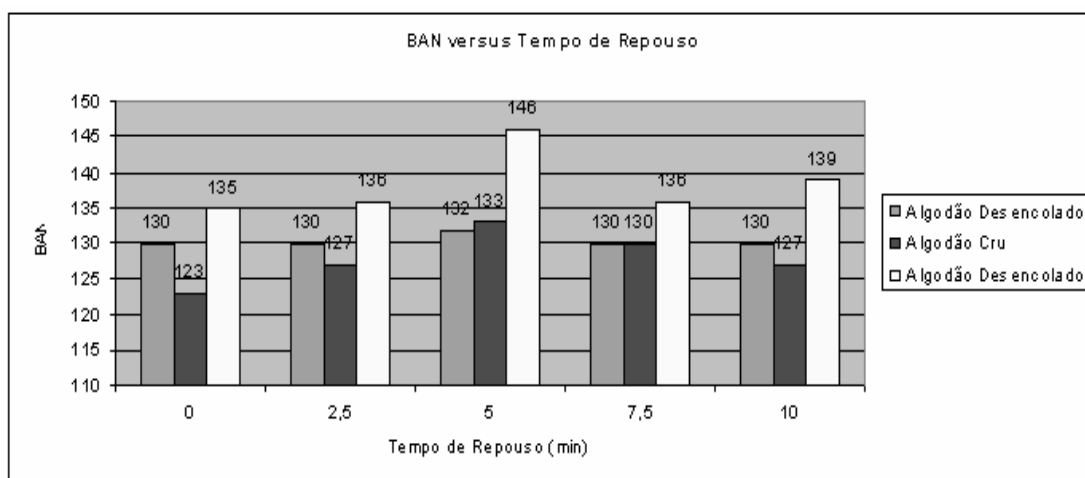


Figura 57 – Gráfico de valores de NAB dos vários substratos para diferentes tempos de repouso

Algodão Cru		
NAB 0 min	Média (s)	123
	Desvio Padrão (s)	0.86
	Coefficiente Variação (%)	0.70
	Nível de Confiança (%)	1.07
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	121.62-123.76
	Extremos do Conjunto de Confiança	122-123
NAB 2.5 min	Média (s)	127
	Desvio Padrão (s)	1.18
	Coefficiente Variação (%)	0.93
	Nível de Confiança (%)	1.46
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	125.46-128.39
	Extremos do Conjunto de Confiança	126-128
NAB 5 min	Média (s)	133
	Desvio Padrão (s)	0.53
	Coefficiente Variação (%)	0.40
	Nível de Confiança (%)	0.65
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	132.73-133.04
	Extremos do Conjunto de Confiança	133-133
NAB 7.5 min	Média (s)	130
	Desvio Padrão (s)	0.53
	Coefficiente Variação (%)	0.40
	Nível de Confiança (%)	0.65
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	129.54-130.85
	Extremos do Conjunto de Confiança	130-130
NAB 10 min	Média (s)	127
	Desvio Padrão (s)	0.53
	Coefficiente Variação (%)	0.42
	Nível de Confiança (%)	0.65
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	125.88-127.19
	Extremos do Conjunto de Confiança	126-127

Tabela 16 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB do algodão cru mercerizado com diferentes tempos de repouso

Algodão Desencolado		
NAB 0 min	Média (s)	130
	Desvio Padrão (s)	0.53
	Coeficiente Variação (%)	0.46
	Nível de Confiança (%)	0.65
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	130.15-130.46
	Extremos do Conjunto de Confiança	130-131
NAB 2.5 min	Média (s)	130
	Desvio Padrão (s)	0.43
	Coeficiente Variação (%)	0.39
	Nível de Confiança (%)	0.53
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	129.81-130.88
	Extremos do Conjunto de Confiança	130-131
NAB 5 min	Média (s)	132
	Desvio Padrão (s)	0.68
	Coeficiente Variação (%)	0.59
	Nível de Confiança (%)	0.84
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	131.54-133.23
	Extremos do Conjunto de Confiança	132-133
NAB 7.5 min	Média (s)	130
	Desvio Padrão (s)	0.80
	Coeficiente Variação (%)	0.72
	Nível de Confiança (%)	1.00
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	130.35-131.35
	Extremos do Conjunto de Confiança	130-131
NAB 10 min	Média (s)	130
	Desvio Padrão (s)	0.43
	Coeficiente Variação (%)	0.38
	Nível de Confiança (%)	0.53
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	129.08-130.15
	Extremos do Conjunto de Confiança	129-130

Tabela 17 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB do algodão desencolado mercerizado com diferentes tempos de repouso

Algodão Branqueado		
NAB 0 min	Média (s)	135
	Desvio Padrão (s)	1.46
	Coefficiente Variação (%)	1.08
	Nível de Confiança (%)	1.81
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	133.19
	Extremos do Conjunto de Confiança	134
NAB 2.5 min	Média (s)	136
	Desvio Padrão (s)	0.86
	Coefficiente Variação (%)	0.63
	Nível de Confiança (%)	1.07
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	134.89-137.03
	Extremos do Conjunto de Confiança	135-137
NAB 5 min	Média (s)	146
	Desvio Padrão (s)	0.86
	Coefficiente Variação (%)	0.59
	Nível de Confiança (%)	1.07
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	144.51-146.64
	Extremos do Conjunto de Confiança	145-146
NAB 7.5 min	Média (s)	136
	Desvio Padrão (s)	0.86
	Coefficiente Variação (%)	0.63
	Nível de Confiança (%)	1.07
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	135.09-137.22
	Extremos do Conjunto de Confiança	136-137
NAB 10 min	Média (s)	139
	Desvio Padrão (s)	1.29
	Coefficiente Variação (%)	0.93
	Nível de Confiança (%)	1.60
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	137.44-140.64
	Extremos do Conjunto de Confiança	138-140

Tabela 18 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB do algodão branqueado mercerizado com diferentes tempos de repouso

Verifica-se que para o algodão descolado o valor de NAB se mantém praticamente constante quando varia o tempo de repouso da amostra. Os seus valores têm pequenas variações, entre 130 e 132, sendo que o valor 132 é obtido para o tempo de repouso de 5

minutos. Relativamente ao algodão cru, o NAB aumenta até ao tempo de 5 minutos decrescendo para os valores de repouso de 7.5 minutos e 10 minutos.

No caso, do algodão branqueado o NAB é mais alto para 5 minutos de repouso aproximando-se bastante dos 150 que corresponde ao valor mínimo exigido pelo Método de Teste AATCC 89-1998 para garantir uma mercerização completa.

Assim, de acordo com os resultados obtidos para os três tipos de algodão em estudo (cru, descolado e branqueado) o tempo escolhido para o repouso da amostra é de 5 minutos, pois é para este valor que os diferentes substratos obtêm um maior grau de mercerização.

Os valores do NAB do algodão descolado e cru correspondem, segundo o Método de Teste utilizado, a amostras com mercerização incompleta. Este resultado poderá dever-se ao facto de, apesar de se usar molhante, a absorção do banho não ser suficiente ocorrendo a mercerização mais à superfície. No algodão branqueado como as fibras já se encontram mais limpas o acesso ao seu interior é mais fácil permitindo atingir valores de NAB mais elevados e portanto graus de mercerização superiores aos dos outros dois substratos.

1.6 Acerto das condições de neutralização e lavagem

O objectivo da neutralização e lavagens posteriores das amostras é a eliminação da solução de soda cáustica usada na mercerização. A presença de restos da solução alcalina após o término da operação conduziria à interferência desta nas posteriores operações de tingimento e acabamentos e com o tempo, ao amarelecimento e degradação das fibras. Assim, é muito importante que a neutralização e as lavagens garantam a eliminação da solução de hidróxido de sódio das fibras. A lavagem tem uma importante influência no desenvolver da mercerização devendo por isso ser mantida a tensão durante esta fase.

Uma forma de controlo da presença de restos da solução alcalina consiste no controlo do pH final do material. O valor de pH deverá rondar o valor de 6 para que não afecte as operações posteriores. Efectuaram-se assim várias combinações de lavagens e neutralizações das amostras após mercerização, medindo-se no final o pH do extracto aquoso segundo a norma AATCC 81-1989.

As condições de neutralização e lavagens que apresentaram melhores resultados foram:

1. Lavar com água quente a 90°C durante 10 minutos com a amostra tensionada;

2. Lavar com ácido acético (10%) 0.5ml/L a 70°C durante 5 minutos com a amostra tensionada;
3. Passar por água fria corrente com a amostra tensionada;
4. Lavar em água fria durante 5 minutos com a amostra sem tensão.

Os valores de pH para cada um dos substratos após as condições de lavagem e neutralização indicadas acima estão apresentados na Tabela 19.

	pH
Algodão Cru	5.7
Algodão Desencolado	5.8
Algodão Branqueado	5.5

Tabela 19 – Valores de pH dos substratos após lavagens

1.7 Acerto das condições CORONA a aplicar em cada um dos substratos

Para se estabelecerem bases de comparação entre as amostras, procuraram-se as condições CORONA que conduzissem a tempos definidos para a absorção da solução de hidróxido de sódio. Os três níveis de tempos escolhidos inicialmente foram de 60, 30 e 10 segundos. Contudo, quando se efectuaram as diversas tentativas para igualar tempos de absorção entre as várias amostras não foi possível com o protótipo de descarga plasmática de que dispunha acertar esses valores, tendo estes sido alterados para a procura de valores de absorção próximos de 60, 40 e 11 segundos.

O valor de descarga plasmática CORONA é calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{Descarga CORONA} = \frac{N \times P}{l \times v}$$

Em que,

N – número de passagens

P – Potência de descarga (W)

l – largura do eléctrodo (m)

v – velocidade de passagem (m/min)

Após várias tentativas encontraram-se as condições CORONA indicadas na Tabela 20 e procedeu-se ao tratamento estatístico dos dados apresentados nas Tabelas 21 a 23.

	Algodão Cru	Algodão Desencolado	Algodão Branqueado
Potência (KW)	1.22	1.53	
Velocidade (m/min)	2.02	2.44	
N.º Passagens (x+x)*	1+1	1+1	
Dosagem CORONA (W.min/m ²)	2416	2508	
Tempo Absorção (NaOH)	77.1	58.33	
Coeficiente de Variação (%)	10.69	6.95	
	Algodão Cru	Algodão Desencolado	Algodão Branqueado
Potência (KW)	1.53	1.53	
Velocidade (m/min)	2.44	2.02	
N.º Passagens (x+x)*	2+2	1+1	
Dosagem CORONA (W.min/m ²)	5016	3030	
Tempo Absorção (NaOH)	42.33	44.83	
Coeficiente de Variação (%)	11.74	8.72	
	Algodão Cru	Algodão Desencolado	Algodão Branqueado
Potência (KW)	1.53	1.53	1.01
Velocidade (m/min)	2.02	2.02	2.44
N.º Passagens (x+x)*	5+5	3+3	1+1
Dosagem CORONA (W.min/m ²)	15149	9089	1656
Tempo Absorção (NaOH)	11.05	11.47	7.87
Coeficiente de Variação (%)	10.79	7.15	8.69

Tabela 20 – Condições CORONA aplicadas a cada um dos substratos e respectivos valores de absorção de NaOH

*A indicação de (x+x) passagem refere-se às passagens efectuadas de cada um dos lados da amostra.

Algodão Cru		
2416W.min/m ²	Média (s)	77.10
	Desvio Padrão (s)	8.24
	Coefficiente Variação (%)	10.69
	Nível de Confiança (%)	3.08
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	74.0 – 80.2
5016W.min/m ²	Média (s)	42.33
	Desvio Padrão (s)	4.97
	Coefficiente Variação (%)	11.74
	Nível de Confiança (%)	1.86
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	40.5-44.2
15149W.min/m ²	Média (s)	11.05
	Desvio Padrão (s)	1.19
	Coefficiente Variação (%)	10.79
	Nível de Confiança (%)	0.45
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	10.6-11.5

Tabela 21 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação dos tempos de absorção da solução de NaOH pelas amostras em cru coronadas

Algodão Desencolado		
2508W.min/m ²	Média (s)	58.33
	Desvio Padrão (s)	4.05
	Coefficiente Variação (%)	6.95
	Nível de Confiança (%)	1.51
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	56.8-59.8
3030W.min/m ²	Média (s)	44.83
	Desvio Padrão (s)	3.91
	Coefficiente Variação (%)	8.72
	Nível de Confiança (%)	1.46
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	43.4-46.3
9089W.min/m ²	Média (s)	11.47
	Desvio Padrão (s)	0.82
	Coefficiente Variação (%)	7.15
	Nível de Confiança (%)	0.32
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	11.1-11.8

Tabela 22 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação dos tempos de absorção da solução de NaOH pelas amostras desencoladas coronadas

Algodão Branqueado		
1656W.min/m ²	Média (s)	7.87
	Desvio Padrão (s)	0.69
	Coefficiente Variação (%)	8.74
	Nível de Confiança (%)	0.26
	Intervalo de Confiança (mínimo, máximo)	7.6-8.1

Tabela 23 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação dos tempos de absorção da solução de NaOH pelas amostras branqueadas coronadas

Verifica-se que no caso do algodão cru o patamar de 60 segundos não foi acertado, pois pequenos aumentos da descarga diminuem muito o tempo de absorção. Verificou-se que para diminuir de valores muito altos de absorção da solução alcalina para valores até cerca de 40 segundos bastam pequenas alterações de descarga. Contudo, para reduzir desse valor para o nível mais baixo de 11 segundos foi necessária a aplicação de descargas muito elevadas, de 15149W.min/m². Contudo, esta descarga é excessiva para os substratos em estudo, ficando as fibras afectadas para níveis de descarga tão elevados o que na prática torna estas condições CORONA impraticáveis.

No caso do algodão branqueado conseguiu-se apenas estabelecer o patamar mais baixo de absorção da solução de hidróxido de sódio, pois uma pequena descarga já baixou o tempo de absorção para perto do tempo menor que se pretendia. Verificou-se igualmente que mesmo que se aplicasse mais descarga CORONA o valor de absorção da solução pelo tecido branqueado não descia abaixo de cerca de 8 segundos. Na aplicação do tratamento CORONA surge sempre a dada altura um patamar intransponível de melhoramento.

Analisando os coeficientes de variação, verifica-se que há uma redução destes valores se se compararem os ensaios efectuados sem tratamento CORONA usando apenas o molhante, com os ensaios em que se usa o tratamento CORONA como tratamento prévio. O tratamento plasmático conduz a uma uniformização da amostra em termos de absorção de hidróxido de sódio o que é positivo pois conduzirá a amostras mercerizadas mais uniformemente. O facto de a amostra poder estar mais uniformemente mercerizada conduz a uma melhoria das propriedades potenciadas pela mercerização, também elas de forma mais uniforme.

2 Verificação da eficácia do tratamento CORONA como pré-tratamento à mercerização

O estudo efectuado pretende provar a possibilidade de substituição, com vantagem, do agente molhante no banho de mercerização por um tratamento plasmático CORONA prévio, bem como a extensão das transformações estruturais na fibra, assim conseguidas. O primeiro teste efectuado foi a avaliação do grau de mercerização das amostras por determinação do Número de Actividade de Bário (NAB). Seguiram-se os testes de avaliação do rendimento tintorial com um corante directo e o teste da benzopurpurina a todas as amostras. Após estes ensaios foi escolhida de entre as várias descargas aplicadas às amostras em cada um dos estados (cru, descolado e branqueado) a descarga que conduziu a melhores resultados nos três testes referidos. Passou-se então à comparação das características estruturais, usando outras técnicas de análise, apresentadas pela amostra mercerizada pelo processo tradicional com molhante usado na indústria e a amostra com a descarga CORONA escolhida de entre as várias condições de descarga efectuadas.

2.1 Número de Actividade de Bário

Os valores do Número de Actividade de Bário obtidos na mercerização podem variar de ensaio para ensaio e de laboratório para laboratório, não estando definida na norma a precisão do ensaio. Os exemplos que aparecem na norma apresentam, consequência da sensibilidade do ensaio, variações até sete unidades. Contudo, nos ensaios efectuados neste estudo as variações não excederam as 4 unidades. Os valores apresentados são a média aritmética de 10 ensaios para cada uma das condições.

2.1.1 Algodão Cru

Apresenta-se no gráfico da Figura 58 os valores de NAB obtidos para o algodão cru e o tratamento estatístico dos dados na Tabela 24.

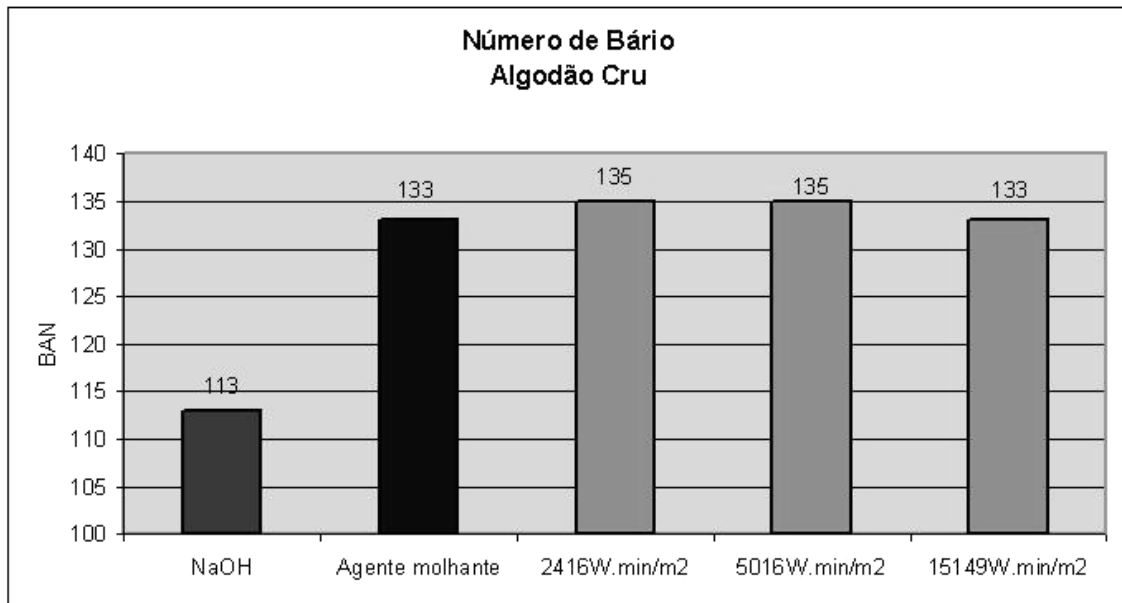


Figura 58 – Gráfico dos valores de NAB para o algodão cru

No tratamento estatísticos dos dados é apresentado o Conjunto de Confiança, que contém os valores possíveis de NAB (valores inteiros) contidos no Intervalo de Confiança a 95%.

Algodão Cru		
NaOH	Média (s)	113
	Desvio Padrão (s)	1.36
	Coeficiente Variação (%)	1.21
	Nível de Confiança (%)	0.97
	Intervalo de Confiança	111.53-113.47
	Conjunto de Confiança	112-113
Agente molhante	Média (s)	133
	Desvio Padrão (s)	1.68
	Coeficiente Variação (%)	1.27
	Nível de Confiança (%)	1.20
	Intervalo de Confiança	131.30-133.70
	Conjunto de Confiança	132-133
2416W.min/m ²	Média (s)	135
	Desvio Padrão (s)	1.28
	Coeficiente Variação (%)	0.95
	Nível de Confiança (%)	0.92
	Intervalo de Confiança	133.70-135.53
	Conjunto de Confiança	134-135
5016W.min/m ²	Média (s)	135
	Desvio Padrão (s)	0,93
	Coeficiente Variação (%)	0,69
	Nível de Confiança (%)	0,66
	Intervalo de Confiança	134,53-135,86
	Conjunto de Confiança	135-136
15149W.min/m ²	Média (s)	133
	Desvio Padrão (s)	1.42
	Coeficiente Variação (%)	1.07
	Nível de Confiança (%)	1.02
	Intervalo de Confiança	131.48-133.52
	Conjunto de Confiança	132-133

Tabela 24 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB para o algodão cru

Para o algodão cru, o NAB que se obtém usando apenas NaOH é de 112-113, indicando assim que praticamente não houve qualquer mercerização, enquanto que usando molhante é de 132-133. Este facto justifica-se pelo difícil acesso da solução ao interior da fibra devido à presença do encolante. Assim, sem a presença de molhante a mercerização ocorre apenas na celulose presente à superfície das fibras não conseguindo chegar ao seu interior.

As amostras mercerizadas com a presença de agente molhante e as amostras tratadas com CORONA, para a descarga de $15149\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$, apresentam o mesmo grau de mercerização.

Comparando a amostra mercerizada pelo método tradicional de mercerização (com a presença de molhante) e a amostra tratada com CORONA com uma descarga de $2416\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$, a intersecção dos conjuntos de confiança resulta num intervalo vazio, sendo a diferença entre o máximo da amostra tratada com agente molhante e o mínimo da amostra tratada com CORONA de uma unidade (para um intervalo de confiança a 95%). A amostra CORONA está pois mais mercerizada que a mercerizada pelo método tradicional. Da intersecção dos conjuntos de NAB entre as amostras tratadas com descarga CORONA de $2416\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ e as amostras tratadas com descarga CORONA de $5016\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ resulta o 135 em comum. Assim, as amostras tratadas com descarga CORONA de $2416\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ e $5016\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ poderão ser iguais ou a última superior.

2.1.2 Algodão Desencolado

O gráfico da Figura 59 apresenta os valores de NAB obtidos para o algodão desencolado bem como o tratamento estatístico dos dados na Tabela 25.

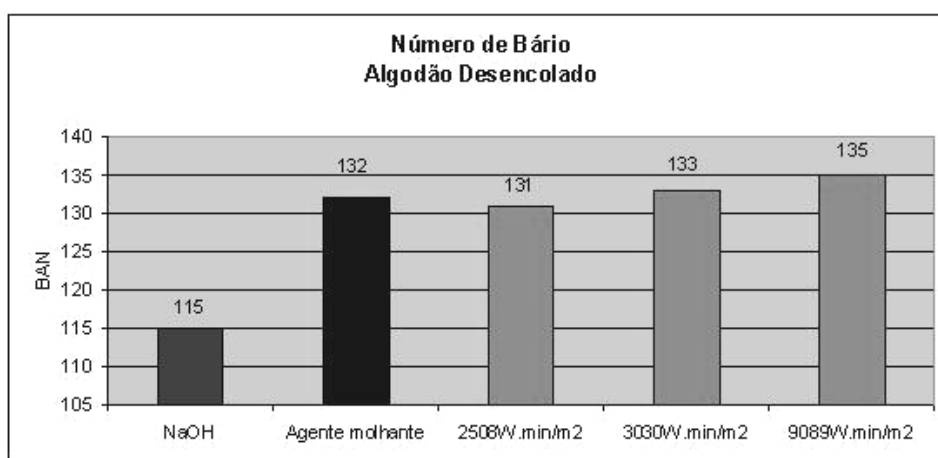


Figura 59 – Gráfico dos valores de NAB para o algodão desencolado

Algodão Desencolado		
NaOH	Média (s)	115
	Desvio Padrão (s)	1.34
	Coeficiente Variação (%)	1.17
	Nível de Confiança (%)	0.96
	Intervalo de Confiança	113.65-115.58
	Conjunto de Confiança	114-115
Agente molhante	Média (s)	132
	Desvio Padrão (s)	1.52
	Coeficiente Variação (%)	1.15
	Nível de Confiança (%)	1.09
	Intervalo de Confiança	131.22-133.39
	Conjunto de Confiança	132-133
2508W.min/m ²	Média (s)	131
	Desvio Padrão (s)	0.93
	Coeficiente Variação (%)	0.71
	Nível de Confiança (%)	0.67
	Intervalo de Confiança	130.68-132.01
	Conjunto de Confiança	131-132
3030W.min/m ²	Média (s)	133
	Desvio Padrão (s)	1.09
	Coeficiente Variação (%)	0.82
	Nível de Confiança (%)	0.78
	Intervalo de Confiança	131.72-133.28
	Conjunto de Confiança	132-133
9089W.min/m ²	Média (s)	135
	Desvio Padrão (s)	1.28
	Coeficiente Variação (%)	0.95
	Nível de Confiança (%)	0.92
	Intervalo de Confiança	133.70-135.53
	Conjunto de Confiança	134-135

Tabela 25 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB para o algodão desencolado

As amostras mercerizadas com a presença de agente molhante e as amostras tratadas com CORONA, para as descargas de $2508\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ e $3030\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$, não apresentam diferenças significativas, estando em ambos os casos, o valor 132 no conjunto de confiança.

Quanto à comparação do método tradicional de mercerização (com a presença de molhante) e a amostra tratada com CORONA com uma descarga de $9089\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$, a intersecção resulta num intervalo vazio, sendo a diferença entre o máximo da amostra tratada com agente molhante e o mínimo da amostra tratada com CORONA de uma unidade. A amostra CORONA está pois mais mercerizada que a que foi mercerizada pelo método tradicional.

De entre as amostras coronadas a que sofreu maior descarga apresenta um maior NAB estando mais mercerizada.

2.1.3 Algodão Branqueado

Apresenta-se no gráfico da Figura 60 os valores de NAB obtidos para o algodão branqueado e o tratamento estatístico dos dados na Tabela 26.

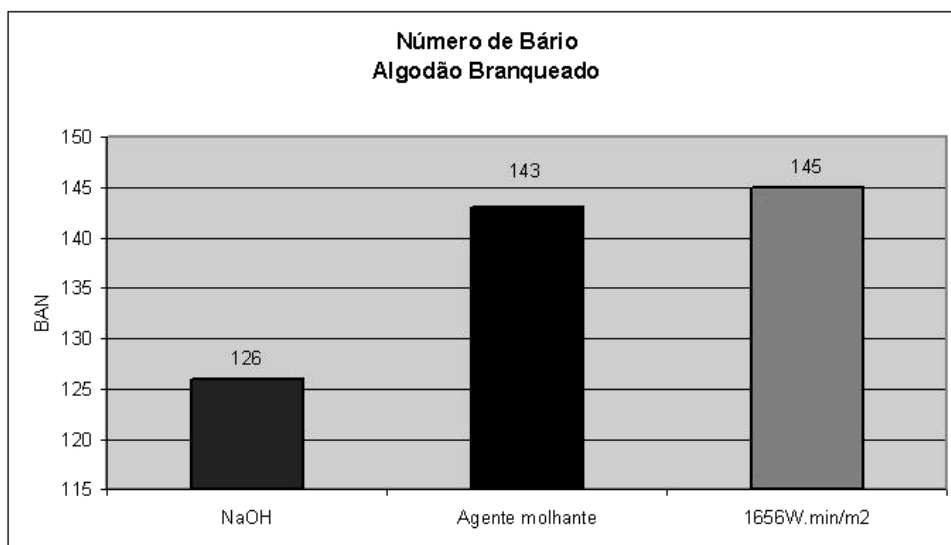


Figura 60 – Gráfico dos valores de NAB para o algodão branqueado

Algodão Branqueado		
NaOH	Média (s)	126
	Desvio Padrão (s)	1.58
	Coeficiente Variação (%)	1.26
	Nível de Confiança (%)	1.13
	Intervalo de Confiança	124.44-126.71
	Conjunto de Confiança	125-126
Agente molhante	Média (s)	143
	Desvio Padrão (s)	1.30
	Coeficiente Variação (%)	0.91
	Nível de Confiança (%)	0.93
	Intervalo de Confiança	141.96-143.81
	Conjunto de Confiança	142-143
1656W.min/m ²	Média (s)	145
	Desvio Padrão (s)	0.99
	Coeficiente Variação (%)	0.68
	Nível de Confiança (%)	0.71
	Intervalo de Confiança	144.67-146.10
	Conjunto de Confiança	145-146

Tabela 26 – Dados estatísticos dos ensaios de determinação do NAB para o algodão branqueado

Comparando as amostras mercerizadas com a presença de agente molhante e as amostras tratadas com CORONA, da intersecção dos conjuntos de valores de confiança resulta um intervalo vazio, sendo a diferença entre o máximo da amostra tratada com agente molhante e o mínimo da amostra tratada com CORONA de duas unidades. A amostra CORONA está pois mais mercerizada que a que foi mercerizada pelo método tradicional.

No algodão branqueado consegue-se um NAB de cerca de 126 na mercerização só com NaOH. A razão para o NAB nestas condições ser mais elevado que nos outros dois substratos prende-se com o facto de o tratamento de branqueio incluir hidróxido de sódio que poderá ter conduzido a uma leve mercerização. É contudo conclusivo que uma verdadeira mercerização não ocorre somente com a presença do alcali necessitando, mesmo no caso do algodão branqueado, da presença do agente molhante ou da acção da descarga plasmática.

2.2 Avaliação do rendimento colorístico

Uma das propriedades do tecido que é alterada com o processo de mercerização é a capacidade de absorção de corantes. Um tecido mercerizado absorve mais corante, tingindo mais, que um tecido não-mercerizado. Um tecido mercerizado apresenta um índice de cristalinidade menor aumentando por isso a sua capacidade de absorção. Contudo, o grau de mercerização nem sempre pode ser estimado com base no tingimento isto porque depende de cada corante o incremento que irá ter com o aumento do grau de mercerização. Para se tentar obter alguma diferença nos tingimentos, com o grau de mercerização, seleccionou-se um corante directo e após tingimento das amostras com o mesmo avaliou-se por espectrofotometria a cor obtida.

Para avaliar o grau de tingimento das várias amostras usou-se a relação das constantes de Kubelka Munk, em que K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de difusão da luz. Quanto maior esta relação mais tingida se encontrará a amostra. Os valores de K/S apresentados correspondem ao comprimento de onda máximo ($\lambda=600\text{nm}$) e encontram-se apresentados nos gráficos das Figuras 61, 62 e 63.

Uma análise mais detalhada da cor é feita por análise da diferença de cor CIELAB, em que a amostra padrão é a amostra mercerizada com agente molhante, apresentada nas Tabelas 28, 30 e 32.

2.2.1 Algodão cru

- K/S

Amostra	K/S
Sem mercerizar	1,76
NaOH+agente molhante	3,18
2416W.min/m ²	3,1
5016W.min/m ²	3,46
15149W.min/m ²	3,42

Tabela 27 – Valores de K/S para o algodão cru

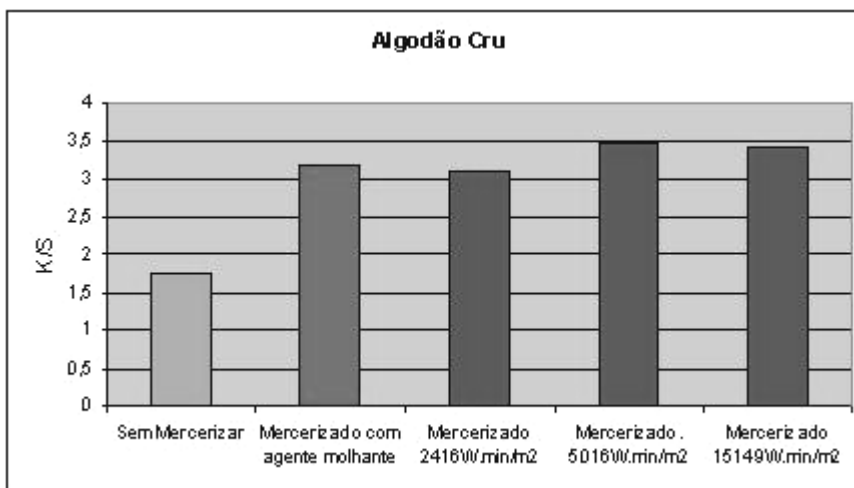


Figura 61 – Gráfico dos valores de K/S para o algodão cru

Verifica-se na Tabela 27, como era esperado, que as amostras mercerizadas apresentam uma cor mais intensa do que a amostra por mercerizar. A amostra que recebeu a dose mais baixa de CORONA apresenta um valor de K/S ligeiramente inferior ao da amostra mercerizada pelo método tradicional. Contudo, as amostras que sofreram maiores descargas estão mais intensamente tingidas (valor de K/S superior). Assim, o método que substitui o agente molhante por uma descarga CORONA para mercerizar o algodão cru apresenta melhores propriedades tintoriais.

- **Diferença de cor CIELAB**

	DE*	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*
Mercerizada 2416W.min/m²	0,46	0,449	-0,092	-0,03	0,04	-0,088
Mercerizada 5016W.min/m²	1,395	-1,216	0,342	-0,592	0,555	0,399
Mercerizada 15149W.min/m²	1,325	-1,215	0,441	-0,293	0,248	0,468

Tabela 28 – Valores CIELAB para o algodão cru

Analisando os parâmetros de cor comparativos entre as amostras mercerizadas usando o tratamento CORONA e a amostra mercerizada usando o agente molhante como padrão, verifica-se que as amostras com descarga de 5016W.min/m² e 15149W.min/m² estão mais escuras (DL* negativo), mais azuis e menos verdes (Da* e Db*) sendo as cores obtidas mais “limpas” (DC*).

2.2.2 Algodão desengolado

- K/S

Amostra	K/S
Sem mercerizar	1,23
NaOH+agente molhante	2,72
2508W.min/m ²	2,79
3030W.min/m ²	2,88
9089W.min/m ²	3,03

Tabela 29 – Valores de K/S para o algodão desengolado

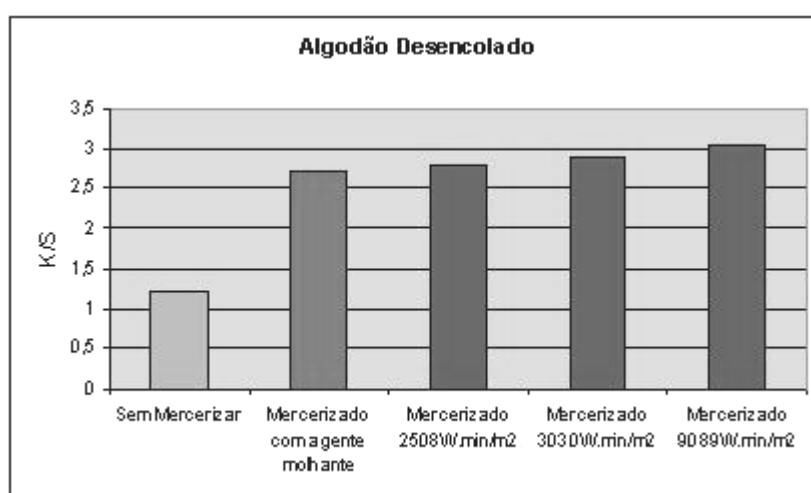


Figura 62 – Gráfico dos valores de K/S para o algodão desengolado

No caso do algodão desengolado também as amostra mercerizadas estão naturalmente mais tingidas que a não mercerizada. Mesmo a amostra com menor descarga apresenta melhores resultados que a amostra mercerizada com agente molhante e o aumento da descarga conduz a valores de K/S superiores.

- Diferença de cor CIELAB

	DE*	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*
Mercerizada 2508W.min/m ²	0,544	-0,342	0,161	-0,391	0,363	0,217
Mercerizada 3030W.min/m ²	0,973	-0,75	0,21	-0,583	0,546	0,293
Merc. 9089W.min/m ²	1,998	-1,463	0,571	-1,235	1,145	0,736

Tabela 30 – Valores CIELAB para o algodão desengolado

Analisando os valores de comparação dos parâmetros CIELAB verifica-se que as amostras mercerizadas com tratamento CORONA tingidas com o corante directo azul apresentam cores mais intensas (DL^* negativo), menos verdes e mais azuis (Da^* e Db^*) sendo as cores obtidas mais “limpas” (DC^*).

2.2.3 Algodão branqueado

- K/S

Amostra	K/S
Sem mercerizar	0,82
NaOH+agente molhante	1,97
1656W.min/m ²	1,93

Tabela 31 – Valores de K/S para o algodão branqueado

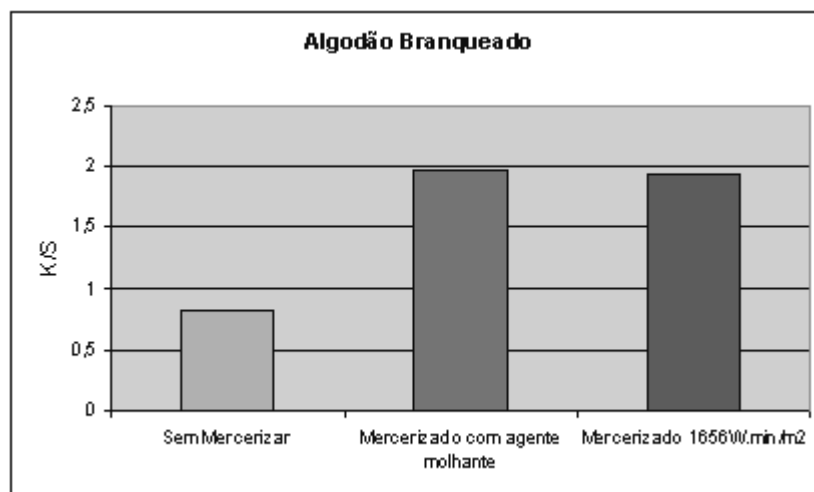


Figura 63 – Gráfico dos valores de K/S para o algodão branqueado

No caso do algodão branqueado o tingimento da amostra mercerizada após tratamento CORONA apresenta um menor valor de K/S, ainda que muito próximo, que a amostra mercerizada pelo método tradicional indicando um rendimento tintorial ligeiramente inferior.

- **Diferença de cor CIELAB**

Analisando os parâmetros CIELAB (Tabela 32) verifica-se que as amostras mercerizadas com tratamento CORONA tingidas com o corante directo apresentam cores menos intensas (valor DL* positivo), menos azuis (Db*) sendo as cores obtidas menos “limpas” (DC*).

	DE*	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*
Mercerizada 1656W.min/m²	0.459	0.108	-0.058	0.442	-0.435	-0.099

Tabela 32 – Valores CIELAB para o algodão branqueado

2.3 Controlo da qualidade do tingimento obtido

A avaliação da solidez dos tintos é muito importante na caracterização destes. É importante se uma cor é bem conseguida, mas não é menos importante a sua durabilidade. De entre todos os ensaios de solidez dos tintos que se podem efectuar, uns dos mais importantes são a solidez à lavagem e a solidez à fricção. No caso do tipo de tecido em estudo, tecido bastante usado para roupa de cama, a resistência do tinto à lavagem e à fricção durante a sua utilização tornam estes dois ensaios bastante relevantes no diz respeito à avaliação do tingimento. Esta avaliação é muito importante pois dará garantias de que as amostras mercerizadas após o tratamento CORONA poderão obter tingimentos com igual ou superior qualidade aos obtidos nas amostras mercerizadas pelo processo tradicional.

2.3.1 *Solidez dos tintos à lavagem*

Apresentam-se os valores de alteração de cor e de manchamento dos vários substratos na Tabela 33.

		Alteração da Cor	Manchamento
Cru	NaOH+Agente molhante	4/5	2/3
	2416W.min/m ²	4/5	2/3
	5016W.min/m ²	4/5	2/3
	15149W.min/m ²	4	2
Desencolado	NaOH+Agente molhante	4	2/3
	2508W.min/m ²	4/5	2/3
	3030W.min/m ²	4	2/3
	9089W.min/m ²	4	2/3
Branqueado	NaOH+Agente molhante	4	2/3
	1656W.min/m ²	4/5	2/3

Tabela 33 – Valores da alteração de cor e manchamento

No caso do algodão cru o manchamento é igual para todas as amostras à excepção da amostra com tratamento CORONA mais intenso. Quanto à alteração de cor as amostras com classificação mais baixa são a mercerizada só com NaOH e a com maior descarga CORONA. O manchamento é pior na amostra coronada com maior descarga. Os resultados obtidos para a amostra com tratamento CORONA de 15149W.min/m² devem-se ao excesso de descarga que como já foi referido foi efectuado apenas por uma questão de uniformização dos ensaios sabendo-se à partida ser excessivo. Para as outras descargas os valores de alteração de cor e manchamento são idênticos aos obtidos para o ensaio de lavagem das amostras mercerizadas usando agente molhante.

Para o algodão desencolado o manchamento é idêntico para todas as amostras. A alteração de cor é melhorada com o tratamento CORONA para as descargas menores.

No algodão branqueado o manchamento é igual para todas as amostras sendo a alteração de cor melhorada com o tratamento CORONA.

Assim, é possível obter nas amostras mercerizadas usando descargas CORONA tingimentos tão ou de melhor qualidade, relativamente à solidez dos tintos à lavagem, que as amostras mercerizadas pelo processo tradicional.

O grau de manchamento é elevado pois o corante usado é directo, sendo uma das características desta classe de corante a baixa solidez à lavagem.

2.3.2 Solidez dos tintos à fricção

Os resultados de solidez à fricção foram de grau 5, quer a seco quer a húmido, para todas as amostras.

2.4 Teste da benzopurpurina

Os resultados de rendimento colorístico com o corante directo azul não estão de acordo com os resultados obtidos de NAB para o algodão branqueado. Como a diferença de cor obtida pelo tingimento em amostras mais ou menos mercerizadas depende do tipo de corante efectuou-se o teste da benzopurpurina. De acordo com Karmakar, no teste de benzopurpurina quanto mais tingida a amostra mais mercerizada esta se encontra. Assim, o tingimento da amostra com benzopurpurina apresenta sensibilidade às alterações ocorridas na mercerização. Os valores de K/S para os vários substratos encontram-se apresentados nas Tabelas 34, 35 e 36.

2.4.1 Algodão cru

- K/S

Amostra	K/S
NaOH+agente molhante	6.50
5016W.min/m ²	6.58

Tabela 34 – Valores de K/S para o algodão cru

A diferença do valor de K/S entre as amostras indica que a amostra coronada apresenta um maior grau de mercerização que a amostra mercerizada pelo processo tradicional com a ajuda do agente molhante.

2.4.2 Algodão descolado

- K/S

Amostra	K/S
NaOH+agente molhante	6.17
9089W.min/m ²	6.38

Tabela 35 – Valores de K/S para o algodão descolado

O algodão descolado apresenta um valor de K/S superior estando por isso a amostra mercerizada após tratamento CORONA mais mercerizada.

2.4.3 Algodão branqueado

- K/S

Amostra	K/S
NaOH+agente molhante	2.75
1656W.min/m ²	4.34

Tabela 36 – Valores de K/S para o algodão branqueado

A diferença do valor de K/S entre as amostras é significativa indicando que a amostra coronada apresenta um grau de mercerização mais elevado que a amostra mercerizada pelo processo tradicional.

2.5 Avaliação do grau de penetração do corante nas fibras

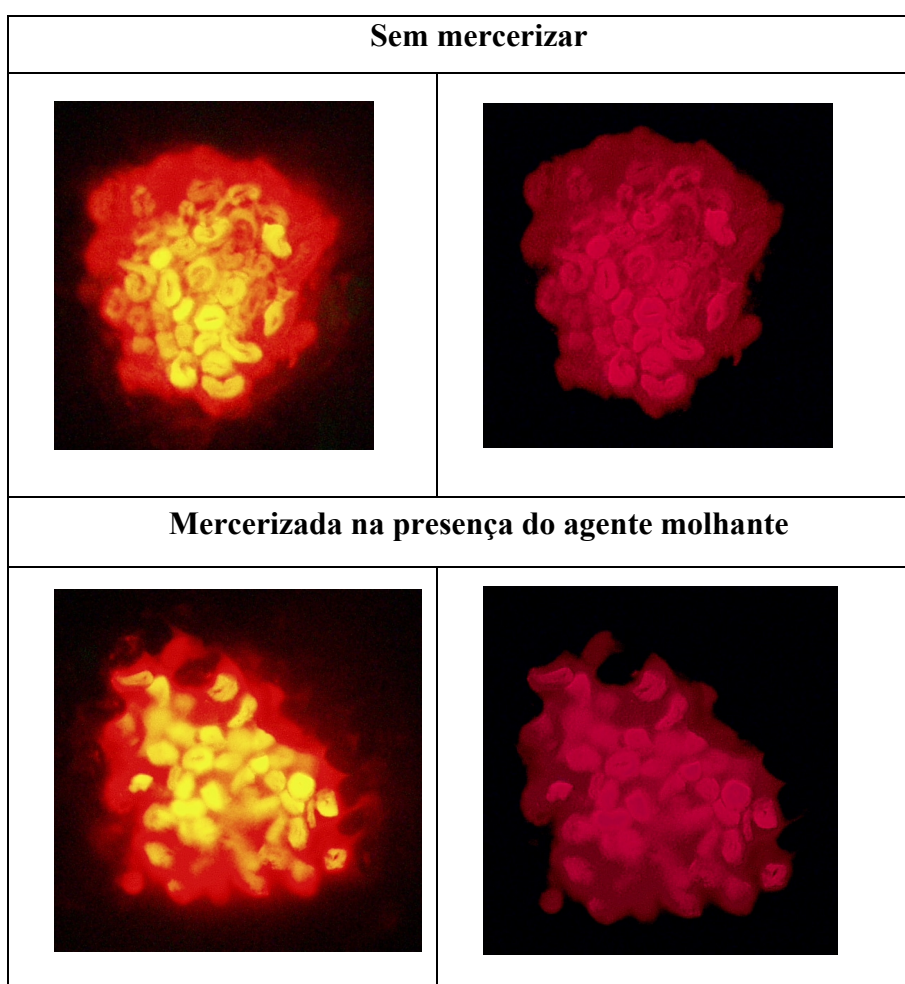
Apesar da avaliação da cor por espectrofotometria de reflexão traduzir com eficácia a sua visualização, não é dada qualquer indicação acerca da forma como a substância corante se distribui na fibra. A forma como o corante penetra mais ou menos no interior das fibras é um bom indicador da sua capacidade de absorção, que acontece por as fibras estarem mais inchadas devido ao melhor acesso da solução alcalina ao seu interior. Provando-se por outros métodos que é possível mercerizar aplicando-se descarga CORONA, uma maior penetração será indicador de um maior grau de mercerização e bem assim da possibilidade de retenção mais eficaz de corantes e produtos de acabamento.

Uma forma de verificar a distribuição do corante no interior das fibras é visualizando o corte transversal das fibras no microscópio óptico.

Os comentários apresentados abaixo resultam não só das imagens do microscópio óptico que são apresentadas, com a limitação da tecnologia fotográfica associada ao microscópio óptico, mas também do que foi visualizado no momento do ensaio por observação directa.

As imagens de microscópio estão documentadas nas Figuras 64, 65 e 66 em que a imagem original é a que se encontra do lado esquerdo e a imagem tratada ao seu lado direito.

2.5.1 Algodão Cru



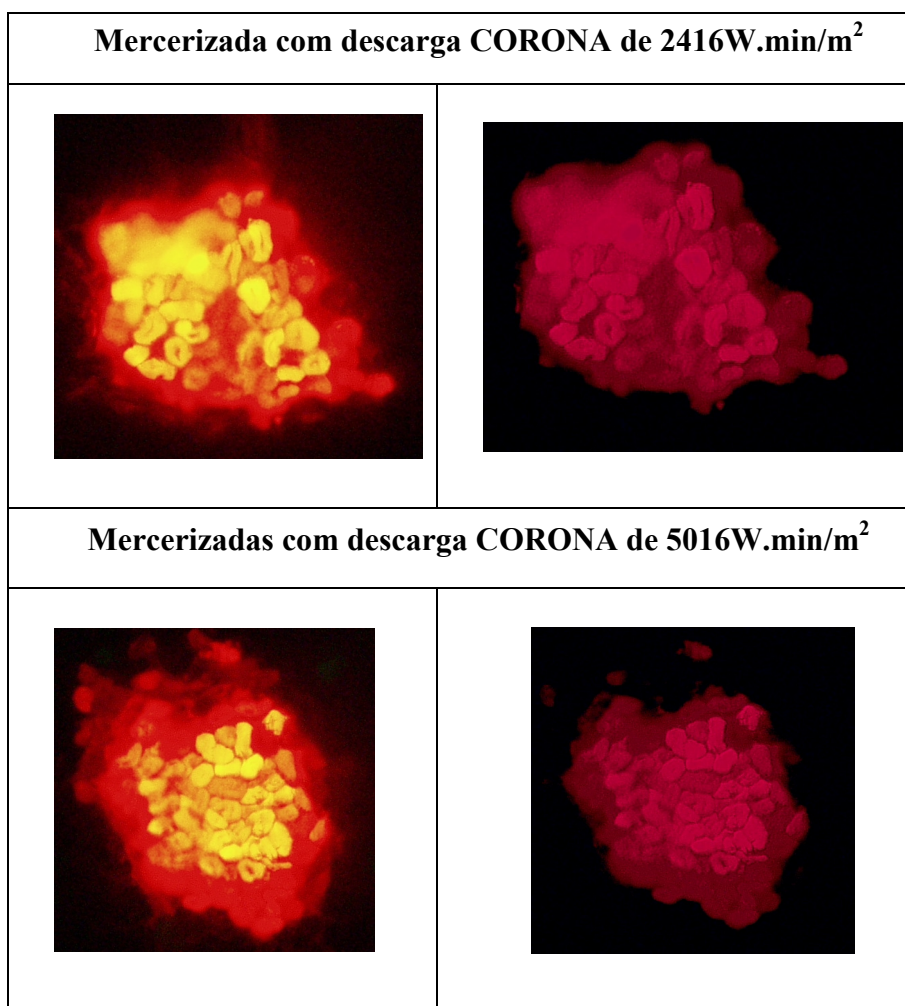
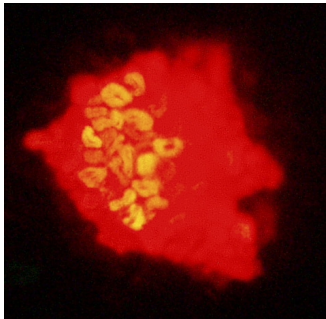
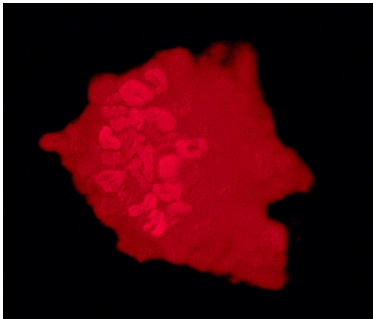
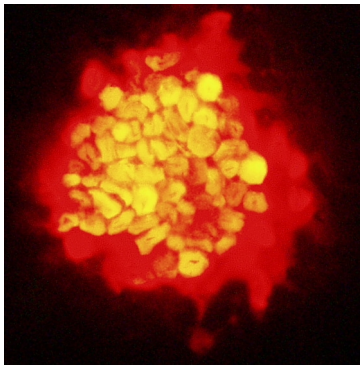
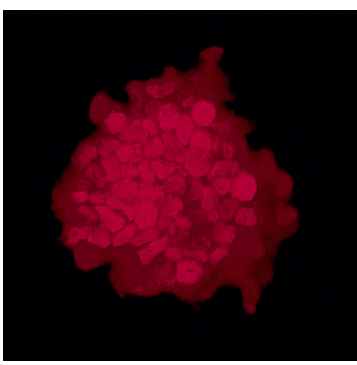
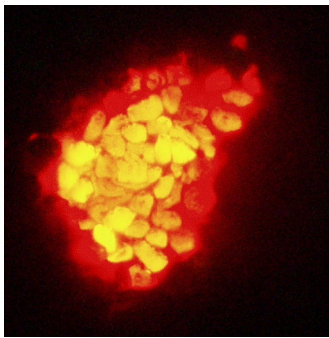
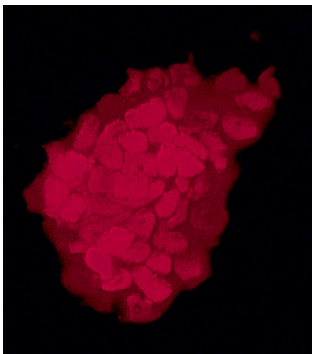


Figura 64 – Imagens do microscópio óptico do algodão cru

Da análise dos cortes transversais das fibras constituintes de um fio de amostra verifica-se que as fibras mercerizadas estão muito mais inchadas e sem lúmen. A inexistência de lúmen é mais evidente na amostra que sofreu descarga CORONA de 5016W.min/m². Verificou-se igualmente que na amostra mercerizada pelo método tradicional o centro dos fios não se encontra tão tingido quanto as amostras mercerizadas na presença de CORONA, estando apenas tingidas na periferia. Em comparação as amostras mercerizadas após descarga plasmática apresentam maior uniformidade que a mercerizada com agente molhante. A amostra com maior descarga CORONA é a mais uniforme e a que apresenta mais fibras brilhantes indicando pois um maior grau de mercerização.

2.5.2 Algodão Desencolado

Sem Mercerizar	
	
Mercerizada na presença do agente molhante	
	
Mercerizada com descarga CORONA de 2508W.min/m ²	
	

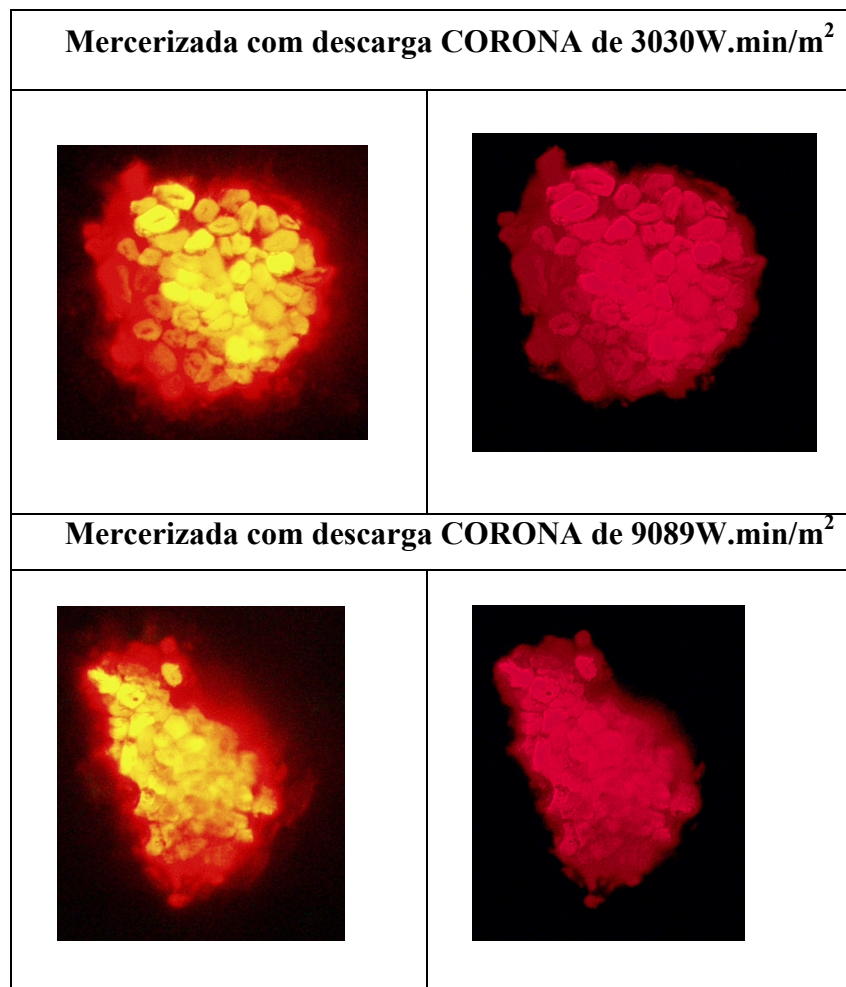


Figura 65 – Imagens do microscópio óptico do algodão descolado

Relativamente ao algodão descolado não mercerizado verifica-se que várias fibras ainda apresentam lúmen enquanto que as amostras mercerizadas já não apresentam. A amostra com descarga 2508W.min/m² é muito similar à que é mercerizada com agente molhante. Quanto às amostras tratadas previamente à mercerização com 3030W.min/m² e 9089W.min/m² são parecidas entre si mas mais tingidas e mais brilhantes que as anteriores.

2.5.3 Algodão Branqueado

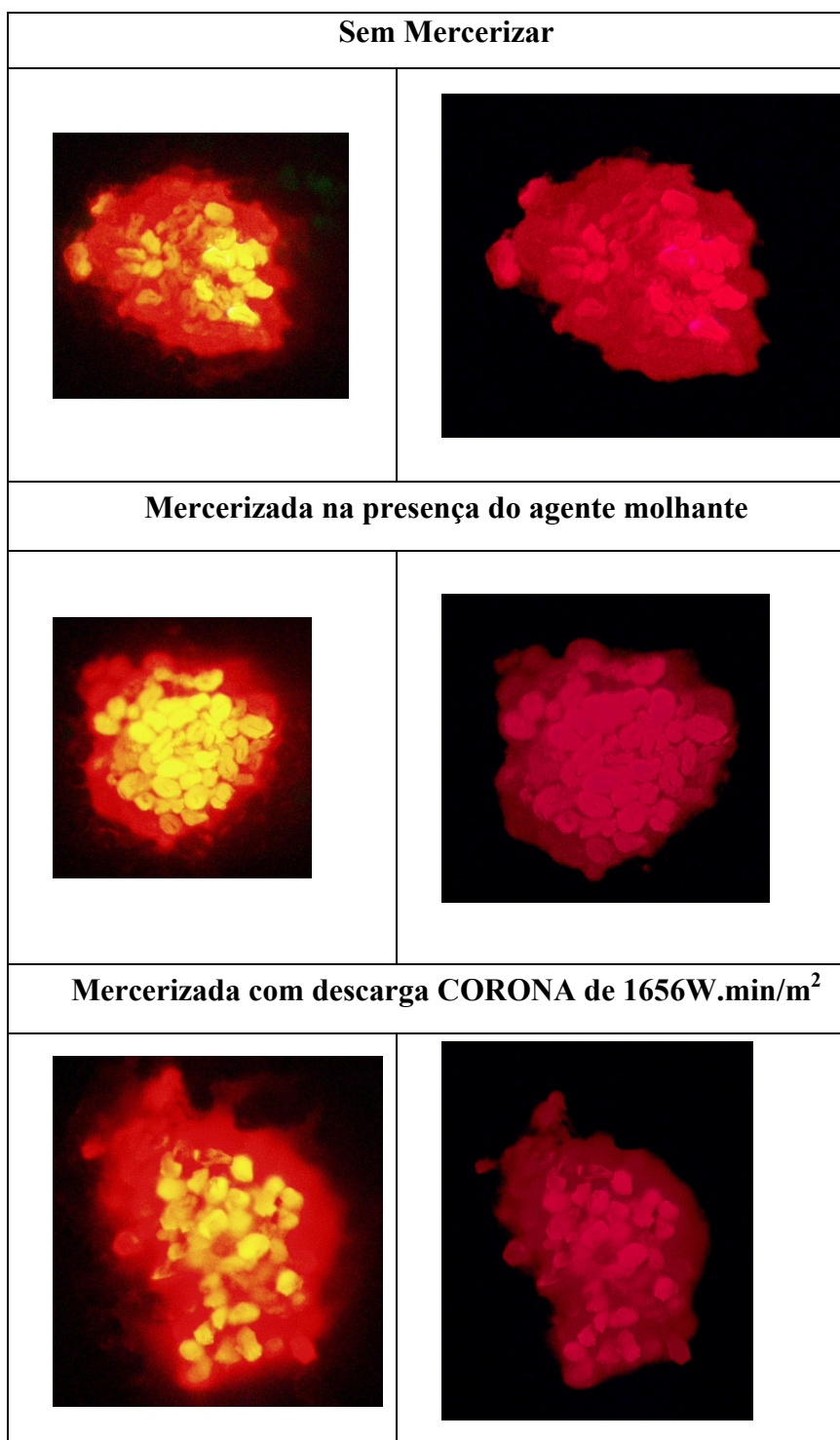


Figura 66 – Imagens do microscópio óptico do algodão branqueado

No caso do algodão branqueado, a amostra não mercerizada está menos tingida que as mercerizadas, e a mercerizada com CORONA está mais brilhante e uniforme.

2.6 Relação geométrica d/D das fibras do algodão

As fibras de algodão em estado cru quando cortadas transversalmente apresentam uma forma muito parecida com a de um feijão, consequência da morte do protoplasma e consequente colapso aquando da sua maturação. Ao longo das diversas fases do processamento têxtil a forma tenderá a tornar-se mais arredondada por inchamento, principalmente pelo uso de banho alcalinos. Contudo, é durante a mercerização que as fibras do algodão ficam mais inchadas e mais próximas da circularidade. O inchamento das fibras não implica que estas estejam mercerizadas mas, comprovando-se por outro qualquer método válido (exemplo do número de actividade de bário) a sua mercerização, a relação de d/D é um bom indicador do grau de mercerização das amostras e um óptimo indicador do brilho, um dos principais objectivos da mercerização. Quanto mais circular o corte transversal da fibra mais brilho esta apresentará.

2.6.1 Imagens obtidas no microscópio electrónico

Verifica-se facilmente através das fotografias obtidas por microscópio electrónico dos cortes transversais das fibras de algodão que a mercerização incha as fibras e elimina, em larga maioria, o lúmen por acção do hidróxido de sódio. Estes são importantes factores do melhoramento de propriedades como a capacidade de absorção de corante ou a resistência, propriedades potenciadas pela mercerização. Por si só o inchamento das fibras não é garantia de maior grau de mercerização mas, se se verificar o desaparecimento do lúmen então a ocorrência da mercerização é bastante provável.

As imagens apresentadas nas Figuras 67 a 75 são obtidas do microscópio electrónico.

2.6.1.1 Algodão Cru

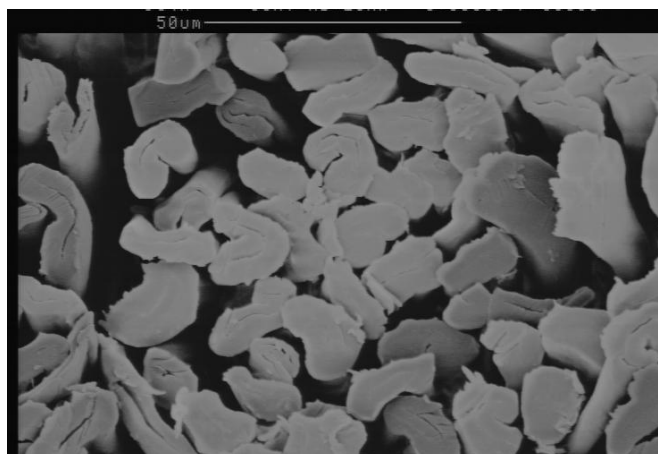


Figura 67 – Imagem do microscópio electrónico do algodão cru sem mercerizar

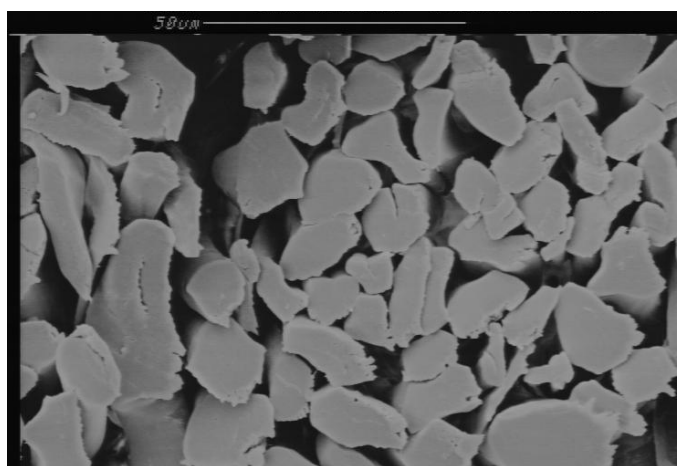


Figura 68 – Imagem do microscópio electrónico do algodão cru mercerizado com agente molhante

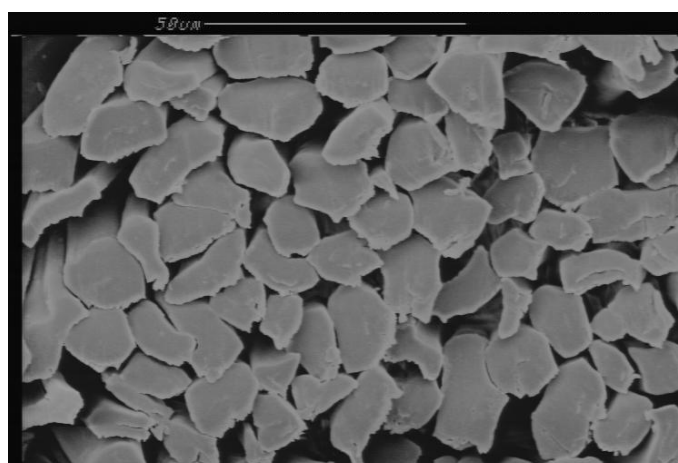


Figura 69 – Imagem do microscópio electrónico do algodão cru mercerizado com descarga CORONA de 5016 W.min/m²

2.6.1.2 Algodão Desencolado

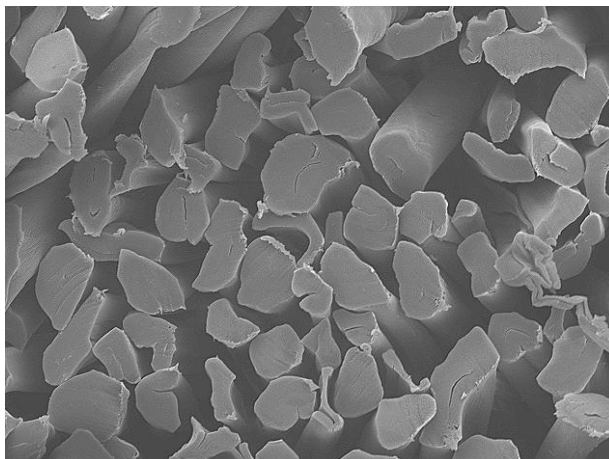


Figura 70 – Imagem do microscópio electrónico do algodão desencolado sem mercerizar

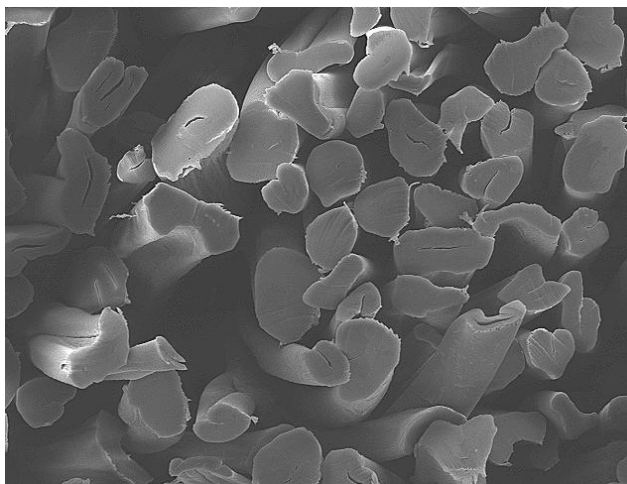


Figura 71 – Imagem do microscópio electrónico do algodão desencolado mercerizado com agente molhante

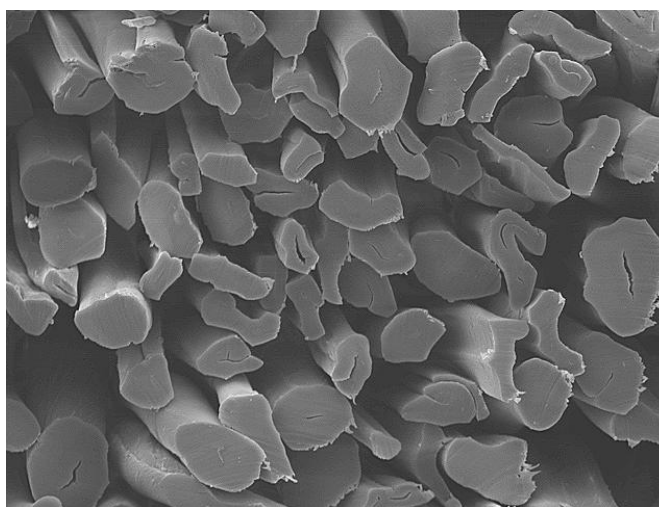


Figura 72 – Imagem do microscópio electrónico do algodão desencolado mercerizado com descarga CORONA de 9089 W.min/m²

2.6.1.3 Algodão Branqueado

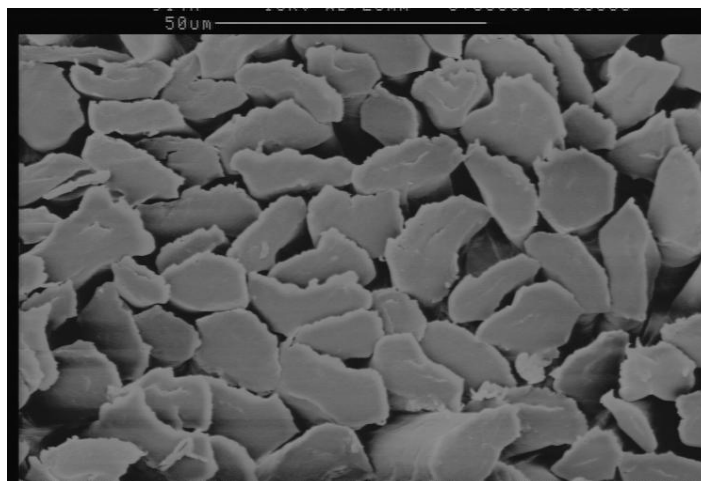


Figura 73 – Imagem do microscópio electrónico do algodão branqueado sem mercerizar

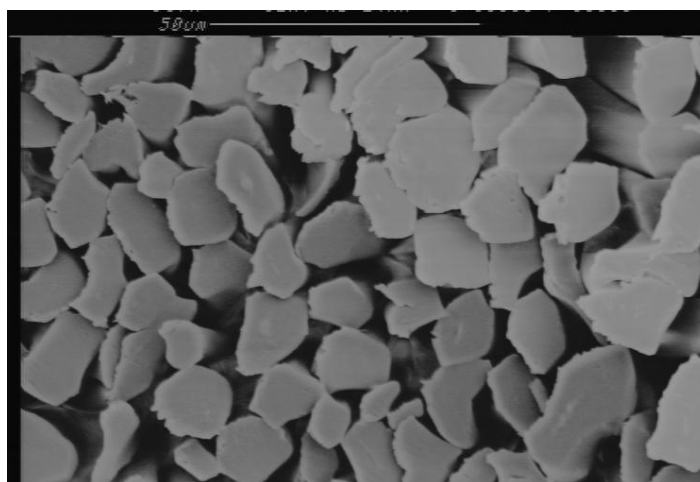


Figura 74 – Imagem do microscópio electrónico do algodão branqueado mercerizado com agente molhante

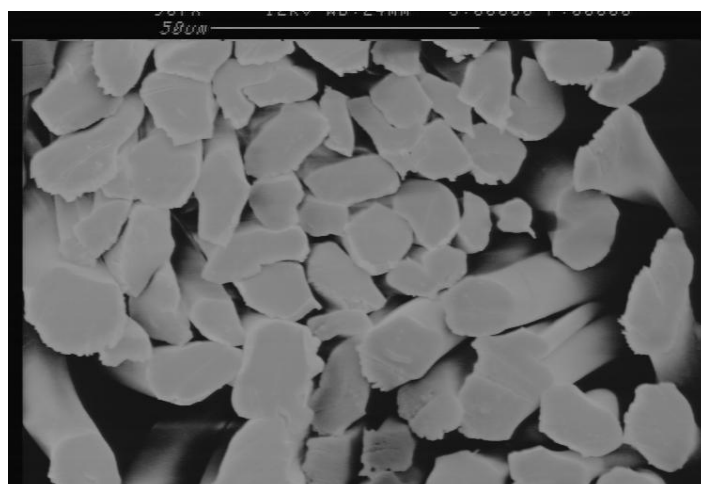


Figura 75 – Imagem do microscópio electrónico do algodão branqueado mercerizado com descarga CORONA de 1656 W.min/m²

2.6.2 Determinação do número de classes

Os valores de d/D obtidos foram divididos em classes, de forma a facilitar a análise dos resultados. Classe é o conjunto de valores em que se subdivide a amplitude total do conjunto de valores observados da variável contínua. O número de classes em que se divide uma distribuição de frequências é representado por k e segundo a Regra de Sturges calcula-se da seguinte forma:

$$k = 1 + 3,3 \log_{10} n$$

em que n corresponde ao número total de observações (PATRICIA, 2006). Assim, como foram efectuados 100 ensaios para cada amostra o valor de k é de 7.6 ou seja, 8 classes.

As classes são definidas da seguinte forma:

DESIGNAÇÃO DA CLASSE	LIMITES DA CLASSE¹
A	0 --- 0.125
B	0.125 --- 0.250
C	0.250 --- 0.375
D	0.375 --- 0.5
E	0.5 --- 0.625
F	0.625 --- 0.750
G	0.750 --- 0.875
H	0.875 --- 1

Tabela 37 – Divisão em classes dos valores de d/D

¹ Símbolos usados para representar o intervalo de classe:

0 --- 0.125 : a classe compreende valores de 0, exclusive, até 0.125, exclusive

0.125 |--- 0.250 : a classe compreende valores de 0.125, inclusive, até 0.250, exclusive

0.875 |---| 1 : a classe compreende valores de 0.875, inclusive, até 1, inclusive

2.6.3 Algodão Cru

Os valores médios de d/D para o algodão cru, bem como os dados estatísticos resultante do tratamento de dados, encontram-se na Tabela 38.

	Sem Mercerizar	Agente Molhante	CORONA (2416W.min/m²)	CORONA (5016W.min/m²)
Média	0,432	0,629	0,642	0,667
Desvio Padrão	0,156	0,200	0,175	0,169
Coefficiente Variação(%)	36,00	31,75	27,27	25,39

Tabela 38 – Dados estatísticos dos valores de d/D para o algodão cru

Analisando o valor médio da relação d/D verifica-se que esta aumenta consideravelmente da amostra não-mercerizada para as mercerizadas sendo que de entre as mercerizadas a que apresenta um valor mais elevado é a que foi previamente coronada a 5016W.min/m².

O coeficiente de variação é mais baixo nas amostras mercerizadas sendo o mais baixo valor obtido na amostra mercerizada após aplicação de uma descarga de 5016W.min/m² de CORONA. O valor é cerca de 10.61% inferior à amostra não-mercerizada e 6.36% inferior à amostra mercerizada pelo processo tradicional. Esta diferença indica uma maior uniformidade de forma das fibras nas amostras mercerizadas após tratamento CORONA.

A distribuição dos valores de d/D pelas várias classes definidas está representada na Tabela 39.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Sem Mercerizar	2	10	25	29	26	5	2	1
Agente Molhante	0	1	12	13	22	20	21	11
CORONA (2416W.min/m ²)	0	0	6	15	26	23	19	11
CORONA (5016W.min/m ²)	0	0	7	11	21	28	19	14

Tabela 39 – Distribuição dos valores de d/D para o algodão cru

Representa-se a distribuição dos valores de d/D pelas várias classes no gráfico da Figura 76.

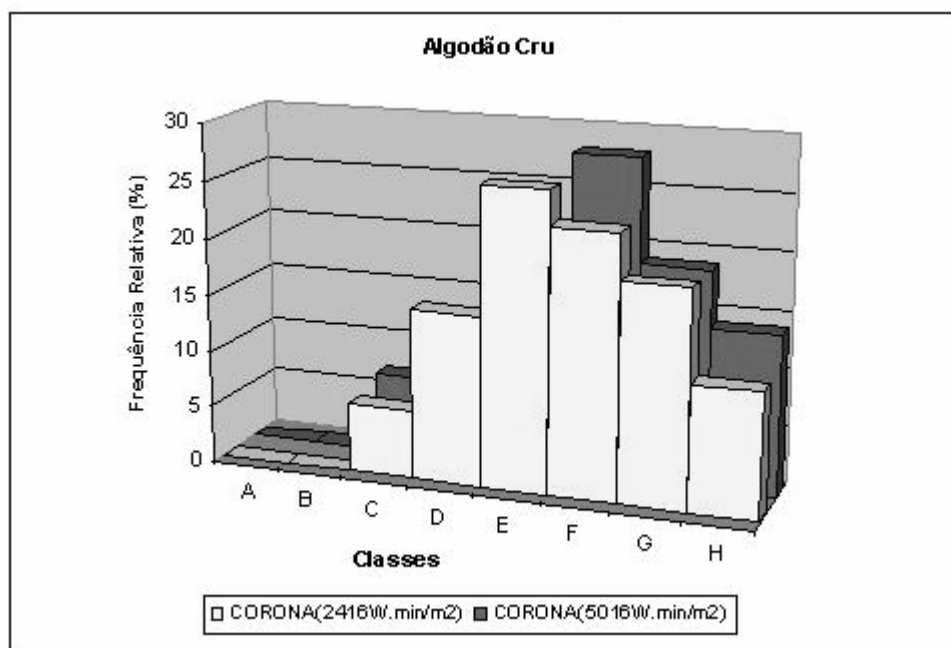


Figura 76 – Gráfico da distribuição dos valores de d/D para o algodão cru mercerizado usando CORONA

Entre as amostra coronadas a quantidade de ocorrências é muito semelhante verificando-se contudo uma deslocação dessa tendência para as classes da direita com o aumento da descarga aplicada. A amostra a ser escolhida para comparação é a que

sofreu uma maior descarga CORONA (5016W.min/m²) pois apesar de próximos na análise de classes apresenta um maior valor médio de d/D.

Fazendo uma análise comparativa por classes das várias amostras, não-mercerizada e mercerizadas, verifica-se uma deslocação da maior frequência no sentido crescente das classes, que corresponde a um crescente da relação d/D (Figura 77).

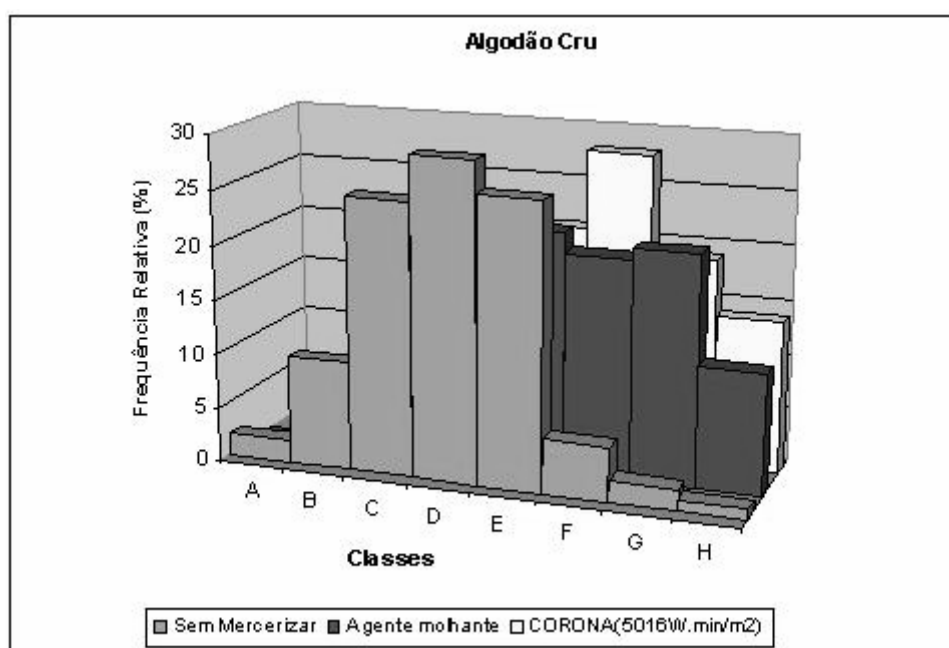


Figura 77 – Gráfico comparativo da distribuição dos valores de d/D para o algodão cru

No algodão cru sem mercerizar verifica-se uma maior percentagem de ocorrências nas classes C, D e E (80%), na amostra mercerizada com a presença de agente molhante nas classes E, F e G (63%) e na amostra mercerizada após tratamento CORONA nas classes E, F e G (68%). Acresce a isso o facto de a percentagem das classes F, G e H nas amostra mercerizada com agente molhante somar 53% e na amostra coronada somar 61%.

A amostra com fibras com maior valor de d/D, são as do algodão cru mercerizadas usando o tratamento CORONA em substituição do agente molhante.

2.6.4 Algodão Desencolado

Os valores médios de d/D para o algodão desencolado, bem como os dados estatísticos resultante do tratamento de dados, encontram-se na Tabela 40.

	Sem Mercerizar	Agente Molhante	CORONA (2508W.min/m ²)	CORONA (3030W.min/m ²)	CORONA (9089W.min/m ²)
Média	0,500	0,577	0,619	0,615	0,640
Desvio Padrão	0,172	0,193	0,181	0,184	0,177
Coefficiente Variação(%)	34,45	33,42	29,16	29,91	27,64

Tabela 40 – Dados estatísticos dos valores de d/D para o algodão desencolado

Analisando o valor médio da relação d/D (Tabela 40) verifica-se que esta aumenta da amostra não-mercerizada para as mercerizadas sendo que de entre as mercerizadas a que apresenta um valor mais elevado é a que foi previamente coronada com 9089W.min/m² (valor médio de d/D mais elevado cerca de 10.9% do que a amostra mercerizada com a presença de agente molhante).

O coeficiente de variação é mais baixo nas amostras mercerizadas sendo o mais baixo valor obtido na amostra mercerizada após aplicação de uma descarga de 9089W.min/m² de CORONA. O valor é cerca de 6.8% inferior ao da amostra não-mercerizada e 5.8% inferior ao da amostra mercerizada pelo processo tradicional. Esta diferença indica uma maior uniformidade de forma das fibras nas amostras mercerizadas especialmente após tratamento CORONA.

Na Tabela 41 apresentam-se a distribuição de ocorrências pelas várias classes.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Sem Mercerizar	0	6	20	23	28	16	4	3
Agente Molhante	0	3	12	21	25	15	19	5
CORONA (2508W.min/m ²)	0	3	7	14	26	27	14	9
CORONA (3030W.min/m ²)	0	0	11	18	23	23	18	7
CORONA (9089W.min/m ²)	0	0	7	18	17	28	21	9

Tabela 41 – Distribuição dos valores de d/D para o algodão descolado

Com o objectivo de escolher a amostra mercerizada com tratamento CORONA que será representativa da eficácia do tratamento plasmático, compara-se a distribuição por classes dos vários valores para cada uma das amostras (Figura 78).

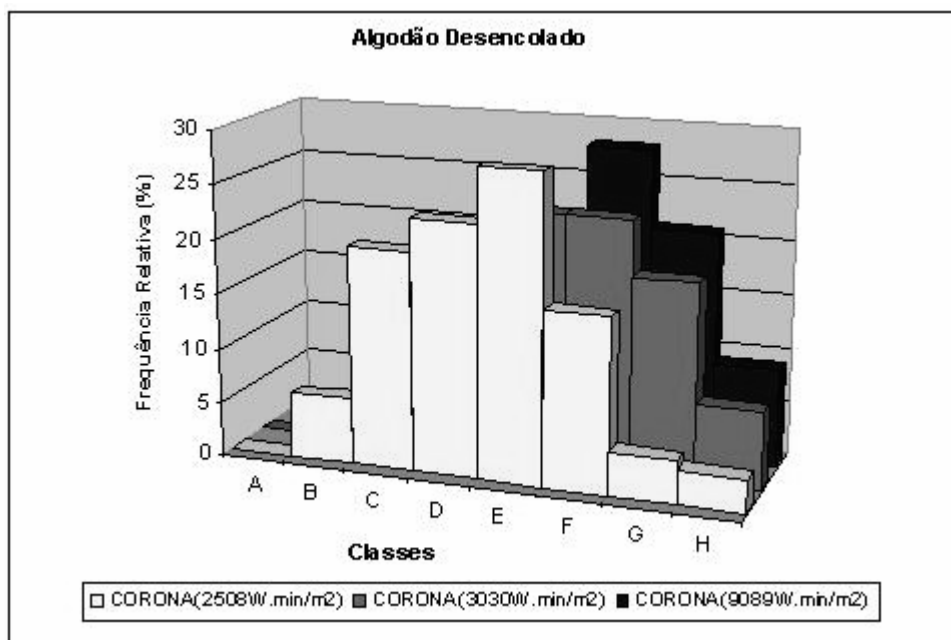


Figura 78 – Gráfico da distribuição dos valores de d/D para o algodão descolado mercerizado usando CORONA

Entre as amostras mercerizadas após descarga CORONA, verifica-se uma deslocação da concentração de ocorrências no sentido das classes com maior valor de d/D à medida que a descarga é maior. Analisando as classes E, F e G a descarga $2508\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ apresenta 50% das ocorrências, a descarga $3030\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 48% e a descarga mais elevada $9089\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 59%. Assim, os melhores resultados são o da amostra que sofreu descarga CORONA de $9089\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$.

Fazendo uma análise comparativa por classes das várias amostras, não-mercerizada e mercerizadas, verifica-se uma deslocação da maior frequência no sentido crescente das classes, que corresponde a um valor crescente da relação d/D (Figura 79).

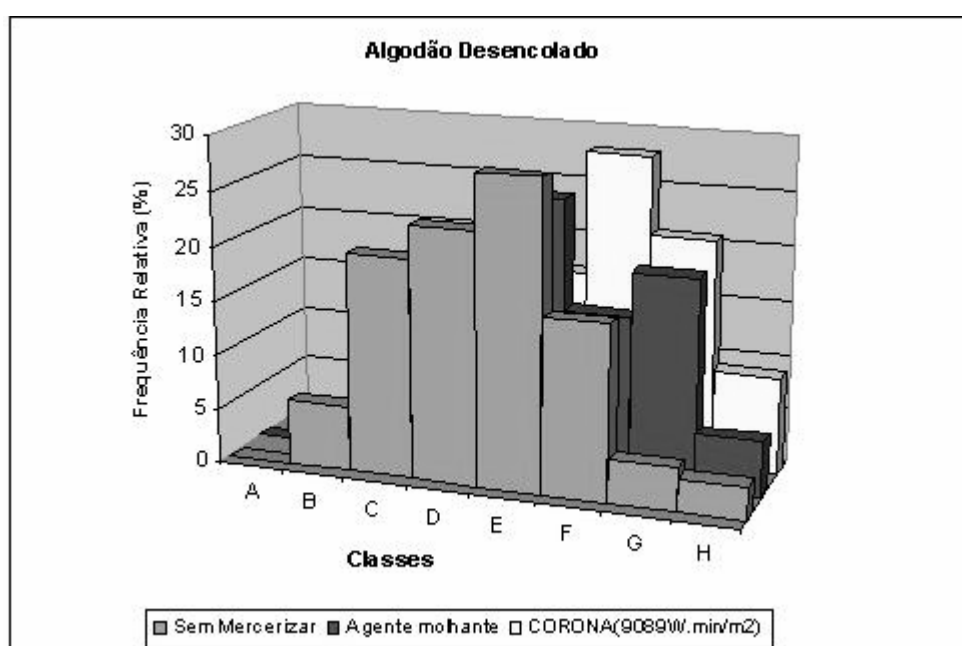


Figura 79 – Gráfico comparativo da distribuição dos valores de d/D para o algodão desencilado

As classes com maior percentagem de ocorrências no algodão desencilado sem mercerizar são as classes C, D e E (71%), as mercerizadas pelo processo tradicional apresentam valores mais significativos nas classes D, E e F (61%) e a amostra coronada mercerizada as classes E, F e G (66%). Verifica-se pois que as amostras que apresentam um maior grau de mercerização são as que sofreram uma aplicação de CORONA em substituição do agente molhante.

2.6.5 Algodão Branqueado

Os valores médios de d/D para o algodão branqueado, bem como os dados estatísticos resultante do tratamento de dados, encontram-se na Tabela 42.

	Sem Mercerizar	Agente Molhante	CORONA (1656W.min/m²)
Média	0,525	0,638	0,716
Desvio Padrão	0,196	0,145	0,155
Coefficiente Variação(%)	37,40	22,64	21,61

Tabela 42 – Dados estatísticos dos valores de d/D para o algodão branqueado

O valor médio de d/D indica que as amostra mercerizadas estão mais inchadas que as sem mercerizar (Tabela 42). O valor médio de d/D da amostra que sofreu tratamento CORONA apresenta um valor superior cerca de 36.38% quando comparado com a amostra sem mercerizar e um aumento de 12.22% em relação à amostra mercerizada pelo processo tradicional. Este aumento elevado da relação de diâmetros aquando da mercerização quando comparado com as variações obtidas pelos outros substratos, justifica-se pela maior acessibilidade da solução de soda cáustica ao interior das fibras, pois o material já está limpo de sujidades, gorduras e encolante.

Por análise dos coeficientes de variação das amostras conclui-se que há uma maior uniformidade nas amostras mercerizadas.

Apresenta-se na Tabela 43 a distribuição pelas classes dos valores de d/D das várias amostras branqueadas e o respectivo gráfico na Figura 80.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Sem Mercerizar	0	7	19	24	19	14	13	4
Agente Molhante	0	0	4	11	27	35	19	4
CORONA (1565W.min/m ²)	0	0	1	7	20	28	25	19

Tabela 43 – Distribuição dos valores de d/D para o algodão branqueado

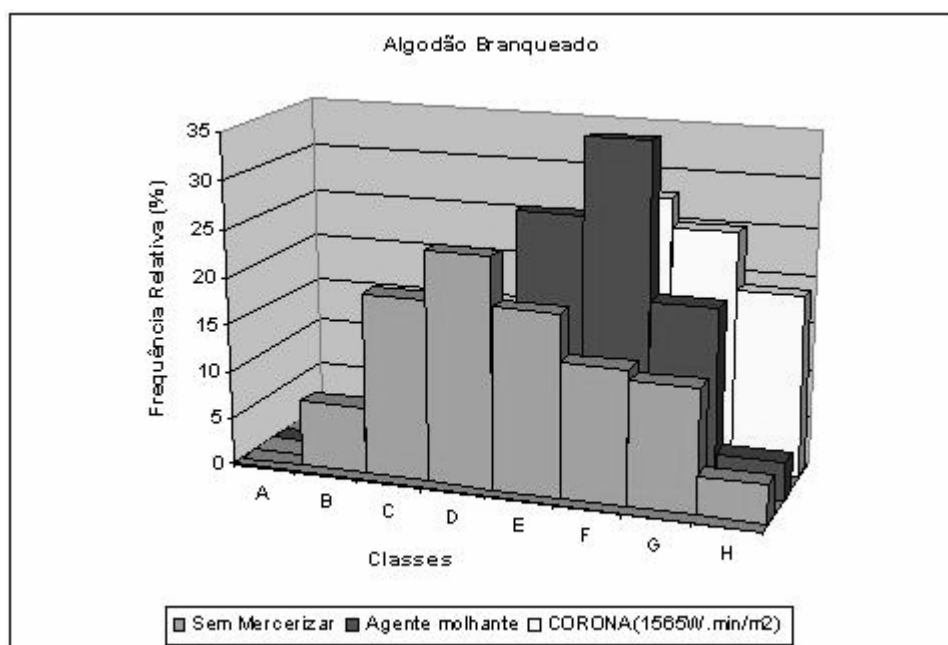


Figura 80 – Gráfico comparativo da distribuição dos valores de d/D para o algodão branqueado

As amostras sem mercerizar apresentam uma maior concentração de ocorrências nas classes C, D e E (62%) enquanto as amostras mercerizadas com a presença de agente molhante ocorrem nas classes D, E, F e G (92%) e nas mercerizadas com CORONA nas E, F, G e H (92%). Há pois uma deslocação dos resultados no sentido crescente da relação d/D indicando uma maior mercerização da amostra que sofreu tratamento CORONA.

2.7 Brilho

O brilho foi avaliado de acordo com os valores de d/D . Quanto maior o valor de d/D maior o brilho. Assim, verifica-se que usando a descarga CORONA consegue-se ter amostras mais brilhantes. O facto de as fibras estarem mais desconvolucionadas também contribui para que os tecidos estejam mais brilhantes.

2.8 Quantidade relativa de Cel. I e Cel. II por Raios-X

Os espectros obtidos por raios-X sofreram um tratamento matemático que permite a análise dos resultados. Apresentam-se nas Figuras 81 a 89 os espectros obtidos da desconvolução dos espectros.

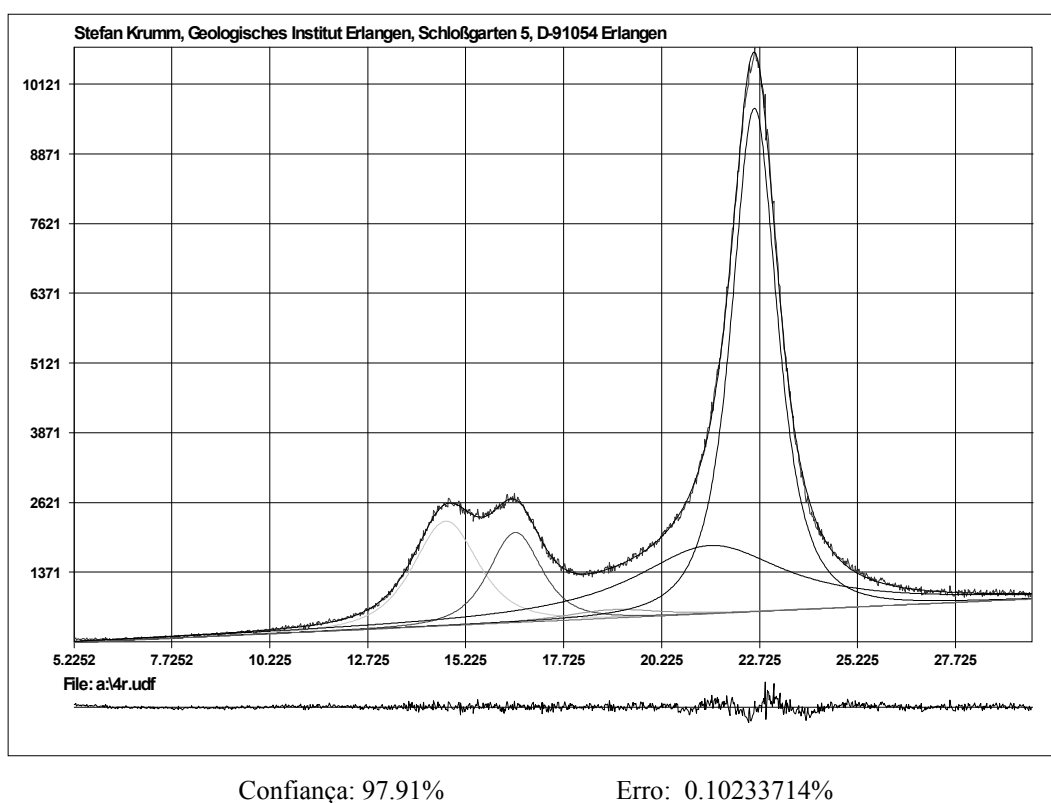
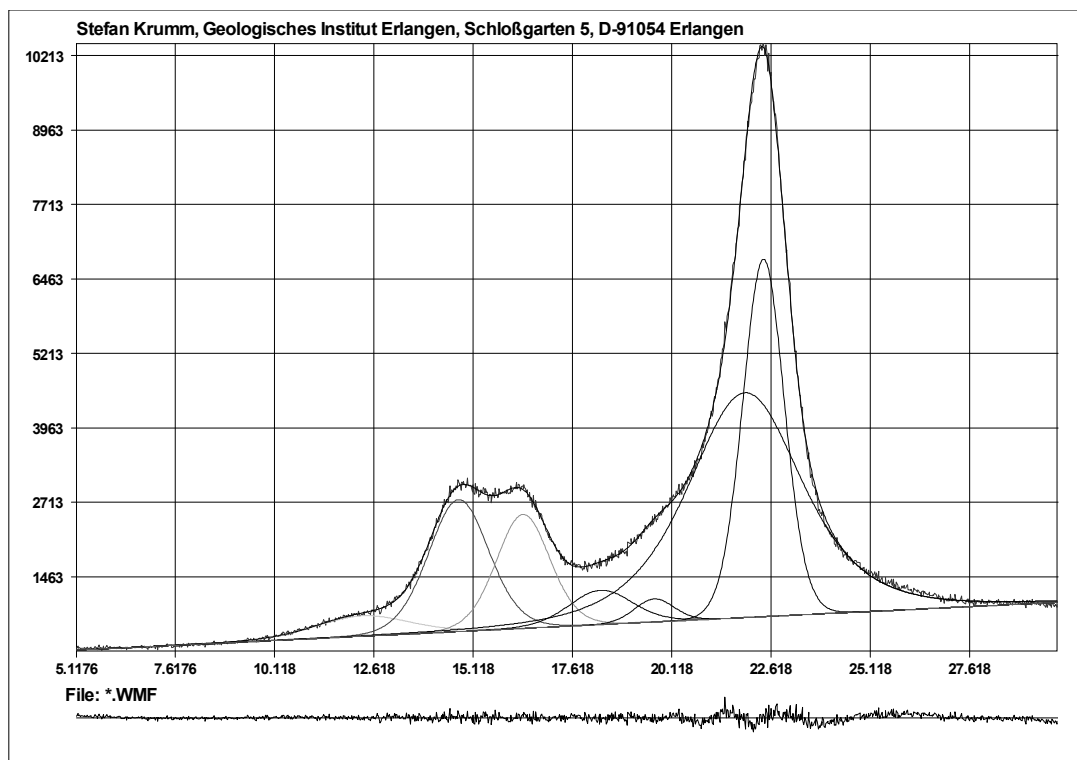


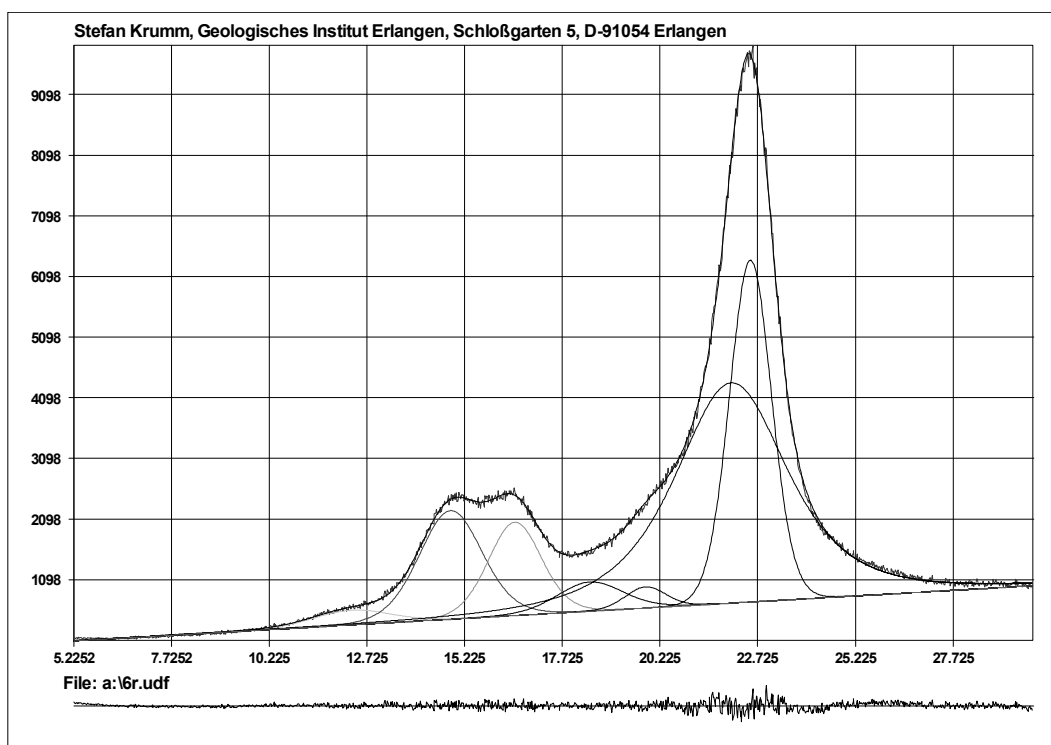
Figura 81 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão cru sem mercerizar



Confiança: 98.05%

Erro: -0.02816147%

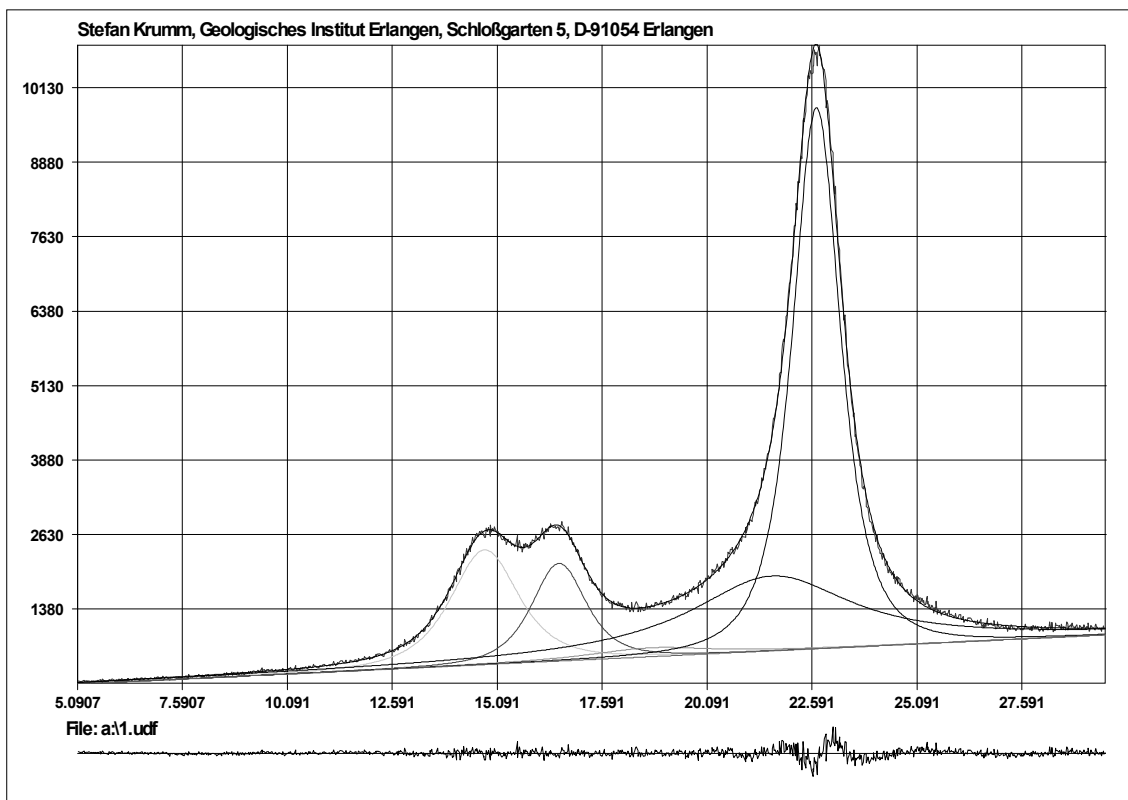
Figura 82 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão mercerizado com agente molhante



Confiança: 98.01%

Erro: 0.01410737

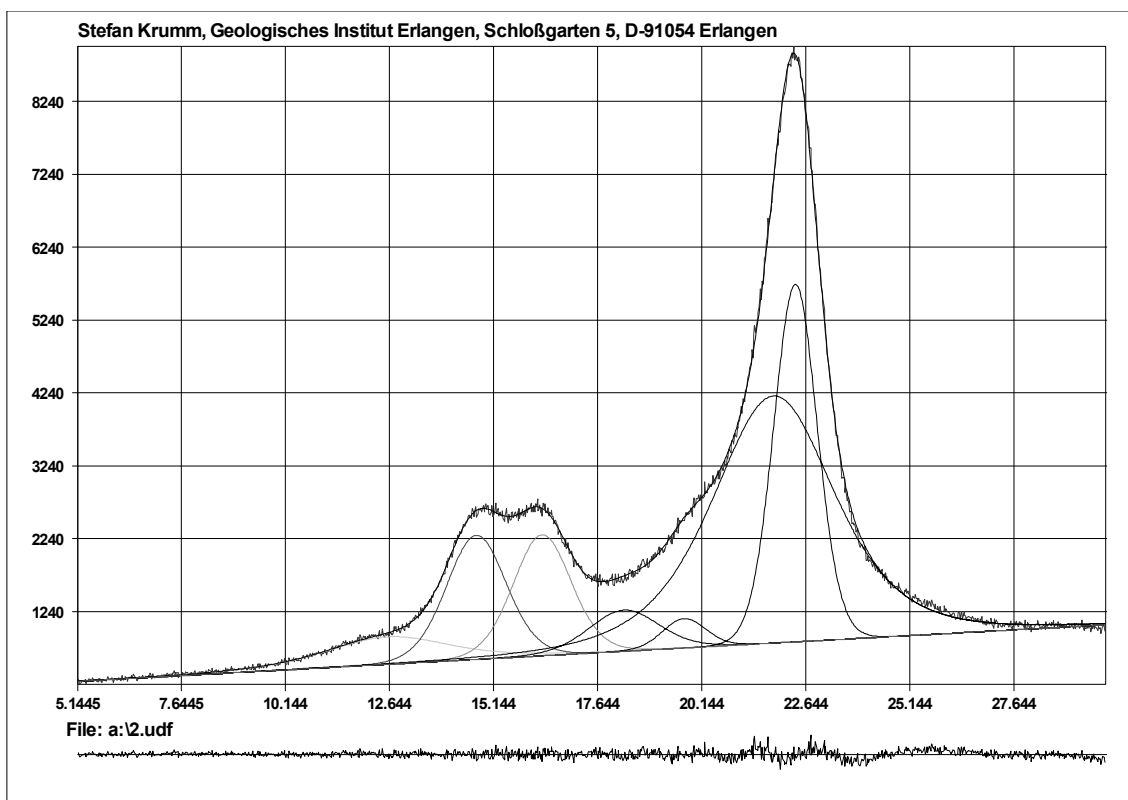
Figura 83 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão cru mercerizado após descarga CORONA de 5016W.min/m²



Confiança: 97.77%

Erro: 0.08015842%

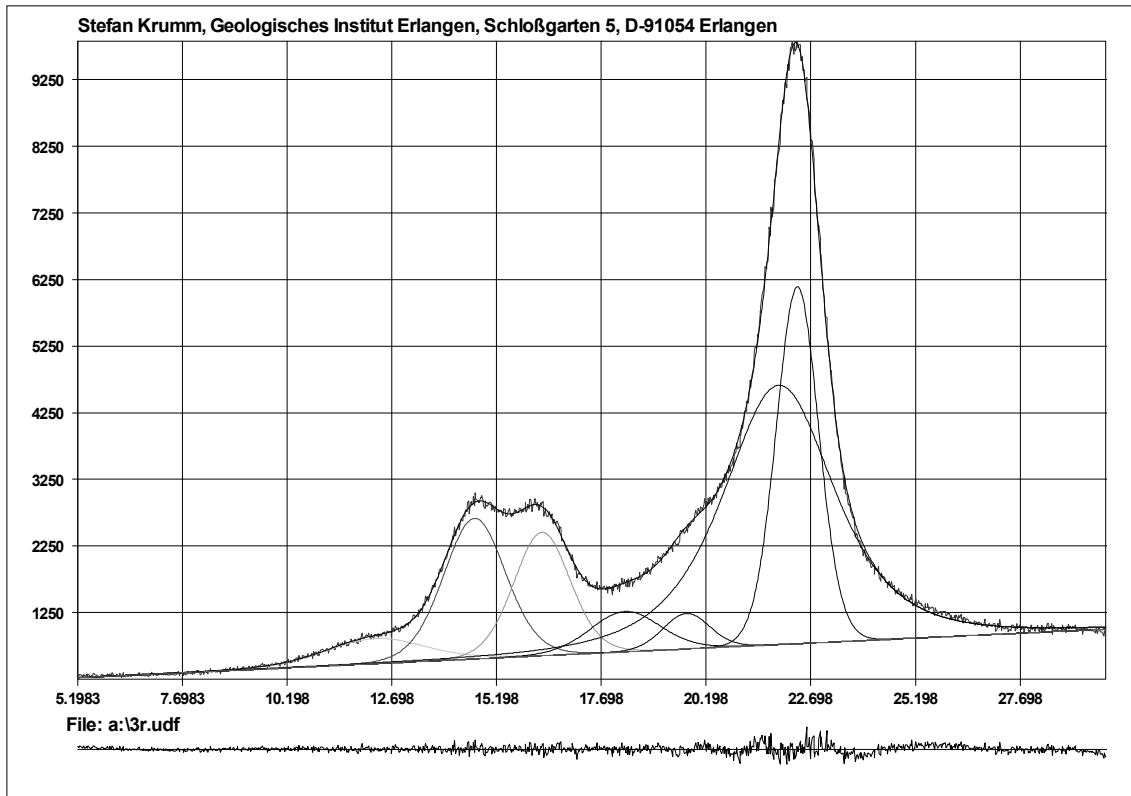
Figura 84 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão desencilado sem mercerizar



Confiança: 98.03%

Erro: -0.02337188%

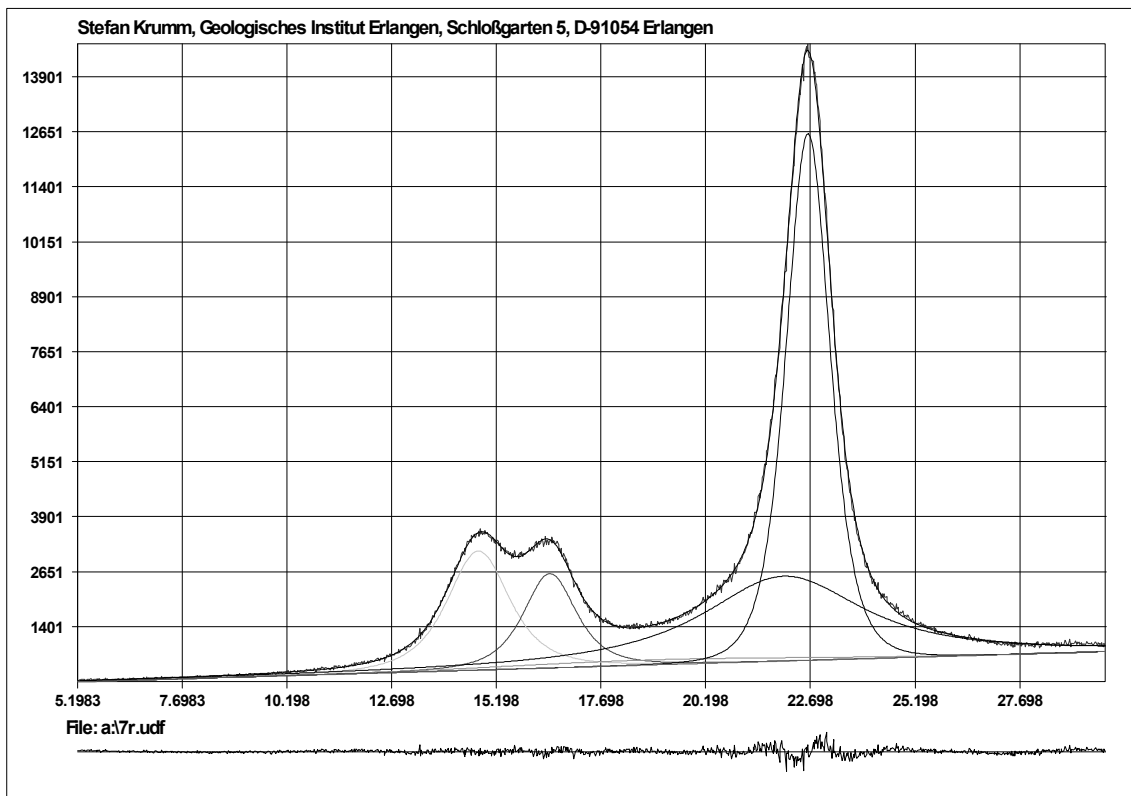
Figura 85 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão desencilado mercerizado com agente molhante



Confiança: 98.01%

Erro: -0.00954399%

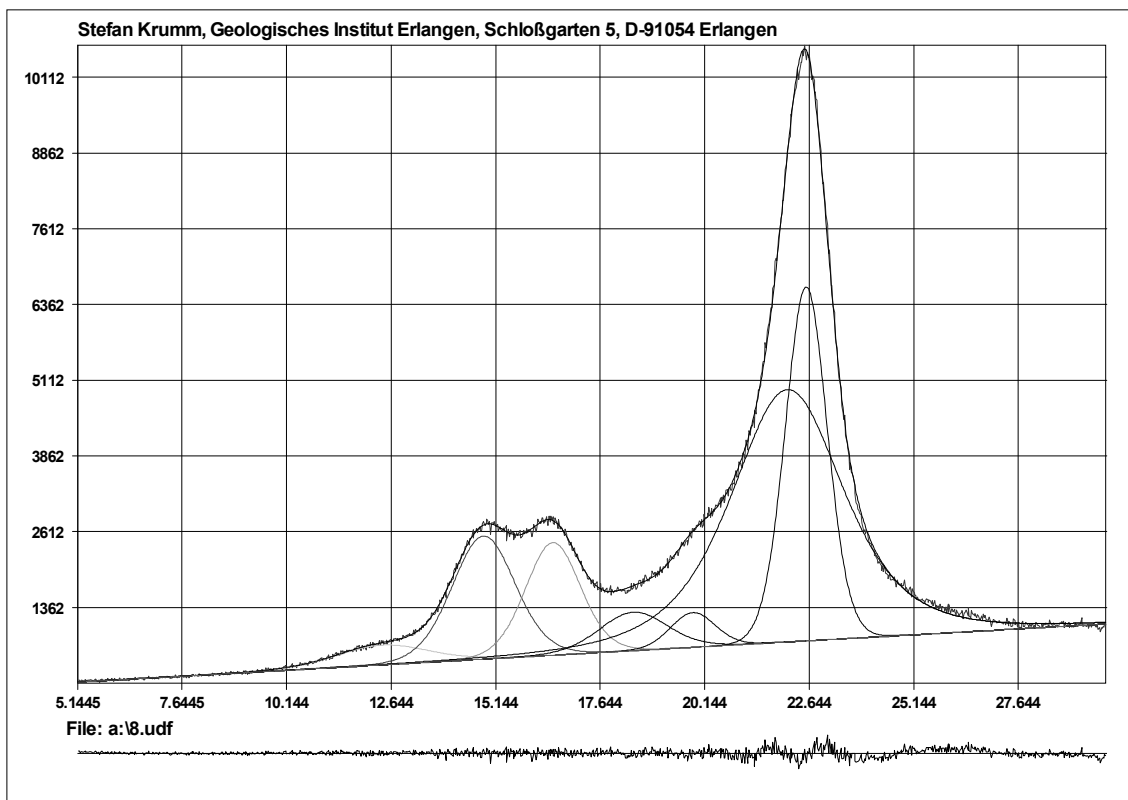
Figura 86 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão descolado mercerizado após descarga CORONA de 9089W.min/m²



Confiança: 98.09%

Erro: 0.11724800%

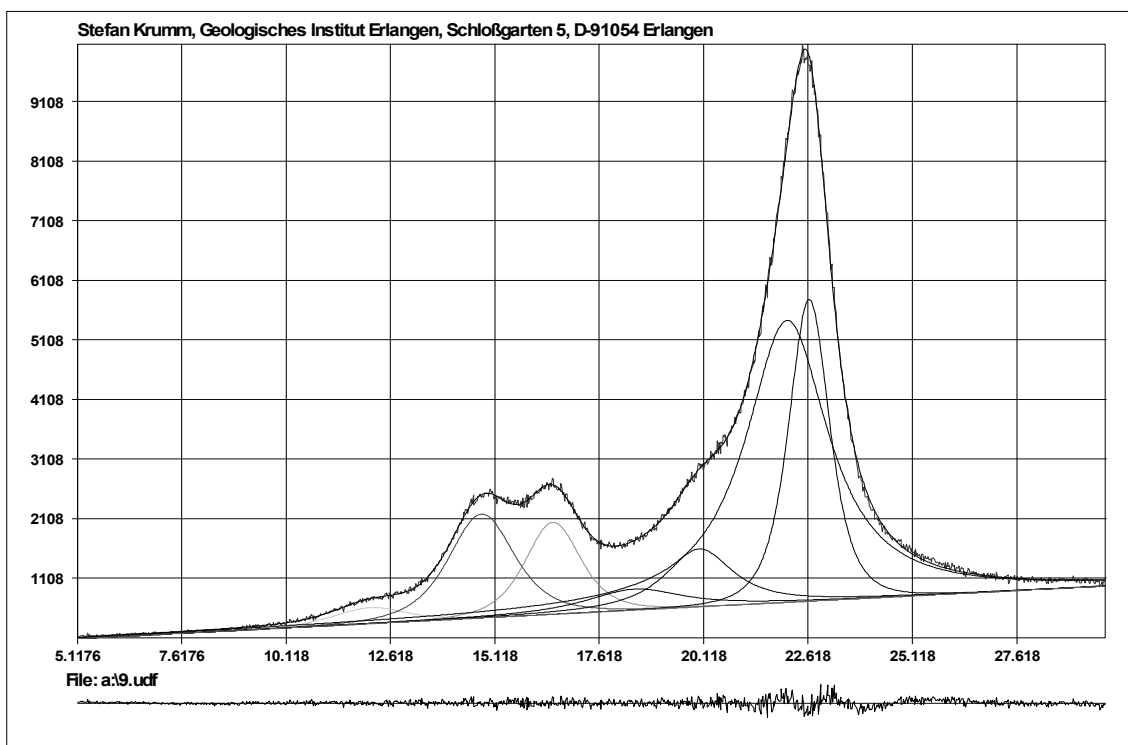
Figura 87 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão branqueado sem mercerizar



Confiança: 98.03%

Erro: -0.03705879

Figura 88 – Espectro de desconvolução de raios-X para o algodão branqueado mercerizado com agente molhante



Confiança: 98.09%

Erro: 0.07076856%

Figura 89 – Espectro de desconvolução de raio-X para o algodão branqueado mercerizado após descarga CORONA de 1656W.min/m²

2.8.1 Determinação das quantidades relativas de celulose I e de celulose II

A determinação das quantidades relativas de celulose I e de celulose II foi realizada por determinação das áreas dos picos correspondentes a cada um dos tipos de celulose.

2.8.1.1 Algodão cru

Apresentam-se nos gráficos das Figuras 90 e 91 as quantidades relativas de celulose I e de celulose II para as amostras mercerizadas na presença de agente molhante e usando a descarga CORONA, respectivamente, para o algodão cru.

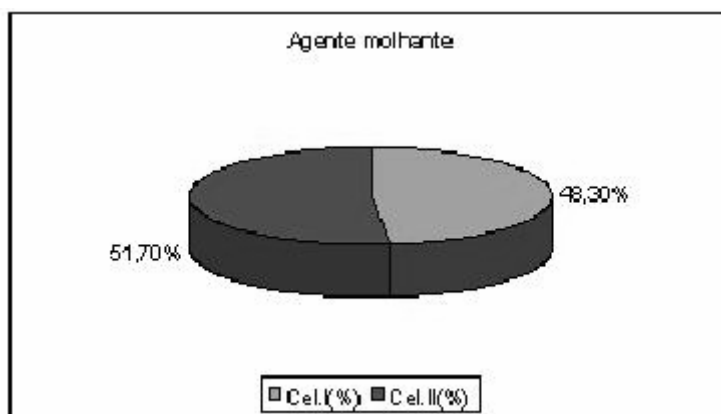


Figura 90 – Gráfico das quantidades relativas de cel. I e cel. II para o algodão cru mercerizado com agente molhante

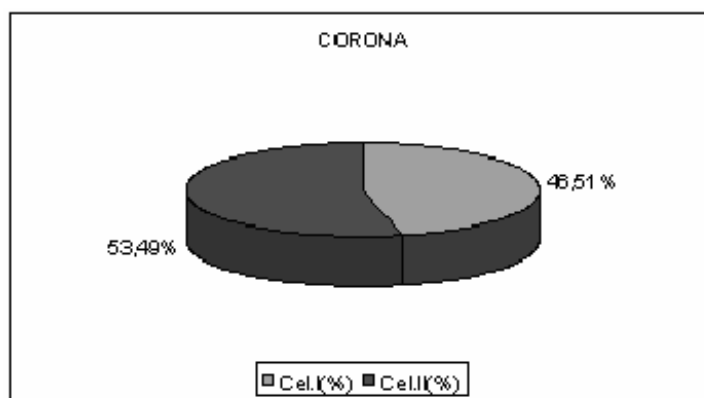


Figura 91 – Gráfico das quantidades relativas de cel. I e cel. II para o algodão cru mercerizado após descarga CORONA de 5016W.min/m²

O algodão cru tratado com CORONA apresenta mais 1,8% de celulose II que o algodão mercerizado pelo método tradicional usando molhante. Assim, a amostra previamente coronada encontra-se mais mercerizada.

2.8.1.2 Algodão descolado

Os gráficos das Figuras 92 e 93 apresentam as quantidades relativas de celulose I e de celulose II para as amostras mercerizadas na presença de agente molhante e usando a descarga CORONA, respectivamente, para o algodão descolado.

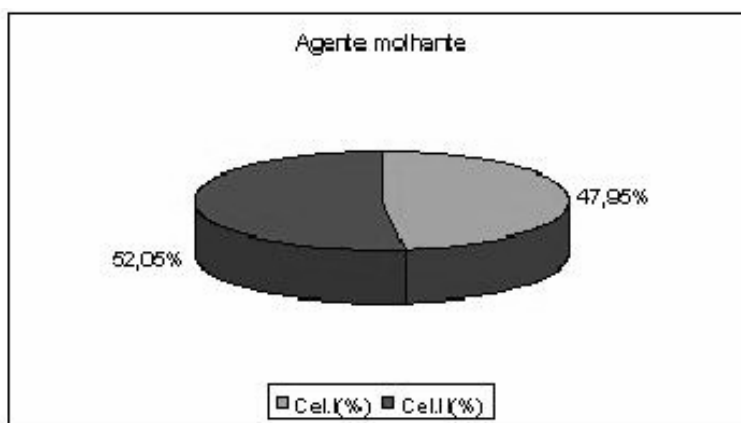


Figura 92 – Gráfico das quantidades relativas de cel. I e cel. II para o algodão descolado mercerizado com agente molhante

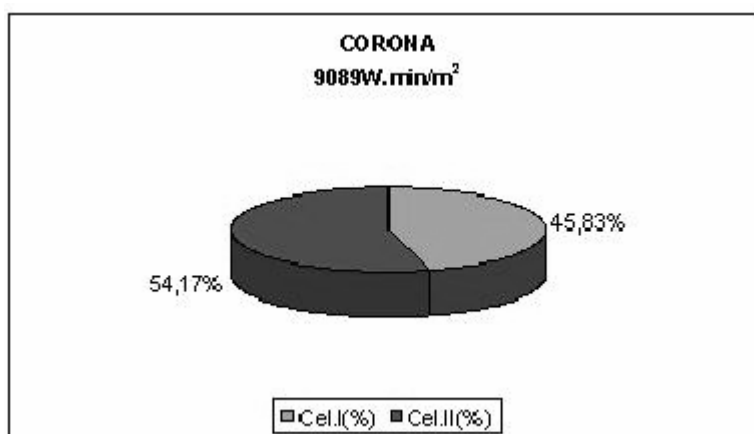


Figura 93 – Gráfico das quantidades relativas de cel. I e cel. II para o algodão descolado mercerizado após descarga CORONA de 9089W.min/m²

O algodão descolado tratado com CORONA apresenta mais 2,1% de celulose II que o algodão tratado pelo método tradicional com molhante. A amostra está mais mercerizada pois tem uma maior quantidade de celulose II.

2.8.1.3 Algodão branqueado

As quantidades relativas de celulose I e de celulose II para as amostras mercerizadas na presença de agente molhante e usando a descarga CORONA para o algodão branqueado encontram-se apresentados nos gráficos das Figuras 94 e 95.

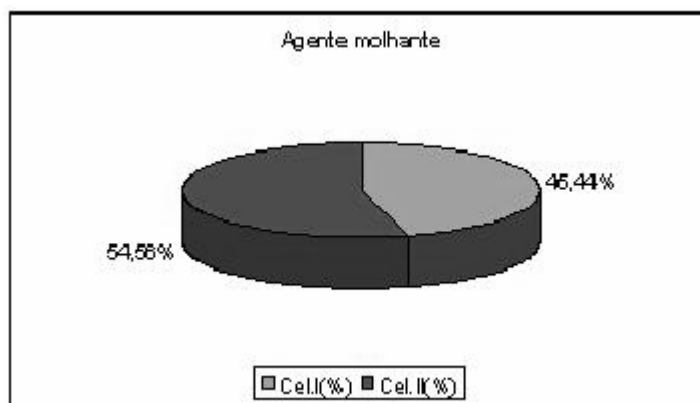


Figura 94 – Gráfico das quantidades relativas de Cel. I e Cel. II para o algodão branqueado mercerizado com agente molhante

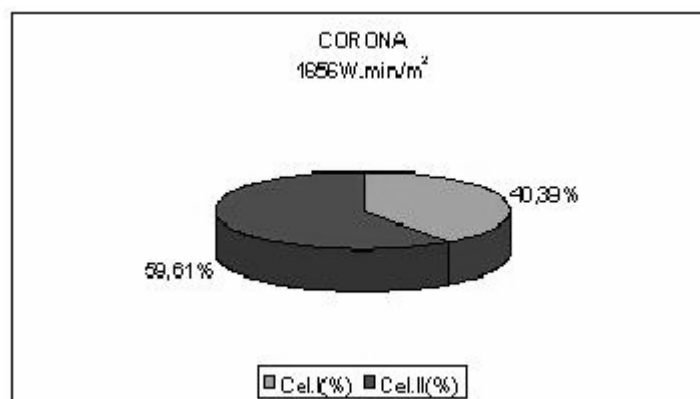


Figura 95 – Gráfico das quantidades relativas de Cel. I e Cel. II para o algodão branqueado mercerizado após descarga CORONA de 1656W.min/m²

O algodão branqueado tratado com CORONA apresenta mais 5% de celulose II que o algodão tratado pelo método tradicional, indicando por isso um maior grau de mercerização.

2.8.2 Relação entre as quantidades de Celulose I e II e o Número de Actividade de Bário

Segundo a norma AATCC 89-1998 para valores compreendidos entre 115 e 150 as amostras encontram-se mercerizadas parcialmente e a partir deste valor totalmente

mercerizadas. A quantidade de celulose II é um indicativo da evolução do nível de mercerização pelo que se espera uma correlação com o valor do Número de Actividade de Bário.

Para todas as amostras mercerizadas, se se relacionar o Número de Actividade de Bário (NAB) com a composição em celulose I e celulose II (Figura 96), verifica-se que à medida que o NAB aumenta a quantidade de celulose II e diminui a quantidade de celulose I, como era esperado.

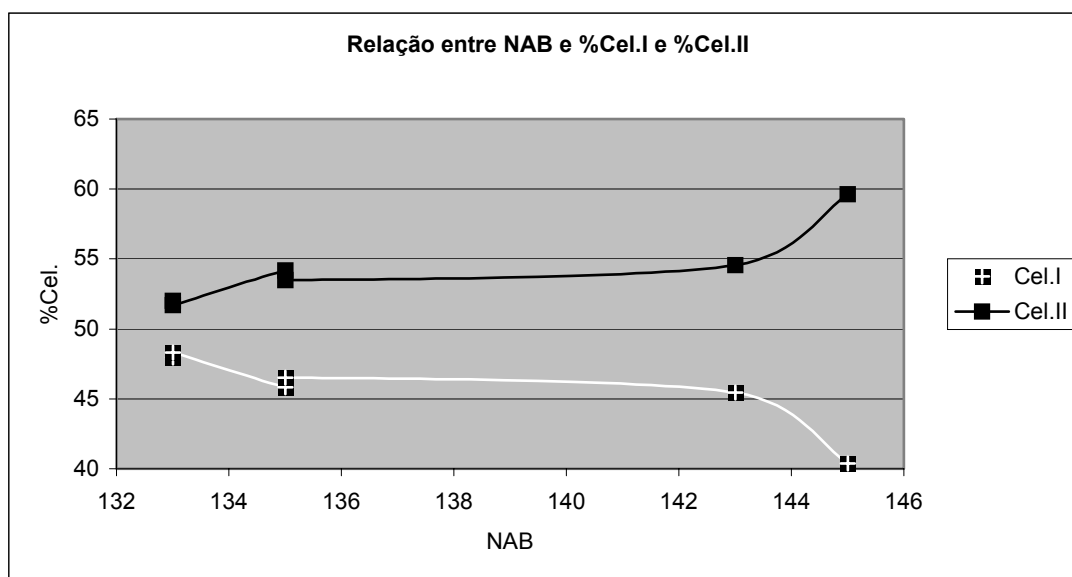


Figura 96 – Gráfico da relação entre quantidade de Cel.I e Cel.II e o NAB

Verifica-se que para valores compreendidos entre 135 e 143 a quantidade de celulose II, e conseqüentemente o grau de mercerização é muito próxima. De 143 para 145 já se verifica uma alteração mais significativa, esperada pelo facto de nos aproximarmos do limite de 150, que segundo a norma, corresponde à mercerização completa dos substratos enquanto que, valores até 150 apenas significam mercerização incompleta não especificando o quão incompleto, mas apenas se mais ou menos mercerizada.

2.9 Índice de Cristalinidade (I.Cr.)

2.9.1 Determinação do I.Cr. por Raio-X

A Figura 97 apresenta os valores do Índice de Cristalinidade para os vários substratos determinado de acordo com o método de Segal, recorrendo à técnica de raios-X.

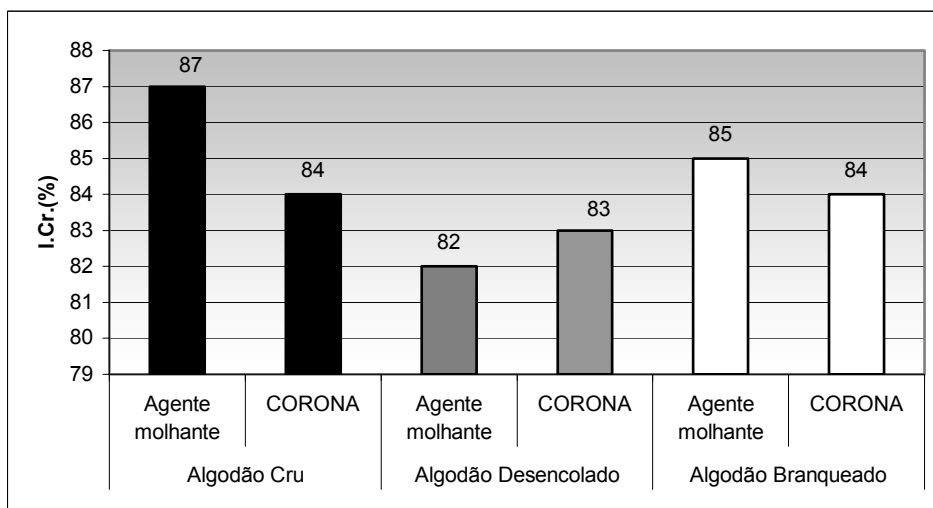


Figura 97 – Gráfico do Índice de Cristalinidade segundo Segal

O valor do índice de cristalinidade, obtido pelo método de Segal, é menor para as amostras mercerizadas usando a tecnologia CORONA no caso do algodão cru e do algodão branqueado indicando um maior grau de mercerização. Para a amostra desencolada o índice de cristalinidade aumentou indicando um menor grau de mercerização.

2.9.2 Determinação do I.Cr. por FTIR

O Índice de Cristalinidade foi determinado usando-se as seguintes fórmulas:

$$I.Cr._{(1)} = \frac{A_{1419}}{A_{894}}$$

$$I.Cr._{(2)} = \frac{A_{1373}}{A_{1263}}$$

$$I.Cr._{(3)} = \frac{A_{1263}}{A_{1200}}$$

em que, os I.Cr. designados de I.Cr.₍₁₎ e I.Cr.₍₂₎ referem-se à celulose I devendo o seu valor diminuir quando ocorrer a transformação de celulose I em celulose II. O valor do I.Cr. indicado como I.Cr.₍₃₎ deverá aumentar pois refere-se à celulose II (OH *et al.*, 2005).

As bandas usadas para a determinação dos vários I.Cr. têm o seguinte significado (OH *et al.*, 2005):

- o pico próximo de 1419 cm^{-1} é atribuído à deformação angular simétrica de CH₂ e indica o aparecimento de novas ligações de hidrogénio inter- e intra-moleculares e a alteração da conformação do CH₂OH em C-6;
- a banda próxima de 894 cm^{-1} refere-se a estiramentos C-O-C e às ligações β-1,4-glicosídicas;
- o pico próximo de 1373 cm^{-1} corresponde a ligações angulares CH;
- o pico próximo de 1200 cm^{-1} corresponde a grupos OH no plano angular;
- o pico 1263 cm^{-1} refere-se à deformação angular COH no plano em C-2 ou C-3.

Os resultados dos vários I.Cr. estão apresentados nos gráficos das Figuras 98, 99 e 100.

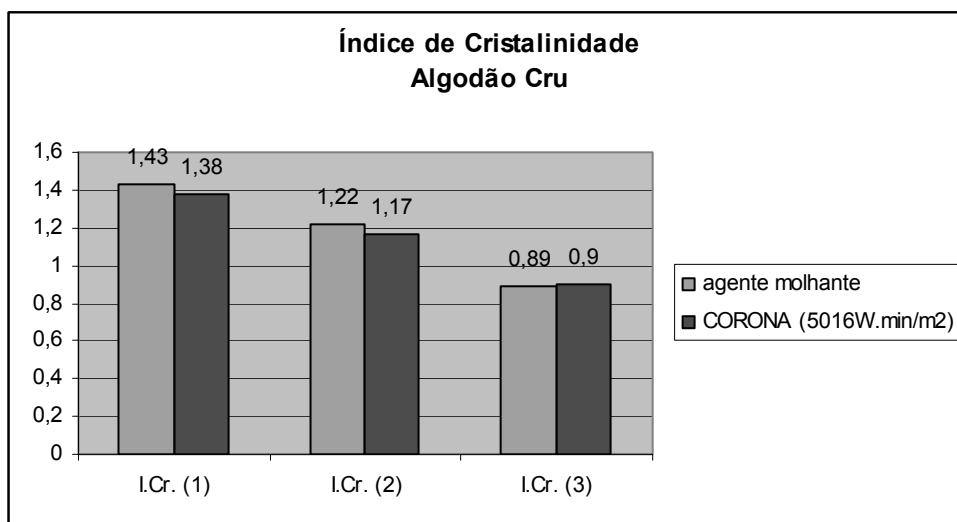


Figura 98 – Gráfico do índice de cristalinidade (FTIR) para o algodão cru

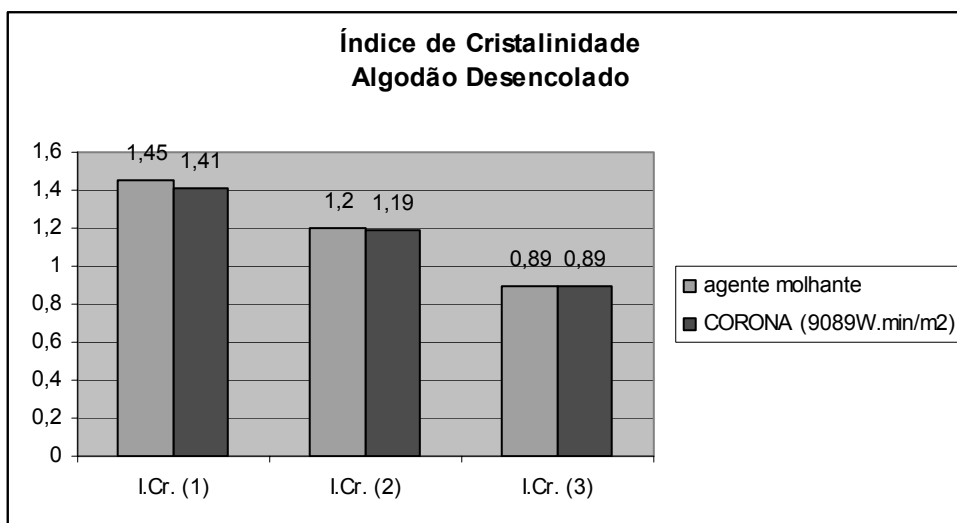


Figura 99 – Gráfico do índice de cristalinidade (FTIR) para o algodão descolado

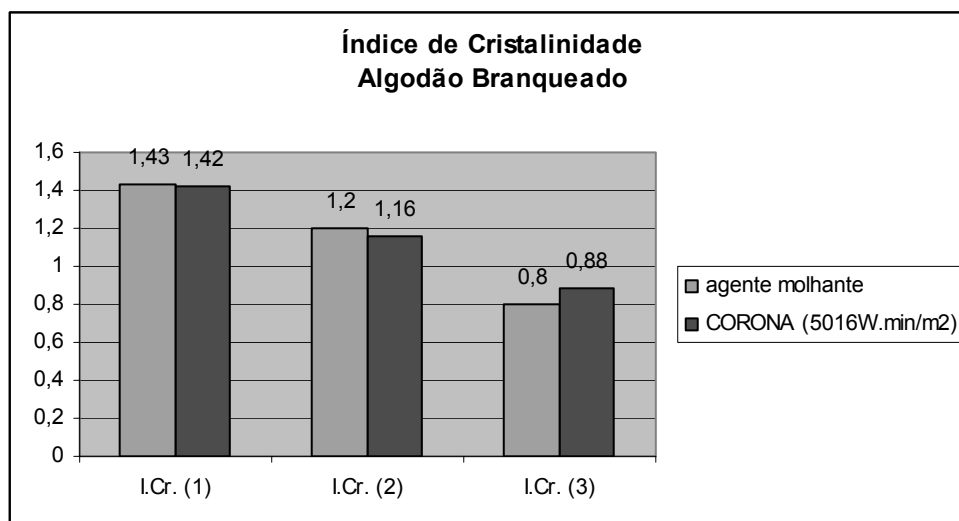


Figura 100 – Gráfico do índice de cristalinidade (FTIR) para o algodão branqueado

Todos os substratos mercerizados após tratamento CORONA apresentam valores de I.Cr.₍₁₎ e I.Cr.₍₂₎ mais baixos, sugerindo a diminuição de celulose I, e valor de I.Cr.₍₃₎ mais elevado, indicando um aumento da celulose II.

Os métodos de raio-X e de FTIR para a determinação do índice de cristalinidade das amostras não é conclusivo. Apesar do I.Cr. diminuir em todas as amostras quando se usa a técnica FTIR, indicando melhores resultados com o uso do tratamento CORONA, só quando se usa a técnica do raios-X no algodão cru é que essa diminuição é significativa e inclusive aumenta para o algodão descolado. Como o I.Cr. é um valor comparativo acontecem por vezes resultados contraditórios e não conclusivos quando se muda de técnica. Assim, usou-se mais uma técnica para que se possa concluir acerca da cristalinidade da amostra e conseqüentemente do grau de mercerização.

2.10 Acessibilidade da celulose por DSC

Apresentam-se nos gráficos das Figuras 101 a 103 os valores de energia calorífica (J/g) resultantes da integração do pico endotérmico.

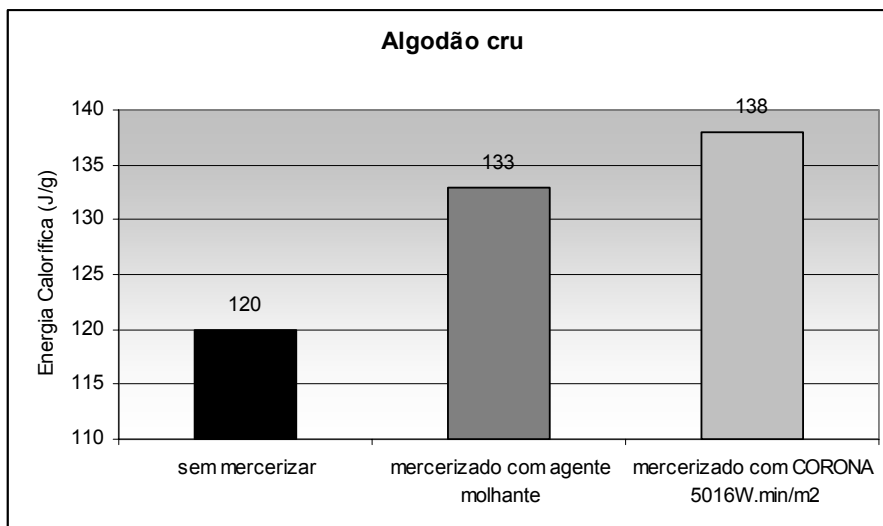


Figura 101 – Valores da energia calorífica para o algodão cru

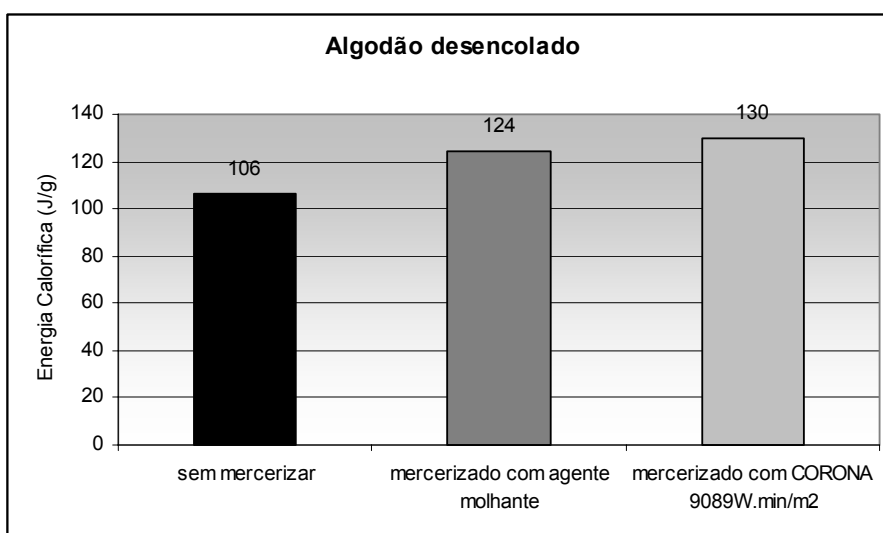


Figura 102 – Valores da energia calorífica para o algodão descolado

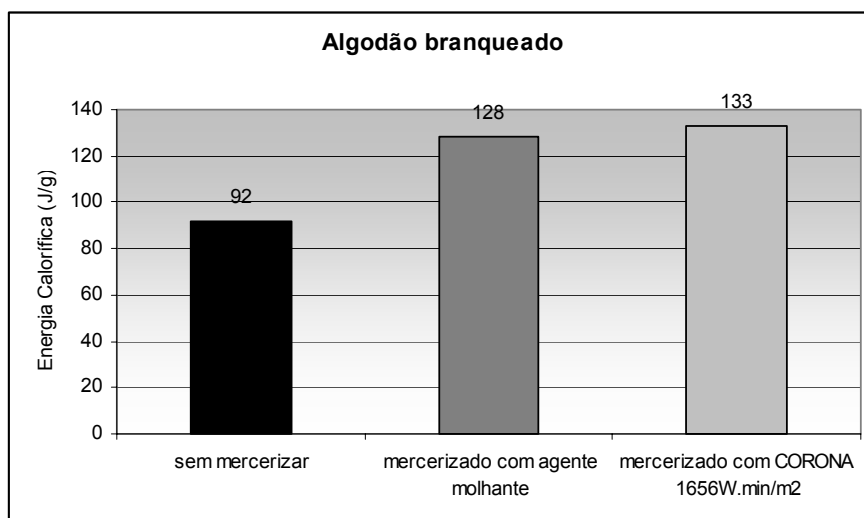


Figura 103 – Valores da energia calorífica para o algodão branqueado

O comportamento das várias amostras é idêntico para todos os tipos de substrato: cru, descolado e branqueado. O calor necessário à desidratação das amostras aumenta quando as amostras são mercerizadas, indicando uma cristalinidade menor da amostra. Verifica-se igualmente que quando a mercerização é feita usando a descarga CORONA em vez do agente molhante o calor necessário à desidratação é ainda maior. Assim, as amostras que usam a descarga plasmática mostram maior acessibilidade da celulose, facto indicador de um menor grau de cristalinidade ou seja, maior grau de mercerização.

2.11 Determinação da resistência mecânica

Ao longo do processo de preparação dos materiais têxteis, as amostras vão perdendo ou ganhando resistência, consequência dos vários tratamentos químicos e físicos a que são sujeitas. Durante o processo de mercerização, tendencialmente haverá um aumento da resistência mecânica dos tecidos, pois há uma reorientação das fibrilas. Contudo, se a tensão aplicada for excessiva, poderá ocorrer perda de resistência durante o processo. A aplicação de uma tensão para além da que é necessária para que se mantenham as dimensões anteriores ao tratamento, com o objectivo de se conseguir um maior brilho, conduzirá igualmente à perda de resistência e a um pior toque (MATOBA, 1985).

Os resultados obtidos são apenas de carácter comparativo, já que não obedeceram à norma relativamente ao comprimento da amostra. Assim, os resultados são apresentados como variações e não em valores absolutos.

2.11.1 Algodão Cru

Representa-se no gráfico da Figura 104 seguintes a variação percentual da resistência à ruptura tomando como valor de comparação a amostra sem mercerizar e os resultados de alongamento à ruptura no gráfico da Figura 105. Na Tabela 44 apresentam-se os dados estatísticos.

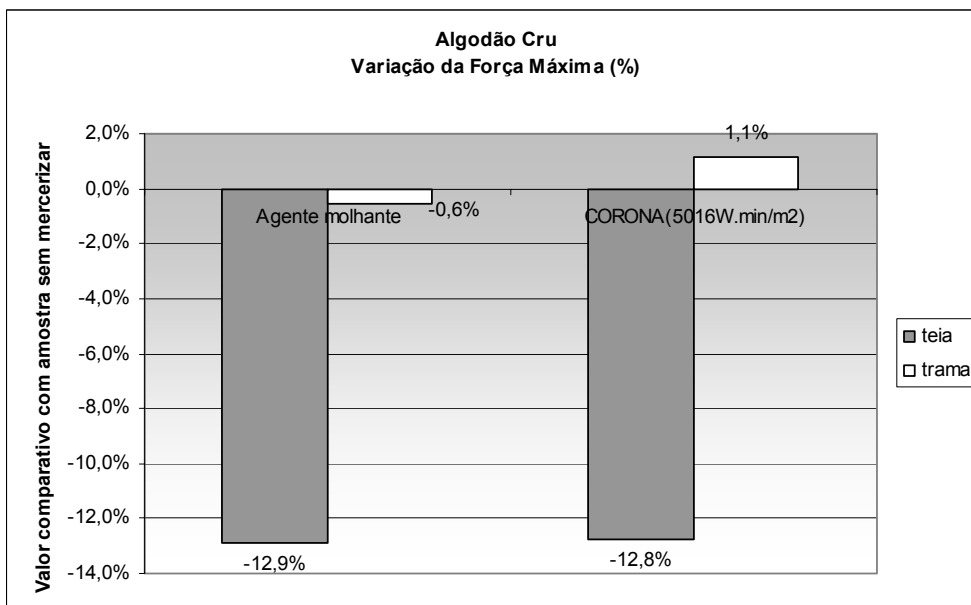


Figura 104 – Gráfico da variação da força máxima para o algodão cru

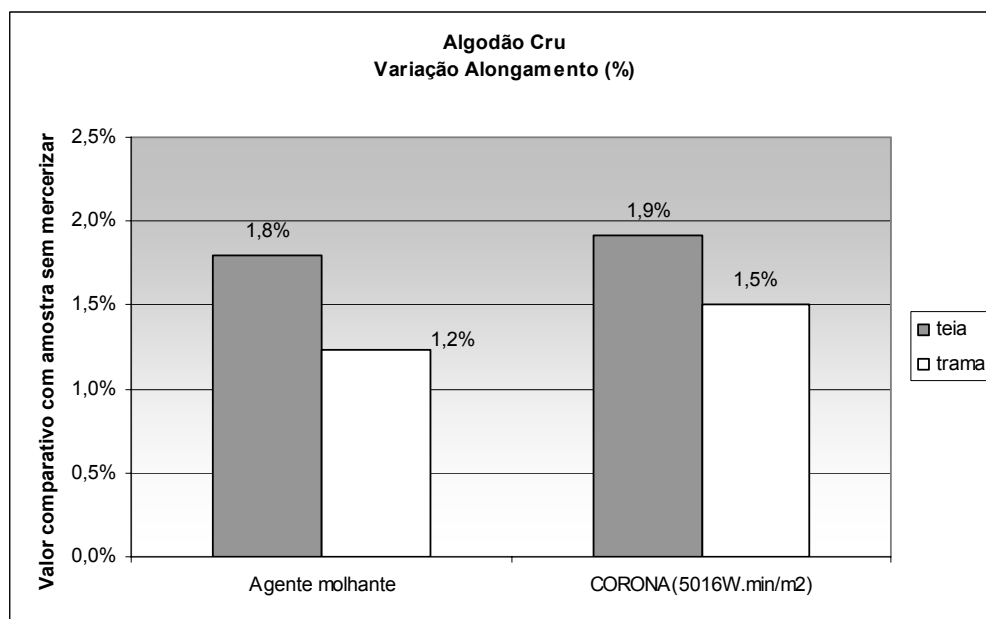


Figura 105 – Gráfico da variação do alongamento para o algodão cru

Coeficiente de Variação(%)	Sem Mercerizar		Agente molhante		CORONA(5016W.min/m ²)	
	Força Máxima	Alongamento	Força Máxima	Alongamento	Força Máxima	Alongamento
	4,13	3,37	2,65	4,67	2,82	4,79

Tabela 44 – Dados estatísticos dos valores de resistência mecânica para o algodão cru

O valor de resistência à teia diminuiu cerca de 13% para ambas as amostras mercerizadas. A razão desta diminuição da resistência com a mercerização para o tecido cru decorre do facto de durante a mercerização ser eliminado o encolante que é usado exactamente com a finalidade de aumentar a resistência dos fios de teia para a operação de tecelagem. Os resultados obtidos à trama poderão estar relacionados com a tensão aplicada aquando da mercerização ser inadequada para potenciar este parâmetro.

No sentido da teia o alongamento melhorou como consequência da perda de encolante. No sentido da trama também houve ganho, embora menos, pela flexibilidade que decorre do ganho de alongamento à teia. Em ambos os casos os resultados são ligeiramente melhores com o tratamento CORONA.

Como se desconhece qual o contributo do factor mercerização quando comparado ao factor eliminação do encolante para a variação da resistência, este ensaio não é conclusivo quanto ao grau de mercerização. Sabemos contudo que o tratamento CORONA terá no mínimo os mesmos efeitos que o processo tradicional sobre esta propriedade não havendo qualquer indicação da degradação das fibras com a descarga plasmática.

2.11.2 Algodão Desencolado

As Figuras 106 e 107 apresentam os valores de variação da resistência mecânica e alongamento para as amostras desencoladas tratadas com agente molhante e com descarga CORONA. Os resultados estatísticos encontram-se na Tabela 45.

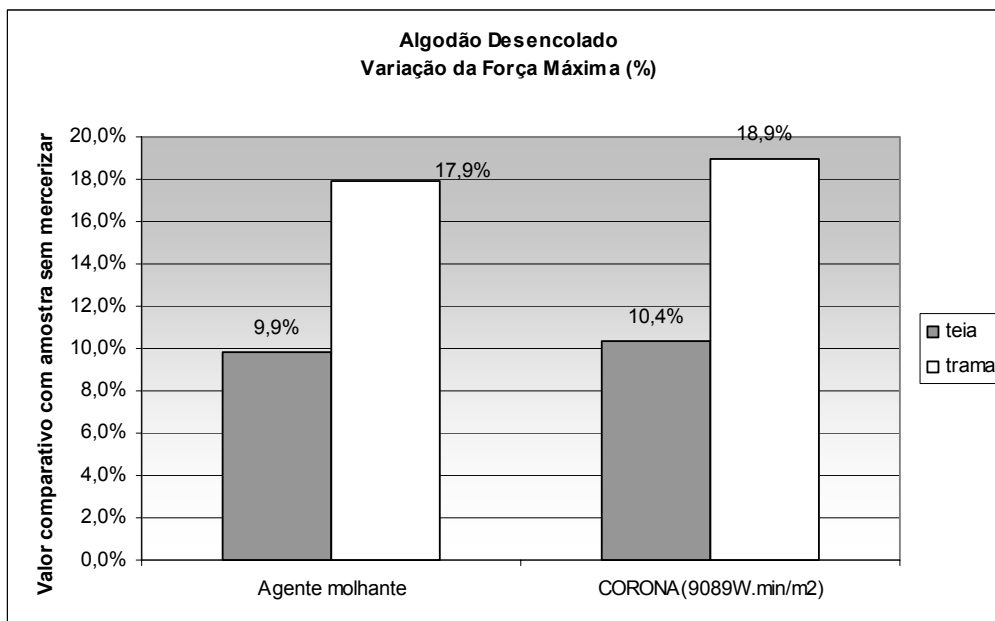


Figura 106 – Gráfico da variação da força máxima para o algodão descolado

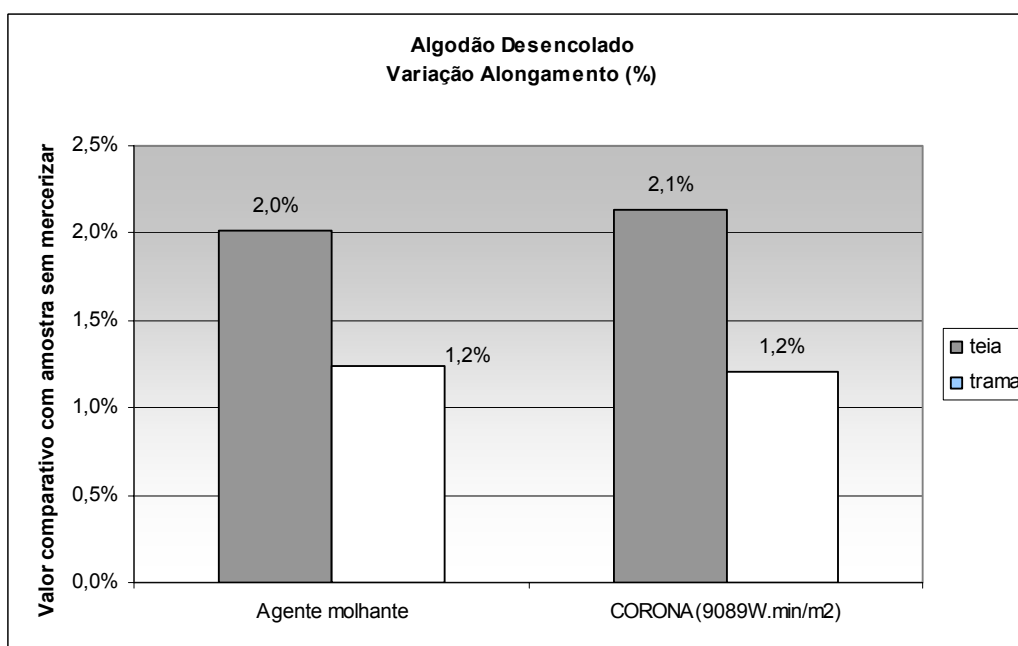


Figura 107 – Gráfico da variação do alongamento para o algodão descolado

	Sem Mercerizar		Agente molhante		CORONA(9089W.min/m ²)	
	Força Máxima	Alongamento	Força Máxima	Alongamento	Força Máxima	Alongamento
Coefficiente de Variação(%)	1,71	4,14	1,17	3,54	2,75	2,91

Tabela 45 – Dados estatísticos dos valores de resistência mecânica para o algodão descolado

Houve um aumento da resistência para ambas as amostras mercerizadas, quer à teia quer à trama, tendo sido o resultado ligeiramente melhor nas amostras mercerizadas recorrendo ao tratamento plasmático. O aumento da resistência foi superior no sentido da trama. Os ganhos de alongamento foram muito similares nos dois tipos de amostra: mercerizada pelo método tradicional e usando a tecnologia CORONA.

Analisando os resultados obtidos verifica-se que as amostras mercerizadas após descarga CORONA poderão estar mais mercerizadas já que o aumento da resistência é ligeiramente superior nestas amostras.

2.11.3 Algodão Branqueado

Os valores de variação da força máxima de variação do alongamento para o algodão branqueado estão representados nos gráficos das Figuras 108 e 109. Na Tabela 46 apresentam-se os dados estatísticos dos ensaios.

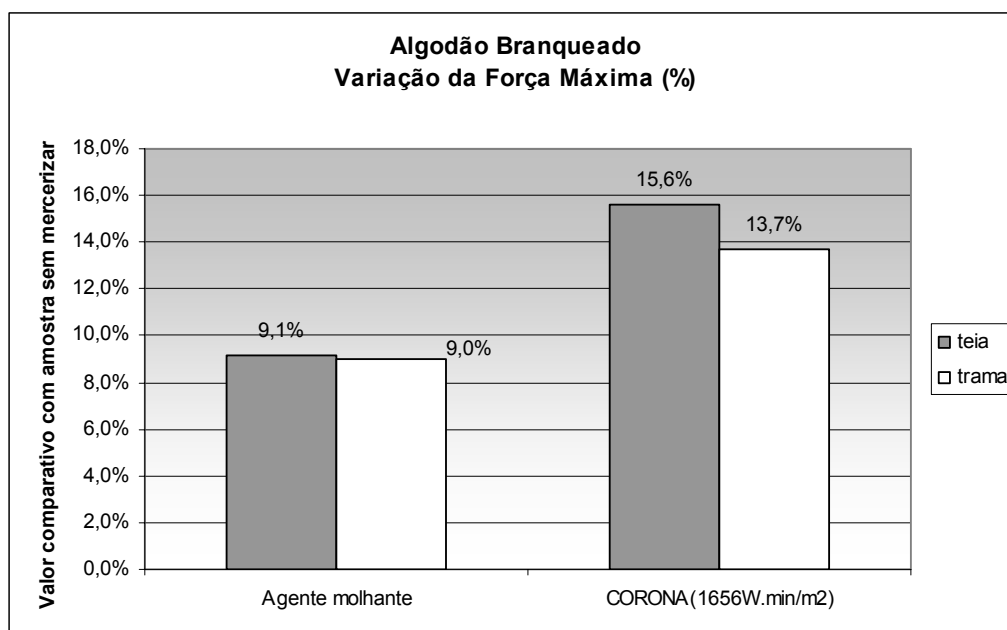


Figura 108 – Gráfico da variação da força máxima para o algodão branqueado

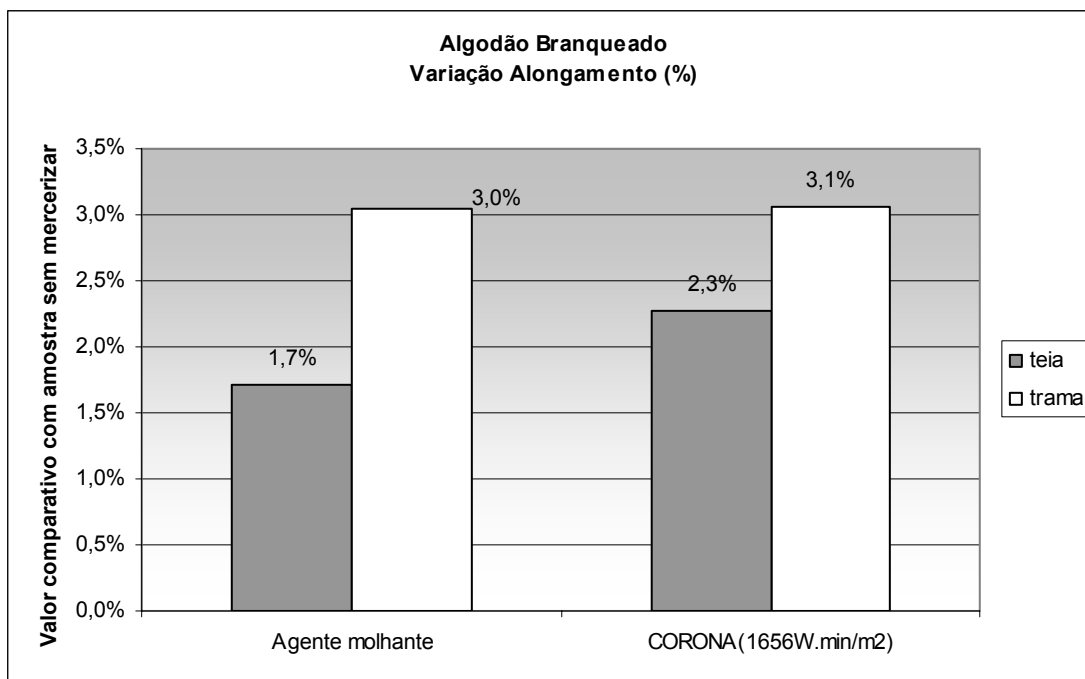


Figura 109 – Gráfico da variação do alongamento para o algodão branqueado

	Sem Mercerizar		Agente molhante		CORONA(1656W.min/m ²)	
	Força Máxima	Alongamento	Força Máxima	Alongamento	Força Máxima	Alongamento
Coefficiente de Variação(%)	3,54	1,58	2,02	3,05	2,91	2,33

Tabela 46 – Dados estatísticos dos valores de resistência mecânica para o algodão branqueado

O algodão branqueado obteve melhores resultados, quer à teia quer à trama, nas amostras mercerizadas após descarga CORONA. Estes resultados são bons indicadores de um grau de mercerização superior nestas amostras quando comparadas com as amostras mercerizadas pelo método tradicional na presença de agente molhante.

O aumento da resistência mecânica como mais valia da mercerização é conseguido em igual valor, ou superior, nas amostras mercerizadas pelo novo método, usando tecnologia CORONA em substituição do agente molhante. Este aumento de resistência mecânica das amostras mercerizadas acompanha a tendência do grau de mercerização.

2.12 Avaliação do toque

O toque é uma característica subjectiva e que varia bastante de cultura para cultura. O conceito de confortável está associado a vários parâmetros. Não se pretende fazer um

estudo objectivo do toque usando por exemplo o método de Kawabata mas sim, a avaliação comparativa das amostras usando uma série de termos conhecidos pelo maior parte das pessoas.

Surge a necessidade de avaliação do toque pois os tecidos quando sofrem descarga CORONA são sujeitos a uma descarga eléctrica de alta-voltagem que pode conferir uma certa aspereza e rigidez ao tecido. Um dos objectivos da mercerização também passa pela melhoria do toque dos tecidos, que se pretende atingir igualmente partindo de tecidos tratados com CORONA.

São apresentadas as respostas que obtiveram maior percentagem de escolha (moda) pelo painel de avaliação para cada uma das amostras nas Tabelas 47, 48 e 49.

2.12.1 Algodão cru

Palavras	Substrato		
	Sem mercerizar	Mercerizado pelo processo tradicional	Mercerizado usando o CORONA
Classificação: 1 – MUITO 2 – UM POUCO 3 – NADA			
Maleável	3	2	2
Fofo	3	3	3
Áspero	1	2	2
Macio	3	2	2
Duro	2	2	2

Tabela 47 – Avaliação do toque do algodão cru

As amostras mercerizadas tornaram-se mais maleáveis, devido à eliminação de parte do encolante e de impurezas aquando da mercerização, com menos aspereza e consequentemente mais macias.

2.12.2 Algodão descolado

Palavras	Substrato		
	Sem mercerizar	Mercerizado pelo processo tradicional	Mercerizado usando o CORONA
Classificação: 1 – MUITO 2 – UM POUCO 3 - NADA			
Maleável	2	2	2
Fofo	1	1	1
Áspero	2	2	2
Macio	3	2	2
Duro	3	2	2

Tabela 48 – Avaliação do toque do algodão descolado

As amostras descoladas tornaram-se após mercerização mais macias mas também mais duras. Esta dureza resulta de a mercerização ser efectuada sob tensão estando as amostras no final do tratamento menos flexíveis.

2.12.3 Algodão branqueado

Palavras	Substrato		
	Sem mercerizar	Mercerizado pelo processo tradicional	Mercerizado usando o CORONA
Classificação: 1 – MUITO 2 – UM POUCO 3 - NADA			
Maleável	2	3	3
Fofo	3	2	2
Áspero	2	3	3
Macio	2	1	1
Duro	3	2	2

Tabela 49 – Avaliação do toque do algodão branqueado

As amostras branqueadas estão após a mercerização mais fofas, mais macias mas menos maleáveis e mais duras. Mais uma vez a dureza surge do tensionamento da amostra e

nas amostras branqueadas essa dureza traduz-se igualmente na diminuição da maleabilidade pois também o grau de mercerização é mais elevado.

Apesar das características de toque serem alteradas pela descarga CORONA as amostras tratadas com CORONA conseguiram as mesmas características que as amostras mercerizadas pelo método tradicional.

2.13 Alteração sofrida pelas amostras durante o processo de tingimento

Durante o processo de tingimento a amostra vê as suas propriedades serem alteradas devido à acção da temperatura. Durante o processo de tingimento usado neste estudo, as amostras sofreram alterações em consequência da temperatura elevada que se usou no processo. Teoricamente, mesmo após terem sido mercerizadas, esta acção será mais efectiva nas amostras em cru pois encontram-se ainda no seu estado mais primário com a presença de gorduras, sujidade, ceras, encolante, etc. Também as amostras descoladas poderão sofrer alguma influência destes factores por ainda possuírem algumas gorduras neste estado de processamento. Quanto às amostras branqueadas como já se encontram na fase final da preparação em princípio não irão sofrer qualquer alteração.

Para avaliar qual a influência das condições do tingimento nas amostras efectuou-se o processo mas sem a presença do corante, avaliando-se no final o grau de branco de cada uma e a variação de peso sofrida. A variação de peso será um indicador da quantidade de sujidade, gorduras, ceras, etc. que são eliminadas pela acção da temperatura, e o grau de branco será um indicador da influência da temperatura sobre as substância coloridas presentes no algodão.

2.13.1 Alteração do grau de branco

A indicação de GBi (grau de branco inicial) refere-se ao grau de branco da amostra antes do tingimento-cego e GBf (grau de branco final) ao grau de branco da amostra após o tingimento-cego.

2.13.1.1 Algodão cru

Apresenta-se no gráfico da Figura 110 os valores de grau de branco antes e depois do tingimento-cego.

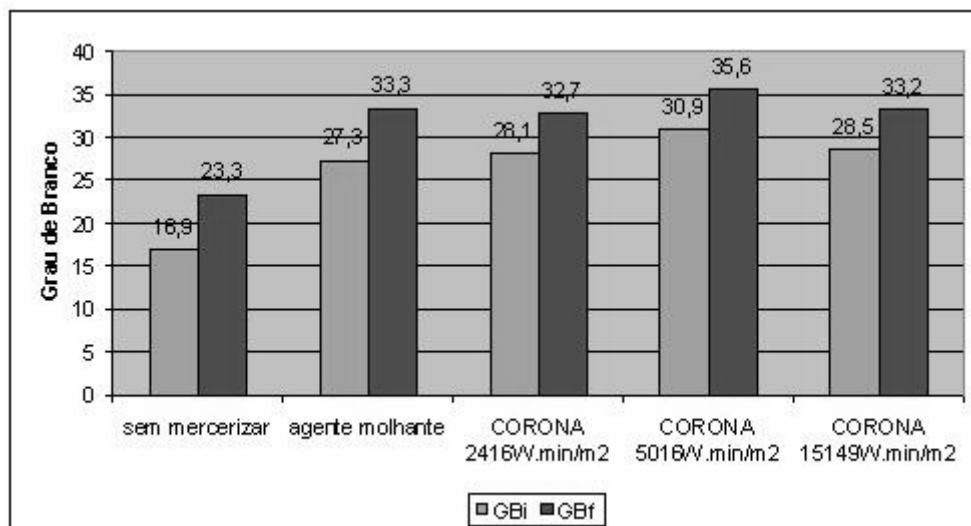


Figura 110 – Gráfico de valores do grau de branco para o algodão cru

Verifica-se que a temperatura elevada do banho tem um efeito muito positivo no grau de branco do algodão cru sem mercerizar. A temperatura elevada elimina uma parte das sujidades e outros elementos que escurecem o algodão tornando-o mais branco. Todas as amostras mercerizadas, quer pelo método tradicional quer pelo método CORONA, tornam-se mais brancas após estarem sujeitas à temperatura elevada do tingimento. O maior aumento do grau de branco verifica-se para as amostras não mercerizadas de 16,9 para 23,3. De entre as amostras mercerizadas a que apresentam maior ganho de grau de branco é a amostra mercerizada pelo método tradicional, não sendo contudo a que apresenta um maior grau de branco. A aplicação de CORONA nos substratos por si só já aumenta o grau de branco não sendo por isso as amostras mercerizadas usando CORONA as que apresentam maior ganho mas sendo para uma descarga de 5016W.min/m² a que apresenta melhor resultado final.

2.13.1.2 Algodão descolado

O gráfico da Figura 111 apresenta os valores de grau de branco antes e depois do tingimento-cego para o algodão descolado.

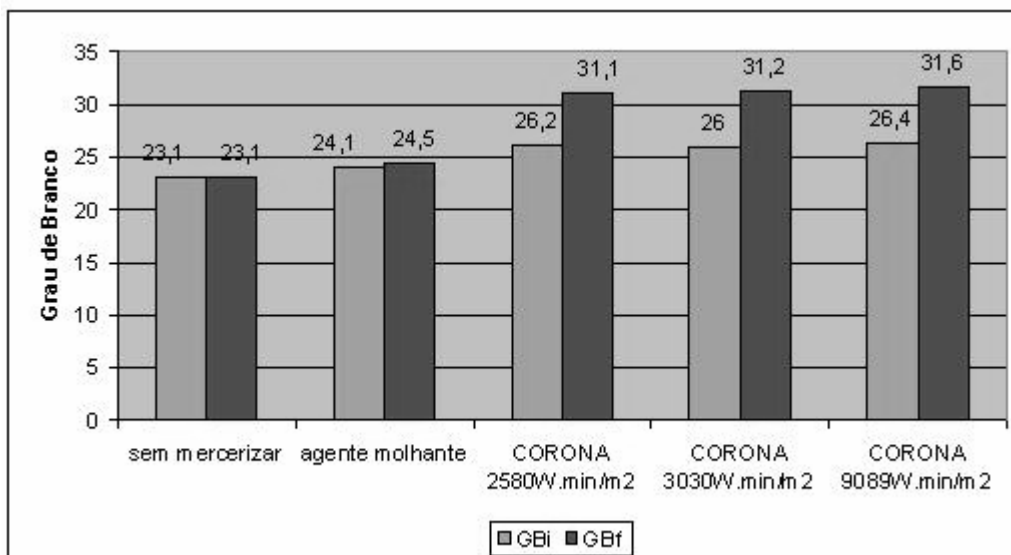


Figura 111 – Gráfico de valores do grau de branco para o algodão descolado

O grau de branco da amostra não mercerizada manteve-se inalterado após o tingimento-cego e praticamente inalterado na amostra mercerizada pelo método tradicional. Este facto indica que não há efeito da temperatura da água sobre os materiais corantes do algodão descolado, que lhe conferem a cor creme. Nas amostras mercerizadas usando a descarga plasmática houve um aumento significativo do grau de branco, rondando os 20%. Todas as amostras mercerizadas usando descarga CORONA apresentam os melhores resultados sendo o melhor resultado alcançado para a descarga de 9089W.min/m². Após descarga CORONA o substrato apresenta um grau de branco superior à amostra mercerizada usando o agente molhante.

A teoria de Souto (SOUTO, 2003), que defende a criação de micro-canais aquando da aplicação da descarga CORONA, justifica este acontecimento. Esses micro-canais facilitam a penetração da água quente ao interior das fibras facilitando a sua actuação mais no interior limpando-as de gorduras e tornando-as mais brancas.

2.13.1.3 Algodão branqueado

As alterações do grau de branco para o algodão branqueado durante o tingimento estão apresentadas na Figura 112.

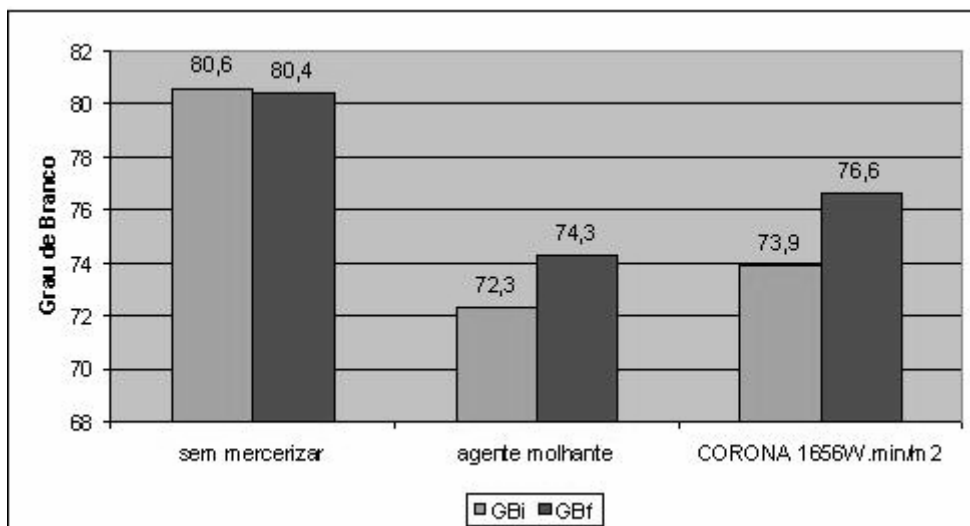


Figura 112 – Gráfico de valores do grau de branco para o algodão branqueado

No algodão branqueado sem mercerizar não há alteração do grau de branco pela ação da temperatura. De entre as amostras mercerizadas a que consegue um melhor grau de branco (76.6) e maior aumento após o tingimento-cego é a amostra mercerizada usando a descarga plasmática (um aumento relativo de 3.65% contra 2.77% da amostra mercerizada com o agente molhante).

2.13.2 Determinação da perda de peso

A perda de peso está representada nos gráficos das Figuras 113 a 115.

2.13.2.1 Algodão cru

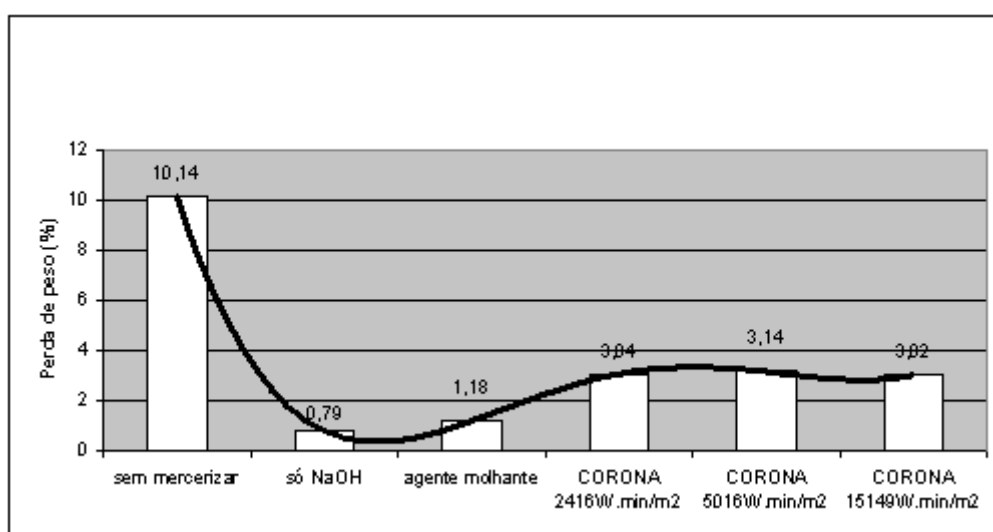


Figura 113 – Gráfico de valores de perda de peso para o algodão cru

O algodão cru apresenta uma perda de cerca de 10,14% do seu peso. Assim, as temperaturas elevadas do processo de tingimento por si só facilitam a saída de elementos como gorduras, ceras, etc. do algodão, perdas essas que se traduzem na perda de peso da amostra.

No algodão mercerizado as fibras estão inchadas e o algodão encontra-se menos cristalino permitindo que durante o processo de tingimento o banho quente aceda com maior facilidade à fibra havendo alguma limpeza do algodão que se traduz na perda de peso da amostra. A amostra que foi sujeita ao processo de mercerização apenas com soda cáustica não apresenta perdas de peso significativas. Isto deve-se ao facto de que, na realidade, a amostra não fica realmente mercerizada aquando do tratamento com soda cáustica, sem a presença de qualquer outro agente facilitador da penetração do alcali, não havendo pois mercerização das fibras. Contudo, se se usar um molhante na mercerização, a perda de peso é de cerca de 1.18% demonstrando o aumento de acessibilidade ao interior das fibras. Nas amostras que foram sujeitas a tratamento CORONA as perdas de peso são mais elevadas rondando os 3%. Este facto deve-se por um lado às fibras se encontrarem mercerizadas e por outro por o tratamento CORONA induzir à formação de micro-canais que permitem que a água penetre em maior profundidade nas fibras limpando-as.

2.13.2.2 Algodão descolado

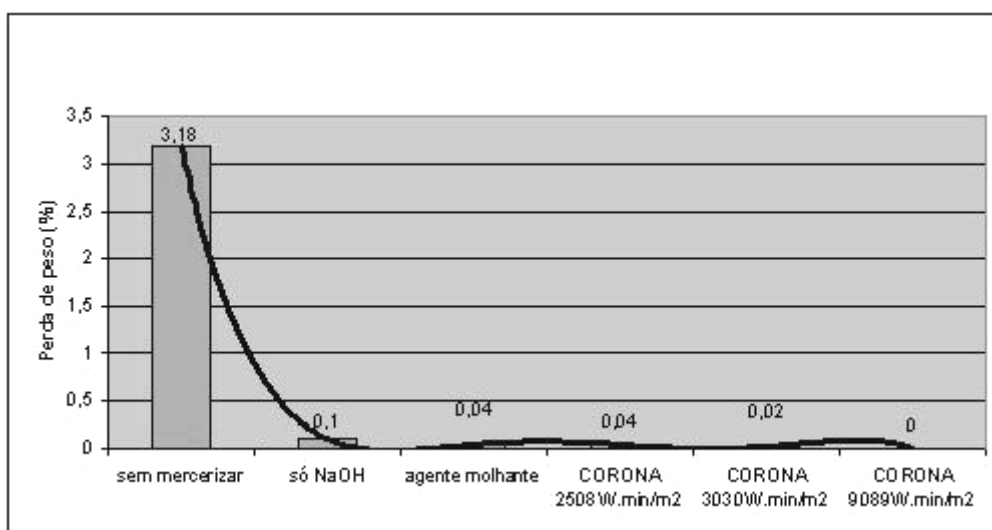


Figura 114 – Gráfico de valores de perda de peso para o algodão descolado

O algodão descolado apresenta perda de peso de 3.18%. Esta perda prende-se com o facto de a amostra ainda ser portadora de gorduras que são eliminadas, pela água

quente. Nas restantes amostras tratadas/mercerizadas com soda cáustica as perdas de peso no tingimento-cego não são significativas, apresentando valores abaixo de 0.1%, pois nesta fase as amostras já se encontram isentas de gorduras.

2.13.2.3 Algodão branqueado

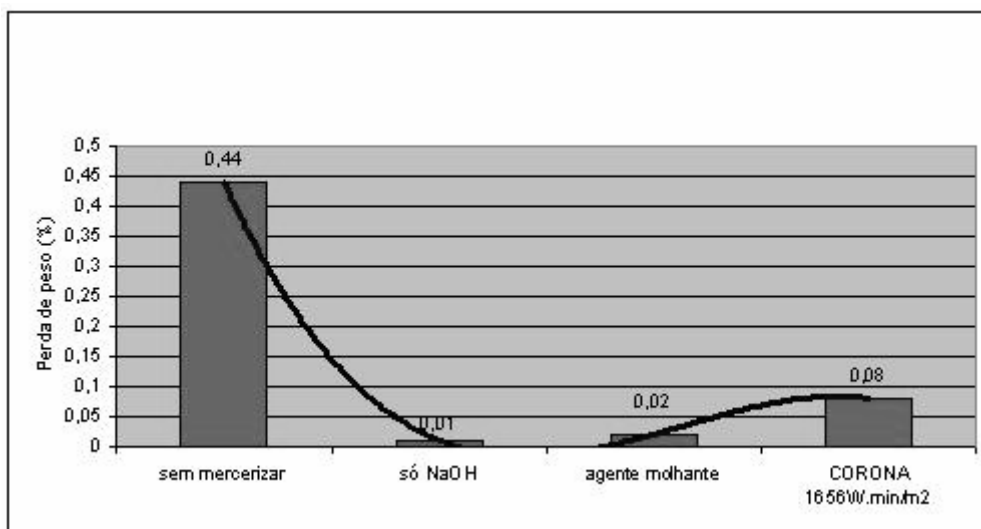


Figura 115 – Gráfico de valores de perda de peso para o algodão branqueado

Nas amostras branqueadas as perdas de peso não são significativas, abaixo de 0.5%, como seria de prever pois a amostra já se encontra no estado de preparação final estando já limpa.

2.14 Alteração do grau de branco com a mercerização

O processo de mercerização, para além de transformar a celulose I em celulose II, também provoca alterações de aspecto nos substratos que não resultam das alterações físicas que acontecem no interior das fibras, mas sim da actuação da solução de soda cáustica altamente concentrada sobre as várias substâncias que possam existir no substrato. Fez-se assim a avaliação da alteração do grau de branco, pois teoricamente este deverá sofrer alterações por acção do alcali sobre as gorduras, sujidades, agente corantes, etc. existentes nos vários estádios de processamento do algodão que estão a ser estudados (algodão cru, descolado, branqueado).

Os resultados de grau de branco dos vários substratos obtidos estão representados nos gráficos das Figuras 116, 117 e 118.

2.14.1 Algodão cru

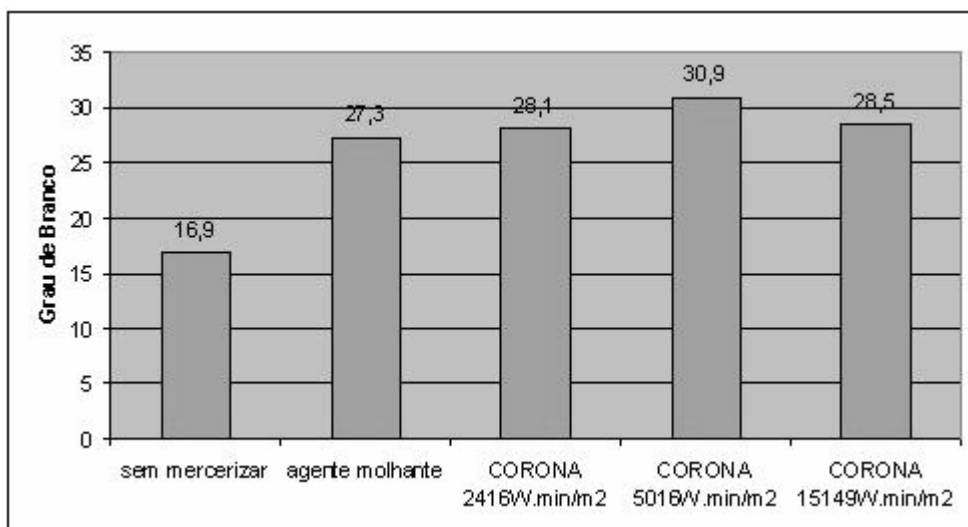


Figura 116 – Gráfico do grau de branco para o algodão cru

A mercerização aumentou o grau de branco quer às amostras mercerizadas pelo método tradicional quer às amostras mercerizadas após tratamento CORONA obtendo-se melhores resultados neste último caso. As melhorias, quando comparadas com a amostra não-mercerizada, foram de cerca de 61.54% nas amostras mercerizadas pelo processo tradicional, 66.27% nas amostra que sofreu menor descarga CORONA e uma melhoria de 82.84% na amostra coronada com 5016W.min/m². A amostra que sofreu uma descarga muito elevada (15149W.min/m²) conseguiu um grau de branco cerca de 68.64% mais elevado mas com piores resultados que a de 5016 W.min/m² podendo este facto estar relacionado com a descarga ser excessiva.

2.14.2 Algodão desengolado

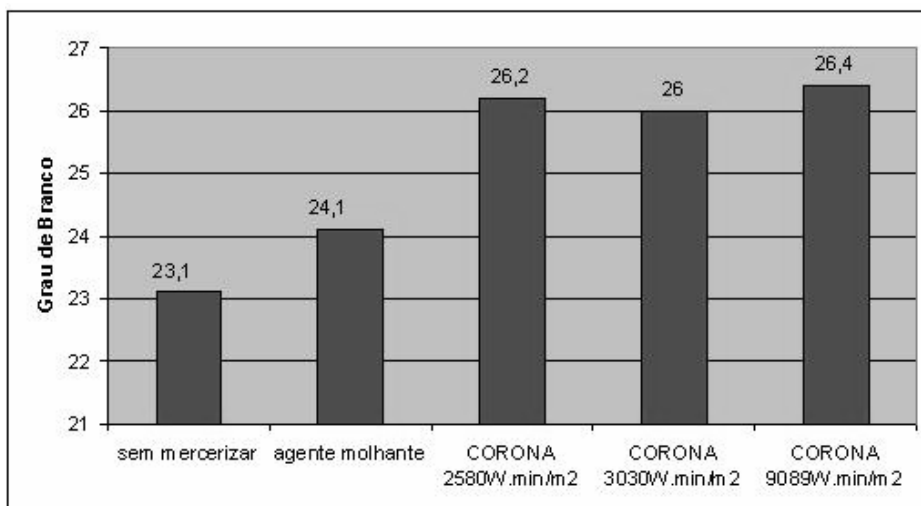


Figura 117 – Gráfico do grau de branco para o algodão desengolado

Os ganhos no grau de branco com a mercerização foram inferiores aos conseguidos pelo algodão cru provando-se que durante esta operação as impurezas mais difíceis de remover são as gorduras. Note-se que o uso de soda cáustica neste caso não está relacionado com o processo de mercerização mas sim de possíveis alterações de cor provocado pela presença de soda cáustica e respectiva inter-acção com as várias substâncias ainda existentes neste estado de processamento. A amostra mercerizada pelo processo tradicional apresenta um ganho relativo de 4.33% relativamente à amostra não-mercerizada enquanto que os ganhos relativos das amostras coronadas foram de 13.42%, 12.55% e 14.29% por ordem crescente de descarga aplicada.

2.14.3 Algodão branqueado

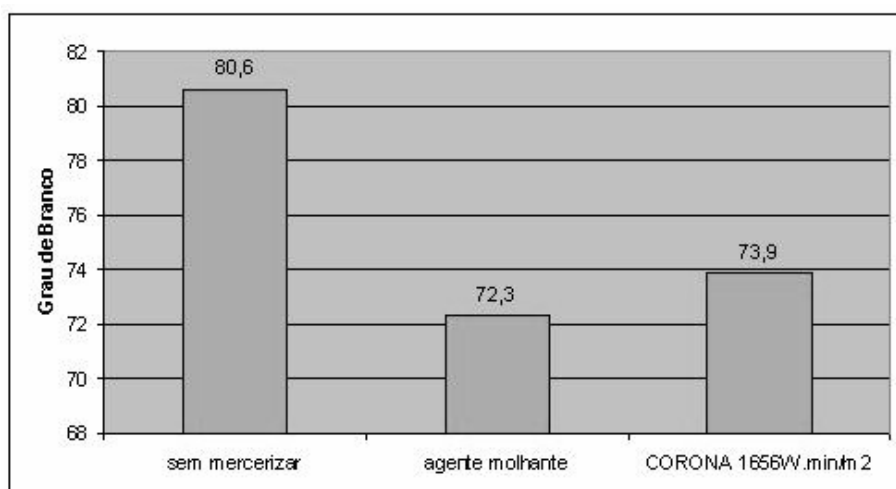


Figura 118 – Gráfico do grau de branco para o algodão branqueado

No caso do algodão branqueado, o grau de branco diminuiu com a mercerização o que é um facto conhecido da prática industrial. Contudo essa perda é maior para o algodão mercerizado pelo método tradicional sofrendo uma perda de cerca de 10.30% relativamente à amostra não-mercerizada, contra 8.31% da amostra mercerizada usando CORONA.

O grau de branco é melhorado pelo processo de mercerização em algodão cru e descolado sendo os resultados melhores nas amostras mercerizadas após tratamento CORONA. No algodão branqueado, o processo de mercerização amarelece o substrato diminuindo por isso o grau de branco sendo contudo essa perda inferior nas amostras tratadas com CORONA.

2.15 Perda de peso após a mercerização

O uso de soda cáustica altamente concentrada aquando da mercerização permite a eliminação de impurezas que conduziram, na maior parte dos casos, como já foi verificado, a uma melhoria do grau de branco. A quantificação da eliminação dessas impurezas pode ser avaliada pela variação de peso dos vários substratos após a mercerização.

A determinação da variação percentual do peso das amostras foi calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{Perda de Peso (\%)} = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100$$

P_i – peso inicial da amostra - antes de mercerizar

P_f – peso final da amostra – após a mercerização

Perda de Peso (%) – Variação percentual do peso

A perda de peso está representada nas Figuras 119, 120 e 121.

2.15.1 Algodão cru

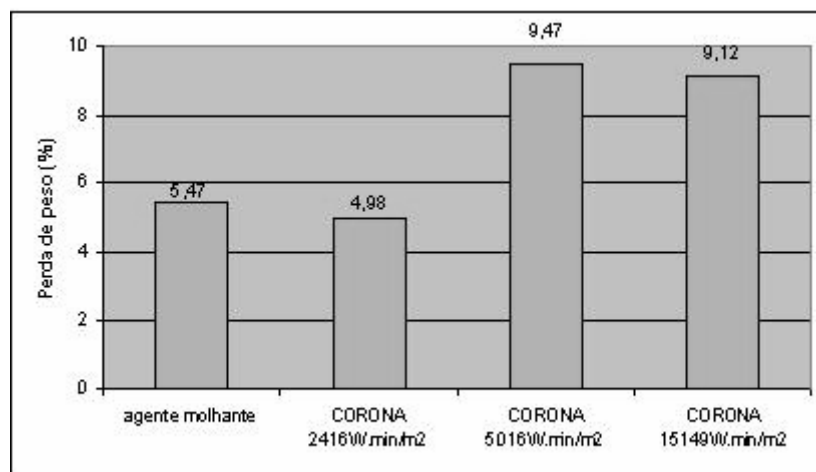


Figura 119 – Gráfico da perda de peso após a mercerização para o algodão cru

As duas amostras mais coronadas obtiveram maiores perdas de peso que a amostra mercerizada pelo método tradicional. A que obteve melhores resultados foi a amostra que sofreu descarga de $5016\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ que conseguiu mais 4% de perda de peso que a mercerizada com o agente molhante. A perda de peso maior deve-se ao mais fácil acesso da solução de soda cáustica ao interior das fibras pelos já referidos micro-canais que permitem para além de uma melhor mercerização, uma melhor limpeza dos substratos.

2.15.2 Algodão descolado

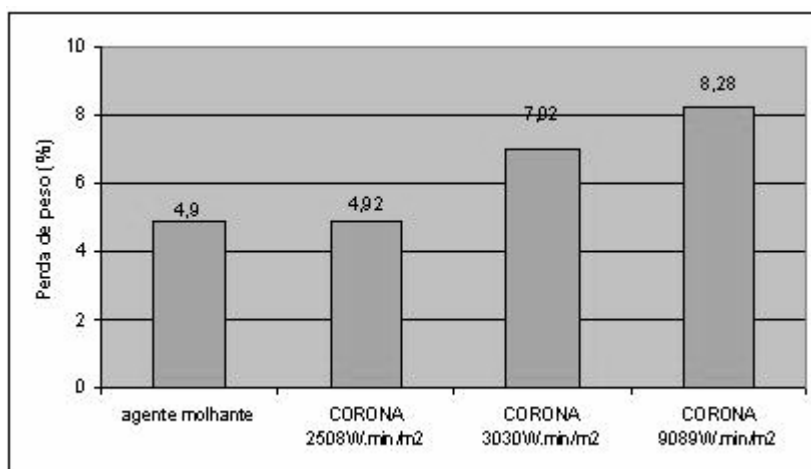


Figura 120 – Gráfico da perda de peso após a mercerização para o algodão descolado

As duas amostras que sofreram descarga CORORNA mais intensa obtiveram melhores resultados quanto à perda de peso quando comparados com a amostra mercerizada pelo método tradicional. A amostra que sofreu uma descarga de $9089\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ conseguiu mais 3.38% de perda de peso que a mercerizada com agente molhante estando por isso mais limpa. As perdas de peso foram menores que no algodão cru pois as amostras neste estágio de tratamento já se encontram mais limpas e sem o agente encolante.

2.15.3 Algodão branqueado

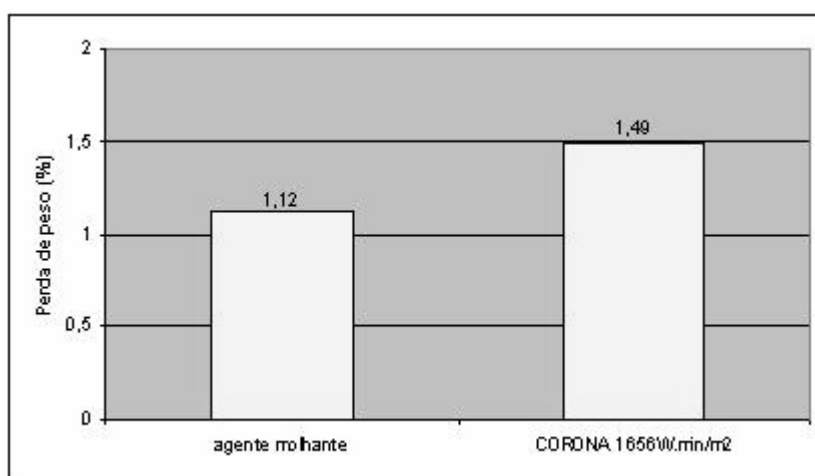


Figura 121 – Gráfico da perda de peso após a mercerização para o algodão branqueado

As perdas de peso do algodão branqueado foram aproximadamente as mesmas nos dois tipos de mercerização e bastante baixos já que nesta fase o substrato se encontra praticamente limpo.

2.16 Avaliação do comportamento dinâmico das fibras ao longo do processo de absorção do alcali

No processo de mercerização, a solução alcalina actua sobre as fibras tensionadas. Sem tensão, as fibras não ficam mercerizadas, pois apesar de ficarem inchadas não existe a transformação de celulose I em celulose II, não havendo alterações na cristalinidade. Contudo, a acção da solução alcalina sobre as fibras varia consoante as suas características, neste caso, consoante o estado de preparação em que se encontra a amostra. Prova disso é que a contracção que ocorre nos tecidos é variável. De forma a compreender melhor quais as forças provocadas pela solução alcalina altamente

concentrada nos diferentes tecidos ao longo do tempo de mercerização, efectuaram-se testes de medição entre pontos pré-definidos, à teia e à trama, obtendo-se desta forma informação acerca da variação da contracção com o tempo decorrido de mercerização.

Os resultados são apresentados com a variação dos valores da contracção (Figura 122 a 133 e Tabelas 50 a 52), à teia e à trama, ao longo tempo em que a solução de soda cáustica está a ser aplicada ao substrato: durante o tempo de imersão da amostras (2 minutos) ou durante o tempo de repouso (5 minutos).

2.16.1 Algodão cru

Tempo(s)	com agente molhante		com CORONA	
	%C _{teia}	%C _{trama}	%C _{teia}	%C _{trama}
0	0	0	0	0
15	10,71	19,09	10,71	13,18
30	12,14	20,91	12,14	15,00
45	12,14	20,91	16,43	17,73
60	15,71	20,91	16,43	18,18
75	15,71	21,82	17,50	19,09
90	15,71	22,73	17,86	20,00
105	16,43	22,73	18,21	20,45
120	17,14	22,73	18,57	20,91
150	17,14	22,73	18,57	20,91
180	17,14	22,73	18,57	20,91
210	17,86	22,73	18,93	20,91
240	17,86	22,73	18,93	21,36
270	18,21	23,18	18,93	21,36
300	18,21	23,18	18,93	21,36
330	18,21	23,18	19,29	21,36
360	18,21	23,18	19,29	21,36
390	18,21	23,18	19,29	21,36
420	18,21	23,18	19,29	21,36

Tabela 50 – Valores da contracção à teia e à trama ao longo do processo de mercerização para o algodão cru

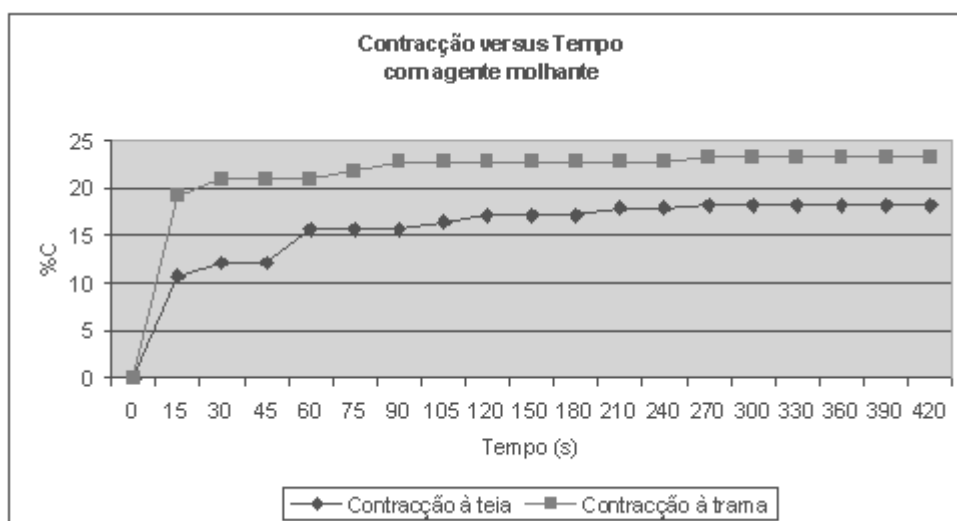


Figura 122 – Gráfico da variação da contração, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com agente molhante para o algodão cru.

No sentido da teia atinge-se o valor de contração máximo por volta dos 240s, mantendo-se este valor ao longo do restante processo de contacto da amostra com a solução de soda cáustica (imersão e repouso). No sentido da trama, pela inexistência de encolante, atinge-se o valor de contração máximo mais cedo, cerca dos 90s. O valor de contração à trama é maior que à teia pela presença do encolante nos fios de teia.

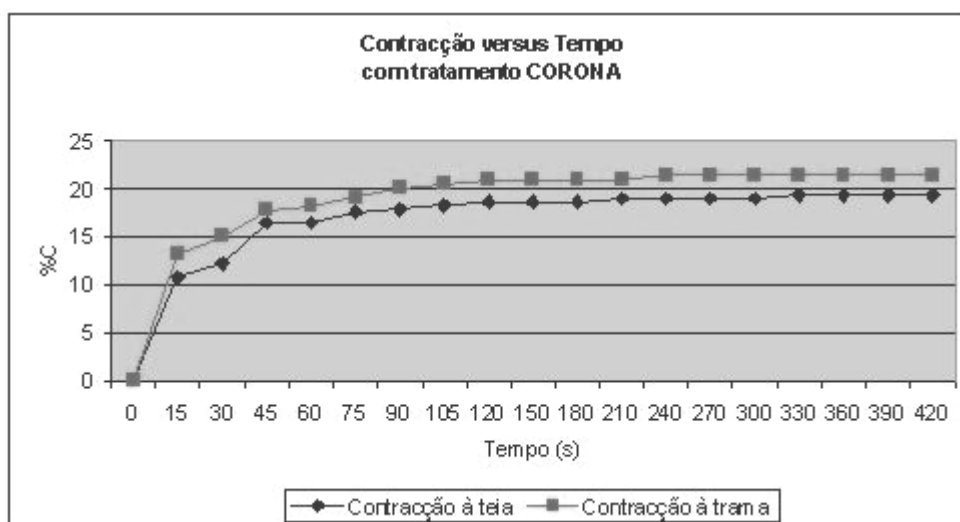


Figura 123 – Gráfico da variação da contração, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com tratamento CORONA para o algodão cru

Nas amostras tratadas com CORONA a contração quer à teia quer à trama é mais rápida que com o agente molhante atingindo para ambos os sentidos os valores finais de contração cerca dos 120s. Os valores de contração em ambos os sentidos é mais próximo que no caso da absorção da solução com agente molhante.

No gráfico da Figura 124 podem-se comparar os valores de contracção à teia para as duas situações, sendo evidente que a cinética do processo activado com CORONA é mais rápida, e com valor máximo mais elevado, o que por si é um contributo decisivo para aumentar o potencial de mercerização.

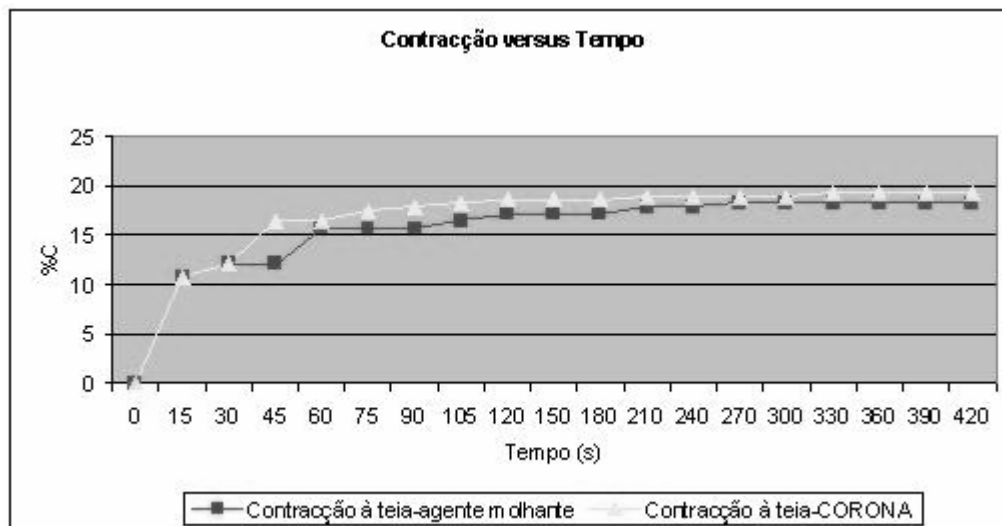


Figura 124 – Gráfico comparativo da contracção à teia com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão cru

No gráfico da Figura 125 pode-se comparar a contracção à trama nas duas situações estudadas: solução alcalina com agente molhante e solução alcalina aplicada à amostra pré-tratadas com plasma.

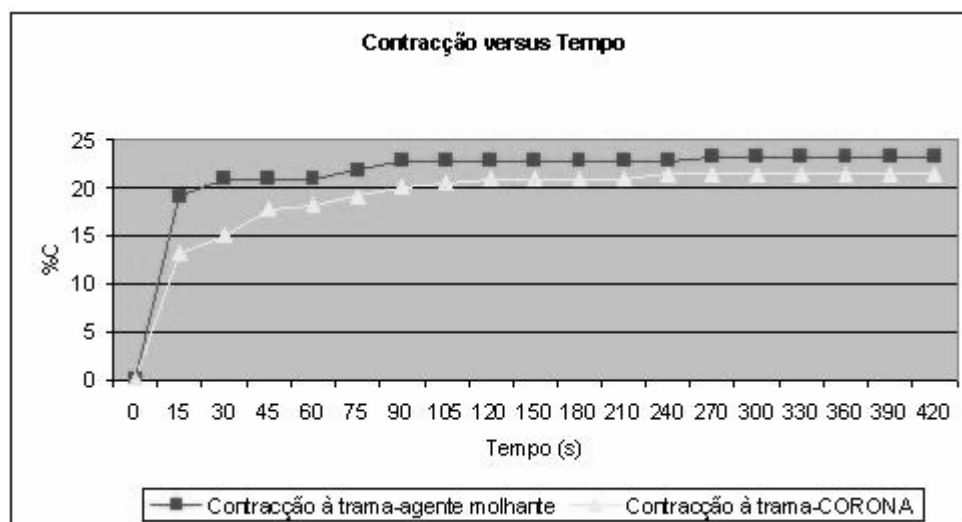


Figura 125 – Gráfico comparativo da contracção à trama com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão cru

Verifica-se que durante os primeiros 45s de imersão das amostras o seu comportamento é diferente. A partir deste tempo o comportamento é muito similar sendo contudo a

contração à trama da amostra sem tratamento CORONA superior. Esta contradição nos valores comparados com os de contração à teia, poderá ser explicada pela ausência da barreira encolante, que é o principal obstáculo à contração à teia e que é minorada pelo tratamento CORONA. Neste caso, a barreira a ultrapassar são as gorduras à trama, nas quais o agente molhante tem uma acção mais eficaz.

No algodão cru a amostra está sujeita a uma maior tensão à teia na amostra tratada previamente com CORONA, provocada pela maior contração das fibras, sendo contudo a contração à trama inferior nestas amostras estando por isso sujeitas a uma menor tensão neste sentido que as amostras com agente molhante.

2.16.2 Algodão descolado

Tempo	com agente molhante		com CORONA	
	%C _{teia}	%C _{trama}	%C _{teia}	%C _{trama}
0	0	0	0	0
15	8,57	14,55	10,71	10,91
30	11,43	20,00	12,14	14,55
45	13,57	21,82	14,29	16,36
60	13,57	21,82	14,64	17,27
75	14,29	21,82	14,64	17,27
90	15,71	21,82	16,43	19,09
105	16,07	21,82	17,86	20,00
120	16,07	21,82	17,86	20,00
150	17,14	21,82	17,86	20,00
180	17,50	21,82	17,86	20,00
210	17,86	21,82	17,86	20,00
240	17,86	21,82	18,21	20,00
270	17,86	22,27	18,21	20,00
300	17,86	22,27	18,21	20,00
330	17,86	22,27	18,21	20,00
360	18,21	22,27	18,21	20,00
390	18,21	22,27	18,21	20,00
420	18,21	22,27	18,21	20,00

Tabela 51 – Valores da contração à teia e à trama ao longo do processo de mercerização para o algodão descolado

Os gráficos das Figuras 126 e 127 mostram a variação da contração do algodão descolado, na presença do agente molhante e após tratamento CORONA, durante o tempo de tratamento com o banho de mercerização.

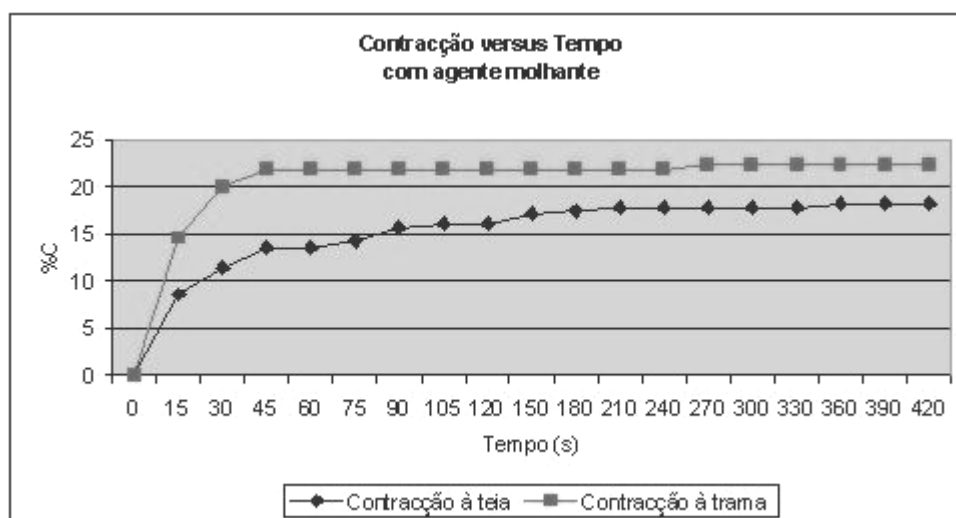


Figura 126 – Gráfico da variação da contração, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com agente molhante para o algodão descolado

Com a presença do agente molhante a contração à trama é superior à contração à teia. A contração à trama aumenta bastante (14,55%) até aos 15 segundos, depois aumenta um pouco (21,82%) até aos 45s mantendo este valor até ao final do repouso (240s) para depois voltar a subir até 22,27% onde se manterá até aos 420s. À teia, a contração aumenta de forma gradual estabilizando o seu valor cerca dos 210 segundos.

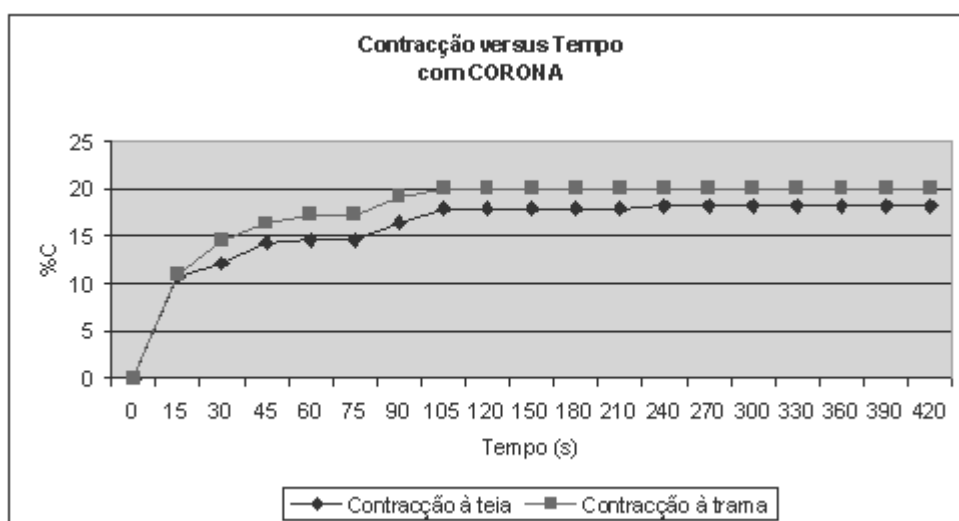


Figura 127 – Gráfico da variação da contração, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com tratamento CORONA para o algodão descolado

Com o tratamento CORONA o comportamento do algodão relativamente à contracção é bastante similar nos dois sentidos, teia e trama. Os valores da contracção sobem rapidamente nos primeiros 15s, de forma gradual até aos 75s, novamente uma subida mais acentuada para estabilizar cerca dos 105s.

De forma a melhor se poder comparar os dois tipos de amostras apresenta-se a contracção à teia, para ambas as amostras, no gráfico da Figura 128 e a respectivas contracções à trama no gráfico da Figura 129.

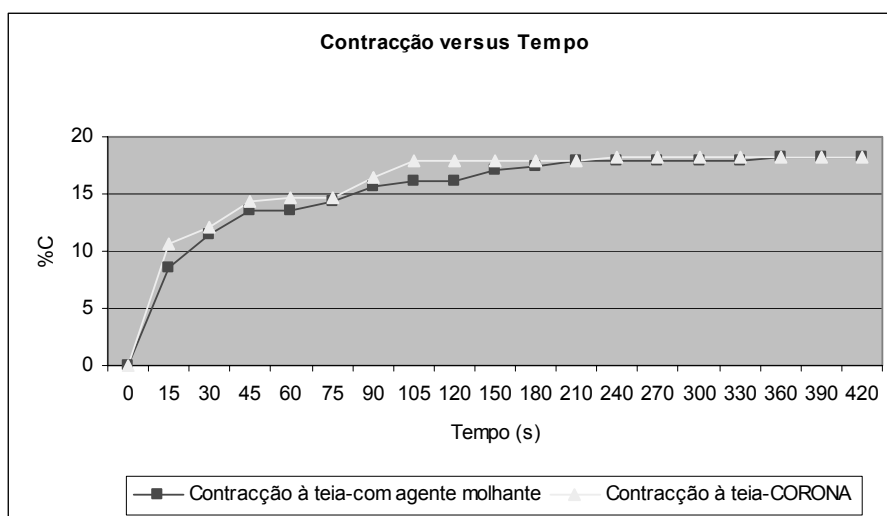


Figura 128 – Gráfico comparativo da contracção à teia com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão descolado

O comportamento da teia relativamente à contracção é idêntico para o tratamento na presença do agente molhante ou com tratamento CORONA atingindo um valor de contracção final próximo.

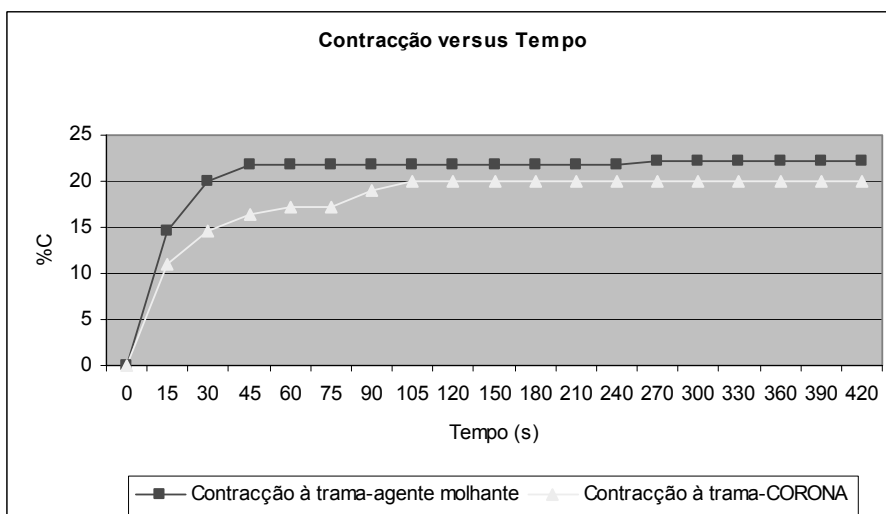


Figura 129 – Gráfico comparativo da contracção à trama com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão descolado

A contracção da trama tem um comportamento parecido nas amostras tratadas com agente molhante e com CORONA embora com CORONA a subida seja inicialmente mais lenta subindo um pouco mais aos 90s, e o valor de contracção seja sempre mais baixo.

As amostras encontram-se sujeitas a idêntica tensão no sentido da teia mas a amostra na presença de agente molhante está sujeita a uma maior tensão à trama.

2.16.3 Algodão branqueado

Tempo	com agente molhante		com CORONA	
	%C _{teia}	%C _{trama}	%C _{teia}	%C _{trama}
0	0	0	0	0
15	14,55	14,29	14,29	13,64
30	15,45	15,71	14,29	14,55
45	15,45	15,71	14,29	14,55
60	15,45	15,71	14,29	16,36
75	15,45	15,71	14,29	16,36
90	15,45	15,71	14,29	16,36
105	15,45	15,71	14,29	16,36
120	15,45	15,71	15,00	16,36
150	15,45	15,71	15,00	16,36
180	15,45	15,71	15,00	16,36
210	15,45	15,71	15,00	16,36
240	15,45	15,71	15,00	16,36
270	15,45	15,71	15,00	16,36
300	15,45	15,71	15,00	16,36
330	15,45	15,71	15,00	16,36
360	15,45	15,71	15,00	16,36
390	15,45	15,71	15,00	16,36
420	15,45	15,71	15,00	16,36

Tabela 52 – Valores da contracção à teia e à trama ao longo do processo de mercerização para o algodão branqueado

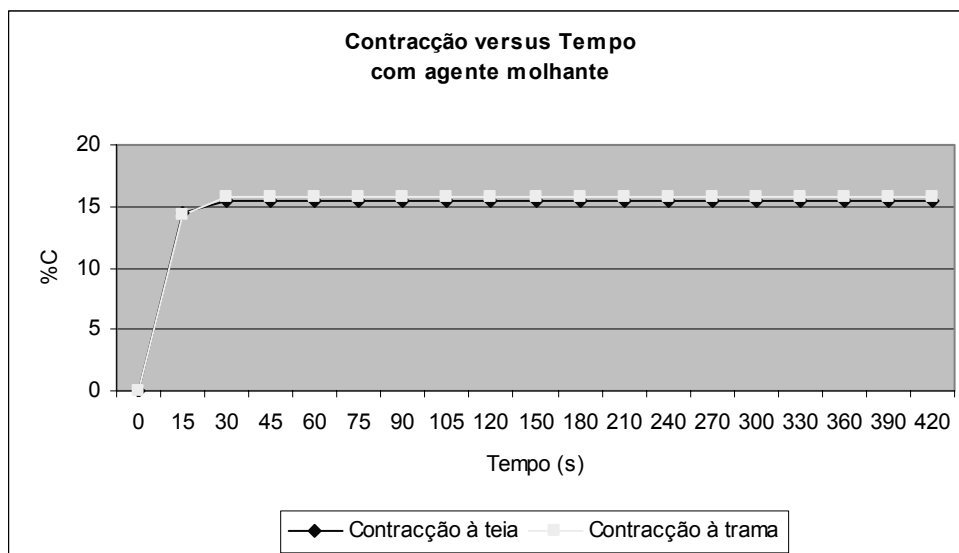


Figura 130 – Gráfico da variação da contração, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com agente molhante para o algodão branqueado

A contração do algodão branqueado na presença do agente molhante é muito similar nos dois sentidos do tecido, teia e trama. Nos primeiros 15 segundos contrai rapidamente, contraindo mais um pouco nos 15 segundos seguintes e estabiliza até ao final do estudo.

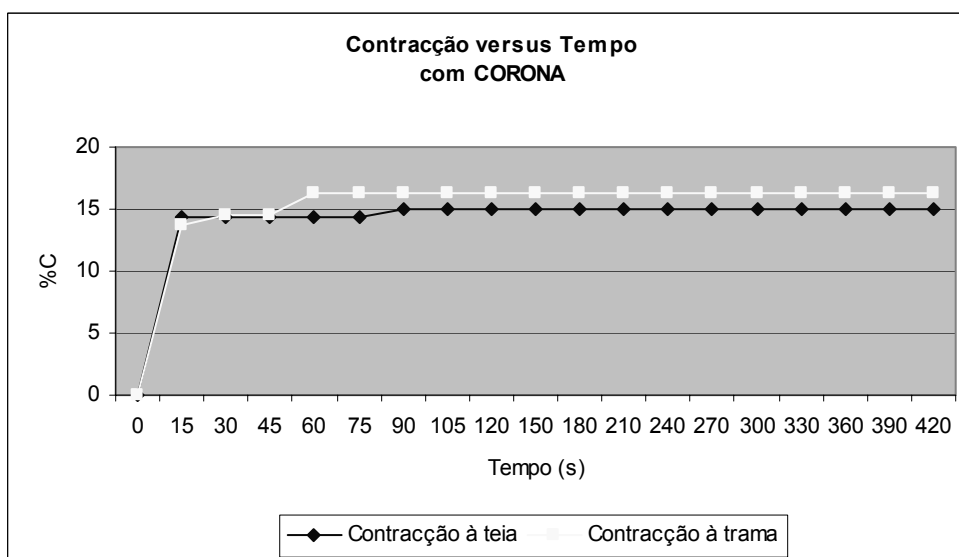


Figura 131 – Gráfico da variação da contração, à teia e à trama, com o tempo de mercerização com tratamento CORONA para o algodão branqueado

No tecido branqueado sujeito ao tratamento CORONA a teia e a trama contraem bastante nos primeiros 15 segundos de imersão na solução alcalina. A trama sofre nova contração aos 60 segundos estabilizando até ao final do tratamento com soda cáustica

(imersão e repouso) e a teia contrai mais tarde, aos 90 segundos estabilizando nesta altura.

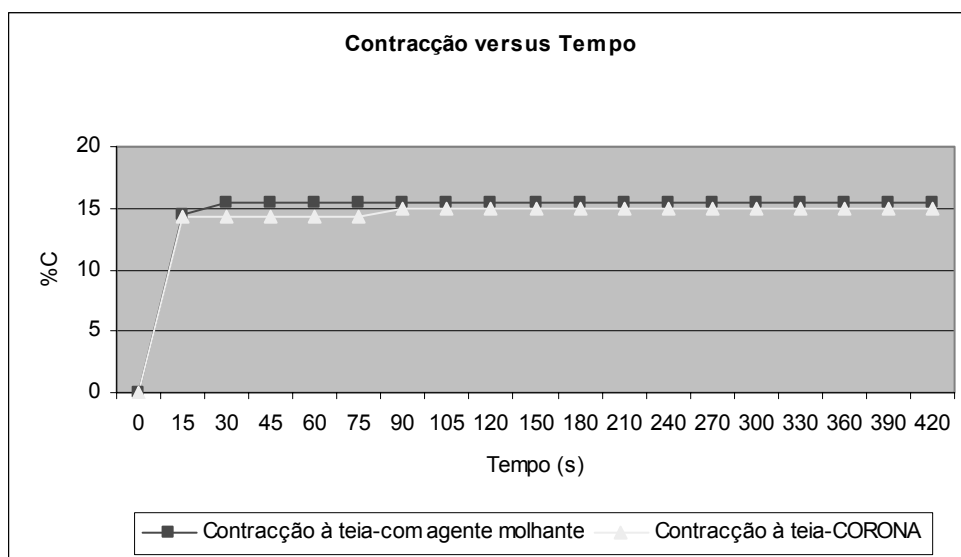


Figura 132 – Gráfico comparativo da contração à teia com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão branqueado

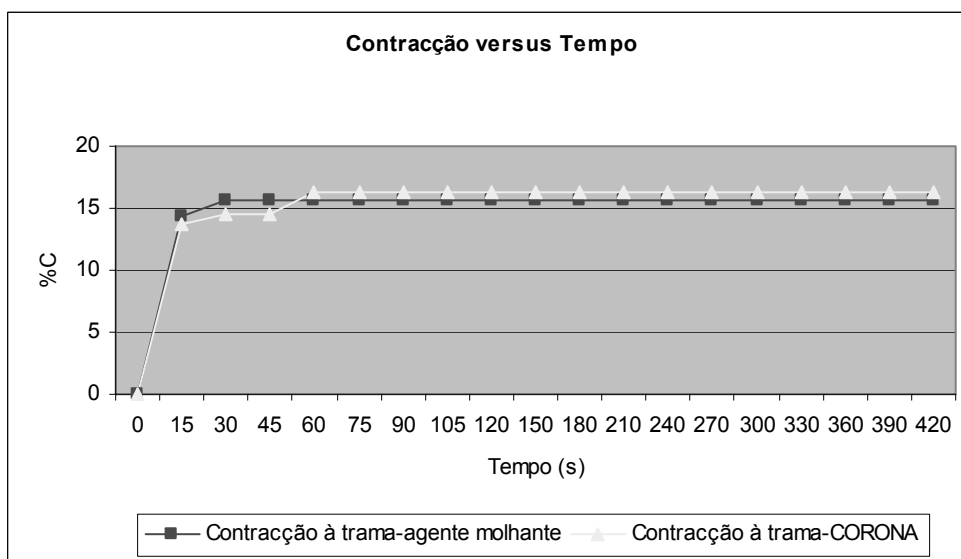


Figura 133 – Gráfico comparativo da contração à trama com agente molhante e com tratamento CORONA para o algodão branqueado

No algodão branqueado o comportamento é bastante similar nas duas amostras estando estas sujeitas a tensões muito próximas.

Capítulo 4 – Conclusões e propostas de trabalhos futuros

1 Conclusões

Durante o processo de mercerização a soda cáustica tem de penetrar no interior das fibras e lá permanecer por tempo suficiente para que a celulose I (celulose nativa) tenha condições para se transformar em celulose II. De forma a acelerar e permitir a penetração da soda cáustica no interior das fibras usa-se um agente molhante, compatível com o meio alcalino forte, que facilita este processo. O tratamento com descarga CORONA permite, por ajuste da potência, velocidade de passagem do tecido e número de passagens efectuadas, ajustar os tempos de absorção da solução de soda cáustica. Verificou-se que aumentos na dosagem da descarga plasmática conduzem a diminuições de tempos de absorção. Quando se aplica uma pequena descarga CORONA, conseguem-se reduções drásticas nos tempos de absorção da soda cáustica em todos os substratos estudados (cru, descolado e branqueado), para valores de descarga maiores obtêm-se incrementos mais pequenos e mais fáceis de controlar. Comprovou-se que o tratamento CORONA a partir de um dado valor de descarga não induz a melhorias de absorção. Por medição das propriedades superficiais de contacto verifica-se que o ângulo de contacto do substrato com a solução de soda cáustica é diminuído quando o tecido é previamente sujeito a uma descarga CORONA, indicando uma menor tensão superficial entre os substratos coronados e a solução alcalina da mercerização.

O Número de Actividade de Bário (NAB) indica para todos os substratos um maior grau de mercerização nas amostras mercerizadas usando descarga CORONA. Esse facto é directamente comprovado pela determinação da quantidade relativa de celulose I e II por raios-X. Segundo este método de análise, o algodão cru tem um ganho absoluto de celulose II de 1.8% quando se compara o método com descarga CORONA com o método usando agente molhante. No caso do algodão descolado esse ganho é de 2.1% e de 5% para o algodão branqueado.

Durante o processo de mercerização há uma redução no índice de cristalinidade das amostras, sendo este tanto menor quanto maior o grau de mercerização. O cálculo do índice de cristalinidade foi efectuado por três métodos diferentes (raios-X, FTIR e DSC) e verifica-se que o seu valor é menor para todas as amostras mercerizadas usando a tecnologia CORONA como pré-tratamento à mercerização. Assim, de acordo com os

valores do índice de cristalinidade, as amostras mercerizadas pelo novo método encontram-se mais mercerizadas.

Para além da determinação do grau de mercerização também foram avaliadas várias propriedades que são potenciadas com a mercerização: rendimento colorístico, resistência mecânica, toque e brilho. O rendimento colorístico foi avaliado por tingimento dos substratos com um corante directo comercial que pelas suas características é um bom indicador de mercerização. Para os algodões cru e descolado, obtiveram-se amostras mais tingidas mercerizando com CORONA, enquanto que no algodão branqueado o rendimento tintorial foi praticamente o mesmo. Pequenas diferenças de rendimento tintorial não significam necessariamente pequenas diferenças no grau de mercerização dependendo essa variação do corante utilizado. Assim, de forma a melhor avaliar a relação entre o rendimento tintorial e o grau de mercerização efectuou-se também o teste da benzopurpurina, sensível ao grau de mercerização. Verificou-se que todos os substratos apresentam maior coloração nas amostras mercerizadas usando uma descarga CORONA prévia em substituição do agente molhante. O algodão branqueado é o que apresenta uma maior intensidade de cor confirmando os resultados de NAB e de raios-X. De forma a analisar melhor a distribuição de corante nas fibras procedeu-se à análise dos cortes transversais que indicaram haver uma maior uniformidade da distribuição do corante nas fibras mercerizadas após descarga plasmática bem como um maior brilho, indicador de uma maior mercerização. A solidez do tinto à lavagem e à fricção mostrou ser igualmente estável para a mercerização usando descarga CORONA.

Após a mercerização as fibras estão mais inchadas e por isso o seu corte transversal apresenta uma forma mais arredondada. O valor de d/D , que quanto mais próximo da unidade for o seu valor mais inchada está a fibra, é superior para todos os substratos quando a amostra é mercerizada usando descarga plasmática. Para além disso verifica-se pelas imagens obtidas por microscopia electrónica que o lúmen desaparece, facto este também indicador de mercerização.

Outra propriedade que é alterada com a mercerização é a resistência mecânica, que aumenta pois as fibrilas ficam mais organizadas conferindo maior resistência ao substrato. O substrato que apresentou ganhos superiores de resistência e de alongamento no processo usando CORONA foi o algodão branqueado, sendo que os ganhos do algodão cru e descolado foram muito próximos para os dois métodos justificado possivelmente pelo uso da mesma tensão em substratos bastante diferentes.

O brilho foi avaliado pelos valores de d/D , onde quanto maior é este valor maior é o brilho da amostra. Verificou-se um maior brilho das fibras nas amostras mercerizadas com descarga plasmática em substituição do agente molhante.

Quanto ao toque, este é melhorado com a mercerização não havendo contudo diferenças no resultado final entre os dois métodos estudados.

Conclui-se que é possível mercerizar em grau igual ou superior para todos os substratos em análise tendo a descarga plasmática CORONA de ser ajustada ao tipo de material e aos objectivos pretendidos. Verifica-se também que para descargas diferentes nas mesmas condições de concentração da solução de hidróxido de sódio, duração do processo e temperatura, conseguem-se alterações em algumas propriedades associadas à mercerização, embora com indicação de grau de mercerização muito próximos. Assim, a descarga CORONA surge como mais um parâmetro que pode ser alterado e ajustado para objectivos mais precisos da mercerização. A descarga CORONA não é apenas um elemento indutor da absorção da solução alcalina, mas também um elemento que pode ser controlado para alcançar diferentes objectivos, juntamente com os já conhecidos parâmetros, no grau de mercerização e de controlo das propriedades obtidas. Propriedades como a resistência mecânica e o brilho são muito importantes no tipo de tecidos estudados, que são usados para confeccionar roupa de cama. Os tecidos deverão ter uma resistência mecânica suficiente para que durante o seu uso, por acção das lavagens, exposição às condições atmosféricas etc., o tecido apresente uma resistência suficiente para garantir a longevidade e qualidade do artigo têxtil. Assim, um ganho nesta propriedade é importante, apresentando-se o tratamento CORONA como uma mais valia. O brilho também é importante neste tipo de tecidos tornando-os mais atractivos, e mais uma vez os resultados são superiores usando a tecnologia CORONA como substituto do agente molhante.

Para além de se terem atingido graus de mercerização superiores com melhoramento de algumas das propriedades potenciadas pela mercerização, também se verificaram outras alterações quando se usa a tecnologia CORONA em vez do agente molhante. Verificou-se que para todos os substratos há uma maior perda de peso quando se usa a tecnologia CORONA indicando uma eliminação superior de impurezas durante a operação de mercerização. Substratos mais limpos são mais facilmente submetidos a outras operações atingindo-se maior uniformidade nas suas características. O grau de branco obtido também é superior nas amostras de algodão cru e descolado mercerizadas pelo novo método. No algodão branqueado as amostras ficam menos brancas por acção da

solução alcalina altamente concentrada, mas a perda de brancura é menor nas amostras mercerizadas usando tecnologia CORONA. As amostras mais brancas conferem tingimentos mais uniformes e cores mais “limpas”. Ainda quanto ao grau de branco, verificou-se que durante o tingimento a acção da elevada temperatura do processo torna as amostras mais brancas e que esse efeito é superior para as amostras mercerizadas com descarga plasmática.

O tratamento CORONA apresenta-se como um bom substituto do tradicional agente molhante usado na operação de mercerização. Com a descarga plasmática, dependendo da propriedade em análise e do substrato em questão, obtêm-se resultados idênticos ou superiores aos obtidos pelo método tradicional com uso de agente molhante. Todas as técnicas de análise indicam um aumento do grau de mercerização quando se usa a descarga plasmática. A junção destes dados associada ao facto de a descarga CORONA ser um método mais ecológico que o tradicional faz com que este método seja melhor. Para além disso as amostras apresentam um maior grau de limpeza e brancura tornando mais viável a mercerização de substratos não branqueados por se obterem melhores resultados de aspecto final do artigo e possibilidade de melhores tingimentos sobre esses mesmos substratos. Verifica-se ainda que se a temperatura de tingimento for alta se consegue nesse processo um incremento no grau de branco e de limpeza do substrato. A indicação de trabalhos anteriores é no sentido de que economicamente é viável a aquisição de uma máquina CORONA, tendo em consideração o que se pouparia em tempos de processamento, produtos químicos e superioridade do produto final. Para além disso, o facto da tecnologia CORONA trazer mais valias em várias fases do processamento têxtil, torna a aquisição desta máquina numa mais valia a vários níveis, agora mais um com a mercerização.

2 Trabalhos futuros

Este estudo constitui uma nova visão sobre o processo da mercerização, que não tem sofrido grandes desenvolvimentos nos últimos anos em termos de processo. Provou-se que é possível substituir o agente molhante da mercerização pela tecnologia plasmática CORONA, advindo dessa substituição não só um grau de mercerização superior, como também uma melhoria das propriedades derivadas da mercerização. Para se fazer esse estudo foi necessário estabilizar todos os outros parâmetros do processo. Contudo, as variações dos parâmetros de processamento como a temperatura, concentração de alcali, tensão e duração do processo são muito importantes para a obtenção de diferentes características do produto final. Essas variações já estão muito estudadas para os processos tradicionais mas são completamente desconhecidas quando se usa a tecnologia plasmática. Estudos futuros deverão ser efectuados no sentido de analisar como a variação destes parâmetros afecta as propriedades dos tecidos após mercerização, usando a tecnologia CORONA, esperando-se desta forma otimizar os processos.

O estudo mostra que para tempos idênticos de absorção do banho de mercerização após descarga CORONA, o grau de mercerização é superior. Assim, existe a possibilidade de se obter o mesmo grau de mercerização reduzindo ao tempo de contacto da amostra com a solução de hidróxido de sódio. Será pois importante o estudo acerca da possibilidade de redução do tempo de processamento.

A avaliação do rendimento tintorial indica que este é superior em amostras mercerizadas após descarga plasmática mas também se verifica que existe uma grande variação consoante o corante utilizado no tingimento. Torna-se assim importante efectuar um estudo que analise de que forma o rendimento tintorial em amostras sujeitas a descarga CORONA é afectado pela estrutura do corante utilizado.

Bibliografia

- Almeida, L.M.M.G.D. (1978) Etude de l'influence des conditions de mercerisage sur les proprietes des fibres cellulósiques. Mulhouse, Universidade de Haute-Alsace.
- Als-Nielsen, J. & Mcmorrow, D. (2004) *Elements of Modern X-Ray Physics*, Chichester, John Wiley and Sons Ltd.
- Araújo, M. & Castro, E.M.M. (1987) *Manual de Engenharia Têxtil*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.
- Archela, E. (2004) *Notação cristalográfica*, Disponível em <http://www.geo.uel.br/edison/notacao.pdf>, acedido em: Agosto/2006
- Archela, E. (2005) *Cristais: genese, estrutura e propriedades elementares*, Disponível em <http://www.geo.uel.br/edison/cristalografia.pdf>, acedido em: Agosto/2006
- Barton, D.H.R. & Nakanishi, K. (1999) *Comprehensive natural products chemistry*, Oxford, Elsevier.
- Bentham, I.L. (1997) *Colorimetry of displays*, Disponível em www.bentham.co.uk/pdf/Colorimetry.pdf, acedido em: Março/2006
- Berni, R.J. & Morris, N.M. (1984) Infrared Spectroscopy. EM Weaver, J.W. (Ed.) *Analytical Methods for a Textile Laboratory*. Research Triangle Park-N.C., American Association of Textile Chemists and Colorists.
- Berni, R.J., Tripp, V.W. & Hebert, J.J. (1984) X-Ray Diffraction and Fluorescence. EM Weaver, J.W. (Ed.) *Analytical Methods for a Textile Laboratory*. Third Edition ed. Research Triangle Park-N.C., American Association of Textile Chemists and Colorists.
- Bertrand, M.S. & Dale, B.E. (1986) Determination of Cellulose Aecessibility by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*, 32, 4241-4253.
- Bin, W., Lu-Shan, W., Yue, Z. & Pei-Ji, G. *Influence of conformational changes on the kinetics behavior in hydrolysis of cellulose I and cellulose II – Acid Vs Enzymatic*, Disponível em www.paper.edu.pt, acedido em: Novembro/2005
- Borysiak, S. & Garbarczyk, J. (2003) Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerization. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 11, 104-106.
- Carneiro, N., Souto, A., Nogueira, C., Rios, M.J., Madureira, A., Francisco, F. & Dias, P. (2005) Developments in preparation and dyeing of CORONA discharged cellulosic materials. *5th World Textile Conference Autex 2005*. Portoroz - Eslovénia.
- Carneiro, N., Souto, A.P., Marimba, A. & Ferreira, H. (1999) Industrial impact of CORONA plasmatic treatments in the wet processing of cotton materials. *World Congress on Textiles in the Millennium*. University of Huddersfield - Reino Unido.
- Carneiro, N., Souto, A.P., Nogueira, C., Madureira, A., Rios, M., Fernandes, F. & Dias, P. (2004) Quality improvement and shortcut of preparation of CORONA discharge cotton fabrics. *CIRAT I Conference*. Monastir - Tunísia.
- Carneiro, N., Souto, A.P., Silva, E., Marimba, A., Tena, B., Ferreira, H. & Magalhães (2001) Dyeability of corona-treated fabrics. *Coloration Technology*, 117, 298-302.
- Carrillo, F., Colom, X., Sunol, J.J. & Saurina, J. (2004) Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal*, 40, 2229-2234.

- Cce, C.D.C.E. (2003) *Comunicado da comissão ao conselho e ao parlamento europeu*, Disponível em ec.europa.eu/agriculture/capreform/com554/554_pt.pdf, acessado em: Setembro/2006
- Cfn-Ist, C.D.F.N.-I.S.T. (2006) *O que é o plasma?* Disponível em <http://www.cfn.ist.utl.pt/pt/consultorio/listD.html>, acessado em: Dezembro/2006
- Cook, J.G. (1984) *Handbook of Textile Fibres-Natural Fibres*, Shildon, Merrow Publishing Co. Ltd.
- Dias, C.J.M.M. (2003) *Operações de simetria. Grupos pontuais e espaciais.*, Disponível em <http://sme.dcm.fct.unl.pt/u/dias/docencia/FESI/3.GrEsp.PDF#search=%22grupo%20espacial%22Prof>, acessado em: Setembro/2006
- Dpc-Usm, D.O.P.S.-T.U.O.S.M. (2000a) *Differential scanning calorimetry*, Disponível em www.pslc.ws/mactest/dsc.htm, acessado em: Novembro/2006
- Dpc-Usm, T.D.O.P.S.-T.U.O.S.M. (2000b) *Mechanical Properties of Polymers*, Disponível em <http://www.pslc.ws/mactest/mech.htm>, acessado em: Janeiro/2005
- Gemsan (2003) *Mercerization*, Disponível em <http://www.gemsan.com/>, acessado em: Dezembro/2004
- Hamby, D.S. (1965) *The American Cotton Handbook*, Nova Iorque, Interscience Publishers.
- Han, J.S. & Rowell, J.S. (1997) *Chemical composition of fibers*, CRC Lewis Publishers.
- Hegde, R.R., Dahiya, A. & Kamath, M.G. (2004) *COTTON FIBERS*, Disponível em <http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Cotton%20fibers.htm>, acessado em: Outubro/2006
- Hocker, H. (2002) Plasma treatment of textile fibers. *Pure and Applied Chemistry*, 74, 423-427.
- If-Ub, I.D.F.-U.D.B. (2004) *O 4º estado da matéria*, Disponível em <http://www.fis.unb.br/plasmas/plasma.htm>, acessado em: Novembro/2006
- Karmakar, S.R. (1999) *Chemical technology in the pre-treatment processes of textiles*, Amsterdão, Elsevier.
- Kazowski, R., Zimmiewska, M., Carneiro, N., Souto, A.P., Mazur, E., Biskupski, P. & Biskupska, J. (2004) Effect of CORONA Treatment on Physical Properties of Linen Fabric. *3rd Global Workshop of FAO European Cooperative Research Network on Flax and other Bast Plants - Bast Fibrous Plants for Healthy Life*. Banja Luka - Bósnia.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T. & Heinze, U. (1998a) *Comprehensive Cellulose Chemistry – Fundamentals and Analytical Methods*, Chichester, Wiley-VCH.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. & Wagenknecht, W. (1998b) *Fundamentals and Analytical Methods. Comprehensive Cellulose Chemistry*. Weinheim, Wiley-VCH.
- Klemm, D. & Schumauder, H. (2003) Cellulose. EM Baets, S.D., Vandamme, E. & Steinbüchel, A. (Eds.) *Biopolymers*. Wiley-VCH.
- Ksv, I.L. (2006) *Contact Angle: Basic Concepts*, Disponível em <http://www.ksvltd.fi/Literature/Application%20notes/Contact%20Angle.pdf>, acessado em: Outubro/2006
- Kutlu, B. & Cireli, A. (2004) Plasma technology in textile processing. *3rd INDO-CZERCH TEXTILE RESEARCH CONFERENCE*. Czech Republic, Technical University of Liberec.
- Kwok, D.Y. & Neumann, A.W. (1999) Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in colloid and interface science*, 167-249.

- Lanceros-Méndez, S. (2003) *Elementos de difracção em cristais*, Disponível em www.arauto.uminho.pt/pessoas/lanceros/fm_1/FM1-tema2.pdf, acedido em: Novembro/2006
- Lap-Inpeb, L.A.D.P.D.I.N.D.P.E.D.B. (2006) *Diversidade de plasmas*, Disponível em http://www.plasma.inpe.br/LAP_Portal/LAP_Sitio/Texto/Diversidade_de_Plasm as.htm, acedido em: Novembro/2006
- Leite, C.D.C., Júnior, E.A. & Otaduy, M.G. (2004) *Física básica das radiografias convencionais*, Disponível em <http://www.hcnet.usp.br/inrad/departamento/graduacao/aula/Fisica%20basica%20Odas%20radiografias%20convencionais.doc>, acedido em: Janeiro/2007
- Lftp-Uec, L.D.F.E.D.T.D.P.D.U.E.D.C. (2002) *Plasma frio e plasma térmico*, Disponível em <http://www.ifi.unicamp.br/gftp/tochas%20teoria/class.htm>, acedido em: Outubro/2006
- Lowe, H. (1890) British patent, 4452
- Marcus, R.T. (1999) Colorimetry. EM Webster, J.G. (Ed.) *The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook (Electrical Engineering Handbook)*. CRC Press.
- Matoba, Y. (1985) Lectures on mercerization. Osaka, Senshoku Keizai Shinbun.
- Mercer, J. (1850) British patent, 1396
- Navarrete, F.C. (2002) Caracterización estructural de fibras lyocell y su comportamiento frente a procesos de degradación. *Departamento de engenharia química*. Terrassa, Universidade Politécnica da Catalunha.
- Nevell, T.P. & Zeronian, S. (1985) *Cellulose Chemistry and Its Applications*, Chichester, Ellis Horwood Ltd.
- Nishimura, H. & Sarko, A. (1991) Mercerization of cellulose. Crystal and Molecular Structure of Na-Cellulose IV. *Macromolecules*, 24, 771-778.
- Nishiyaman, Y., Kuga, S. & Okano, T. (2000) Mechanism of mercerization revealed by X-ray diffraction. *Journal of Wood Science*, 46, 452-457.
- Oh, S.Y., Yoo, D.I., Shin, Y., Kim, H.C., Kim, H.Y., Chung, Y.S., Park, W.H. & Youk, J.H. (2005) Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate research*, 340, 2376-2391.
- Oikos, C.E.D. (2005) *Relatório OIKOS - relatório para o desenvolvimento, s.f.f.*, Disponível em <http://www.oikos.pt/imprensa/sw/comercio%20sff.pdf>, acedido em: Setembro/2006
- Patricia, I. (2006) *Distribuição de frequência*, Disponível em www.heliorocha.com.br/graduacao/sisinfo/download/PES/DistribuicaoDeFrequencia.pdf -, acedido em: Setembro/2006
- Ribeiro, E.K.D.Q. (1965) *O algodão - novos processos de produção, comércio e indústria*, Porto.
- Rieckmann, T. (2006) *Laboratory: Decomposition of Cellulose (Pyrolysis)*, Disponível em http://www.av.fh-koeln.de/professoren/rieckmann/chemischeprozessstechnik/lab_pyrolysis/pyrolysis.html, acedido em: Dezembro/2006
- Roth, J.R. (1995) *Industrial plasma engineering*, Bristol, Institute of Physics Publishing
- Santos, C.A.D. (2002) *Conceitos elementares de raio-X*, Disponível em <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/raiosx/rxconc.html>, acedido em: Novembro/2006
- Santos, L. (2006) *Índices de Miller - Planos*, Disponível em http://www.demat.ist.utl.pt/educacao/licenciaturas/estrutura/Estrutura%20Cristalina_3.pdf, acedido em: Setembro/2006

- Sarko, A. (2000) Advances in solid states structural studies of celluloses - a brief review. *2nd Annual Partnerships for Environmental Improvement and Economic Development Conference, Wood and Cellulose: Building Blocks for Chemicals, Fuels and Advanced Materials*. Syracuse.
- Segal, L. (1971) *Decrystallized cotton*, Shildon, Merrow Publishing Co. Ltd.
- Shamey, R. & Hussein, T. (2005) Critical Solutions in the Dyeing of Cotton Textile Materials. *Textile progress*, 37, 1-84.
- Silva, P. (2005) *Breve introdução à determinação de estruturas por difracção de raios-X*, Disponível em http://alfa.ist.utl.pt/~qgeral/biomedica/raios_X.html, acedido em: Abril/2006
- Silva, P. (2006) *Redes de Bravais*, Disponível em <http://alfa.ist.utl.pt/~qgeral/biomedica/bravais.html>, acedido em: Agosto/2006
- Snyder, R.L. (1999) *X-ray Characterization of Materials*, Chichester, WILEY-VCH.
- Souto, A.P., Carneiro, N., Knott, J., Kaufmann, R., Severich, B. & Hoecker, H. (1996) Influence du Traitment CORONA sur la cuticule de la fibre textile. *17th IFVTCC Congress*. Vienna.
- Souto, A.P.G.V. (2003) Os processos corona aplicados aos tratamentos de preparação e acabamentos de materiais têxteis. *Departamento de Engenharia Têxtil*. Guimarães, Universidade do Minho.
- Sperling, L.H. (1992) *Introduction to physical polymer science*, Nova Iorque, Wiley-Interscience Publication.
- Taylor, M.A. (1990) *Technology of Textile Properties: an introduction*, Londres, Forbes Publications.
- Verschuren, J. & Kiekens, P. (2001) Plasma technology for textiles: where are we? *IXth International Textile and Apparel Symposium*. Cecme-Izmir.
- Vigo, T.L. (2002) *Textile Processing and Properties: preparation, dyeing, finishing and performance*, Amesterdão, Elsevier.
- Yildirim, I. (2001) Surface free energy characterization of powders. *Mining and Minerals Engineering*. Blacksburg - Virginia, Virginia Tech.
- Zarubica, A.R., Miljkovic, M.N., Purenovic, M.M. & Tomic, V.B. (2005) Colour parameters, whiteness indices and physical features of marking paints for horizontal signalization. *Facta Universitatis*, 3, 205-216.
- Zimmiewska, M., Kozlowski, R., Marszalek, R., Mazur, E., Carneiro, N. & Souto, A.P. (2005) Effect of Corona Treatment on finishing Processes of Linen Fabrics. *Textiles for Sustainable Development, 2005 FAO / ESCORENA International Conference*. Port Elizabeth - Africa do Sul.