



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

JOSÉ GERALDO DE CARVALHO

MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE EM TECIDO DE
POLIETILENO TEREFALATO (PET) PARA
APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA TÊXTIL.

SURFACE MODIFICATIONS OF POLYETHYLENE
TEREFALATE (PET) FABRIC FOR APPLICATIONS IN
THE TEXTILE INDUSTRY.

CAMPINAS
2018

JOSÉ GERALDO DE CARVALHO

MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE EM TECIDO DE
POLIETILENO TEREFALATO (PET) PARA
APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA TÊXTIL.

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

Thesis PhD presented to the Faculty of Chemical Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in area of Chemistry Engeneering.

Orientador: PROF. DR. JOÃO SINÉZIO DE CARVALHO CAMPOS

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno José Geraldo de Carvalho, e orientada pelo Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos.

CAMPINAS
2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7543-500>

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

C253m Carvalho, José Geraldo, 1977-
Modificações de superfície em tecido de polietileno tereftalato (PET) para aplicações na indústria têxtil / José Geraldo de Carvalho. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

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

1. PET (Polietileno tereftalato). 2. Tingimento. 3. Corantes. I. Campos, João Sinézio de Carvalho, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Surface modifications of polyethylene terephthalate (PET) fabric for application in the textile industry

Palavras-chave em inglês:

PET (Polyethylene terephthalate)

Dyeing

Dye

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

João Sinézio de Carvalho Campos [Orientador]

Wagner dos Santos Oliveira

João Batista Giordano

Doralice de Souza Luro Balan

Nelson Maniasso

Data de defesa: 20-02-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por José Geraldo de Carvalho e aprovada em 20 de fevereiro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (Orientador)
DEMBio/FEQ/UNICAMP - Campinas - SP

Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira (Titular)
DEMBio/FEQ/UNICAMP - Campinas - SP

Prof. Dr. João Batista Giordano (Titular)
FATEC Americana – Americana -SP

Prof^ª. Dr^ª. Doralice de Souza Luro Balan (Titular)
FATEC Americana – Americana - SP

Prof. Dr. Nelson Maniasso (Titular)
UNIMEP/Piracicaba – Piracicaba – SP

A ata de defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha mãe Jandira, ao meu pai Antônio (em memória), as minhas irmãs Rogéria e Ronilda, aos meus sobrinhos Gisele e Daniel, e especialmente à minha esposa Suely, pelo constante apoio e incentivo no desenvolvimento desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pela vida, saúde e condições para desenvolvimento desse trabalho.
- Ao Dr. João Sinézio de Carvalho Campos, orientador dessa tese.
- À 3M do Brasil, pela disponibilização dos laboratórios e equipamentos, em especial ao pesquisador Marcos Nery pela prontidão em ajudar com os recursos sob sua responsabilidade.
- Ao departamento Têxtil da Faculdade de Tecnologia de Americana, pela disponibilização dos laboratórios.
- Ao Dr. João Batista Giordano, pela ajuda na realização dos ensaios de tingimento.
- A todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A fibra do polímero polietileno tereftalato (PET), que no segmento têxtil é conhecida pelo nome genérico “poliéster”, é a fibra sintética mais utilizada na indústria têxtil para obtenção de tecidos. Entretanto, o poliéster apresenta baixa absorção de água (hidrofobicidade), o que dificulta os processos de beneficiamento a úmido desses materiais, como é o caso do tingimento que é um processo de beneficiamento cujo objetivo é conferir ao substrato têxtil a cor desejada pelo consumidor. O tratamento corona é uma técnica amplamente utilizada para modificação de superfície de polímeros, que entre outros resultados, promove o aumento da molhabilidade desses materiais. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo analisar as modificações promovidas pelo tratamento corona nas propriedades de hidrofiliidade, força de ruptura, alongamento e no comportamento tintorial do tecido de poliéster. Trataram-se amostras de tecido plano de poliéster com descarga corona, em seguida submeteram-se amostras tratadas e não tratadas a testes de hidrofiliidade, ângulo de contato, alongamento, força de ruptura, microscopia eletrônica de varredura e tingimento pelo processo contínuo com os corantes dispersos *CI Disperse Blue 165*, *CI Disperse Yellow 114* e *CI Disperse Red 362*, nas concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l. Submeteram-se as amostras tingidas a medição de cores em um espectrofotômetro. Observou-se que o tratamento corona, nas condições estudadas nesse trabalho, promove aumento da hidrofiliidade, diminuição da força de ruptura e alongamento, aumento da absorção de corante resultando na redução de cerca de 50% desse produto (corante) no processo de tingimento contínuo.

Palavras chave: corona, PET, poliéster, tingimento, corante disperso.

ABSTRACT

Polyethylene terephthalate (PET) polymer fiber, which in the textile sector is known by the generic name "polyester", is the synthetic fiber most used in the textile industry for obtaining fabrics. However, the polyester has low water absorption (hydrophobicity), which makes it difficult to wet processes of these materials, as is the case of dyeing which is a process of beneficiation whose purpose is to give the textile substrate the color desired by the customer. Corona treatment is a widely used technique for surface modification of polymers, which among other results, promotes the increase of wettability of these materials. In this sense, the present work aims to analyze the modifications promoted by corona treatment in the properties of hydrophilicity, rupture strength, elongation, and dyeing behavior of the polyester fabric. Polyester fabric samples were treated by corona discharge, then fabric samples treated and not treated by corona discharge were subjected to tests of hydrophilicity, contact angle, elongation, breaking strength, scanning electron microscopy and dyeing by the continuous process with the dyes CI Disperse Blue 165, CI Disperse Yellow 114 and CI Disperse Red 362, in concentrations of 5 g/l, 10 g/l and 20 g/l. The dyed samples' colors were measured on a spectrophotometer. It was observed that the corona treatment, under conditions studied in this work, promotes an increase of hydrophilicity, a decrease of breaking strength and elongation, an increase of dye absorption resulting in a reduction of about 50% of this product (dye) in the continuous dyeing process.

Key Words: Corona, PET, polyester, dyeing, disperse dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reações de obtenção de tereftalato de bis-hidroxietila.....	27
Figura 2 - Reação de obtenção do Poli(etileno tereftalato)	28
Figura 3 - Microestrutura da fibra de PET.	29
Figura 4 - Tecido plano (A) e tecido de malha (B).....	32
Figura 5 – Representação da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra de Lã.	35
Figura 6 – Representação da interação de Van der Waals entre fibra de poliéster e corante disperso.....	35
Figura 7 – Interação de hidrogênio entre corante sulfonado e fibra de lã	36
Figura 8 – Interação covalente entre corante contendo grupos reativos e grupos hidroxila presentes na fibra de algodão.....	36
Figura 9 - Representação esquemática do tingimento de fibras de PET.	38
Figura 10 - Fases do tingimento.....	39
Figura 11 – Curva isotérmica de Nerst.....	41
Figura 12 - Espectro Eletromagnético.	43
Figura 13 - Esquema para determinação de observador padrão CIE	46
Figura 14 - Valores triestímulos.....	49
Figura 15 - Espaço de cor CIE L*a*b*	50
Figura 16 - Diferença de cor no espaço CIELAB.....	51

Figura 17 - Sistema de cores CIELCH	52
Figura 18 - Ângulo de contato: Método da gota sésil.	54
Figura 19 - Método da bolha cativa.	55
Figura 20 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.....	57
Figura 21 - Ascensão capilar ($h > 0$) e depressão capilar ($h < 0$).....	58
Figura 22 – Microcapilar.....	60
Figura 23 – Macrocapilar.....	61
Figura 24 - Sistema corona placa rolo.....	64
Figura 25 - Sistema corona ponta-plano.	65
Figura 26 - Formação de radicais (R^*).	66
Figura 27 - Reação entre radicais (R^*) e oxigênio (O_2^*).....	66
Figura 28 – Estrutura química dos corantes CI <i>Disperse Red</i> 362, CI <i>Disperse Yellow</i> 114 e CI <i>Disperse Blue</i> 165.....	71
Figura 29 - Sistema de descarga corona de geometria cilindro-placa plana.....	73
Figura 30 – Micrografias dos lados (A) e (B) do tecido de poliéster.	75
Figura 31 - Equipamento para ensaios de tração (Instron-5582).	76
Figura 32 - Goniômetro Tantey Cam-Micro.....	79
Figura 33 - Aparato para medição de ascensão capilar.	80
Figura 34 - Foulard. Laboratório FATEC – Americana.	82

Figura 35 - Rama - Laboratório FATEC – Americana.	83
Figura 36 - Esquema óptico dos principais componentes de um espectrofotômetro.	85
Figura 37 - Gotas de solução de corante depositadas sobre tecido de poliéster sem tratamento (A) e com tratamento corona (B).	88
Figura 38 – Tempo (t (s)) para absorção completa de gota de solução de corante em função do tempo de tratamento corona.	89
Figura 39 - Tempo (t (s)) para absorção completa de gota de solução de corante em função do tempo de tratamento corona, medido na frente (A) e no verso (B) do tecido	91
Figura 40 - Ângulo de contato em função do tempo de tratamento corona.	92
Figura 41 - Medida de ascensão de solução de corante em tecido de poliéster com tratamento corona (A) e sem tratamento corona (B), nos sentidos da trama e do urdume.	93
Figura 42 - Altura (h) atingida por solução de corante em amostras de tecido de poliéster, no sentido do urdume, com e sem tratamento corona.	94
Figura 43 - Altura (h) atingida por solução de corante em amostras de tecido de poliéster, no sentido da trama, com e sem tratamento corona.	95
Figura 44 - Tempo (t (s)) para absorção completa de gota de solução de corante em função do tempo após aplicação do tratamento corona.	97
Figura 45 – Tempo (t (s)) de absorção completa de gota de solução de corante em função do tempo após aplicação do tratamento corona.	97
Figura 46 - Micrografia MEV do tecido de poliéster sem tratamento corona (1) e com tratamento corona (2).	99

Figura 47 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de fibras de poliéster sem tratamento corona (1) e com tratamento corona (2).....	100
Figura 48 - Amostras de tecido sem tratamento corona (A) e com tratamento corona (B), submetidas a tingimento com corante CI <i>Disperse Blue</i> 165.	105
Figura 49 - Amostras de tecido sem tratamento corona (A) e com tratamento corona (B), submetidas a tingimento com corante CI <i>Disperse Yellow</i> 114.....	105
Figura 50 - Amostras de tecido sem tratamento corona (A) e com tratamento corona (B), submetidas a tingimento com corante CI <i>Disperse Red</i> 362.....	106
Figura 51 - Interação entre fibra de poliéster tratada com descarga corona e corante disperso.....	117
Figura 52 - Coordenadas CIE L*a*b* para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse Blue</i> 165 nas concentrações 5 g/l e 10 g/l.	118
Figura 53 - Coordenadas CIE L*a*b* para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse Blue</i> 165, nas concentrações 10 g/l e 20 g/l.	119
Figura 54 - Coordenadas CIE L*a*b* para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse Yellow</i> 114, nas concentrações 5 g/l e 10 g/l.....	120
Figura 55 - Coordenadas CIE L*a*b* para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse yellow</i> 114, nas concentrações 10 g/l e 20 g/l. ..	121
Figura 56 - Coordenadas CIE L*a*b* para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse Red</i> 362, nas concentrações 5 g/l e 10 g/l.....	122
Figura 57 - Coordenadas CIE L*a*b* para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse Red</i> 362, nas concentrações 10 g/l e 20 g/l.....	122
Figura 58 - Mecanismo de formação de fenol em filme de PET tratado por descarga corona	124

Figura 59 - Mecanismo de formação de grupos carboxílicos	124
Figura 60 - Diagrama da cadeia têxtil.....	126
Figura 61 - Diagrama da cadeia têxtil com tratamento corona.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Corantes e suas aplicações	34
Tabela 2 - Iluminantes mais comuns, codificados pela CIE	44
Tabela 3 - Energia de superfície de alguns polímeros	63
Tabela 4 – Informações sobre os corantes pesquisados.	70
Tabela 5 – Valores das variáveis e resultados do cálculo de tempo de tratamento ..	73
Tabela 6 - Hipóteses para os testes de normalidade e 2-sample t.....	77
Tabela 7 - Receitas de tingimento com corante nas cores azul, amarelo e vermelho, para valores de concentração de 5, 10 e 20 g/l.....	84
Tabela 8 - Percepção humana para diferentes valores de ΔE^*_{ab} de acordo com a norma DIN 6174 (2007).....	87
Tabela 9 - Resultados da força de ruptura e % alongamento nos sentidos da trama e do urdume para tecidos de poliéster com e sem tratamento corona.....	101
Tabela 10 - “Valor p” para testes de normalidade obtidos estatisticamente para amostras de tecido de poliéster dos ensaios de força de ruptura e % de alongamento nos sentidos de trama e urdume, com e sem tratamento corona.....	103
Tabela 11 - “Valor p” para testes de comparação das médias (2 sample t) das amostras de tecido de poliéster dos ensaios de força de ruptura e alongamento nos sentidos de trama e urdume, com e sem tratamento corona.....	103
Tabela 12 - ΔE de amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, não tingidas.....	107

Tabela 13 - ΔE de amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse Blue</i> 165.	107
Tabela 14 - ΔE de amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse Yellow</i> 114.	108
Tabela 15 - ΔE de amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse Red</i> 362.	108
Tabela 16 – Coordenadas e diferença de cor CIE(L*a*b*C*h°)	110
Tabela 17 - Resultados de diferenças de cor CIE(L*a*b*C*h°) entre as amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse Blue</i> 165, nas concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l.	111
Tabela 18 - Resultados de diferença de cor CIE(L*a*b*C*h°) entre as amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse Yellow</i> 114, nas concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l.....	113
Tabela 19 - Resultados de diferença de cor CIE(L*a*b*C*h°) entre as amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI <i>Disperse Red</i> 362, nas concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l.....	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT = Associação Brasileira de Normas técnicas

A = Área

BHET = Bis-2-hidroxietiltereftalato

°C = Grau Celsius

C_b = Corante remanescente no banho

C_f = Corante na fibra

CIE = Comissão internacional de iluminação

CIELAB = Escala colorimétrica da Comissão Internacional de Iluminação

cm = Centímetro

D = Coeficiente de difusão

E = Densidade de energia

E_c = Esgotamento em porcentagem

e_{mac} = Distância entre placas

E_∞ = Esgotamento alcançado no equilíbrio

F = Força

F_t = Força motriz de tingimento

HT = Alta temperatura

K = Constante de equilíbrio de tingimento

kg = Quilograma

kgf = Quilograma força

l = Litro

$L^* a^* b^*$ = Eixos da escala cromática da Comissão Internacional de Iluminação

L_0 = comprimento inicial

L_f = Comprimento no limiar da ruptura

mg = Miligrama

N = Newton

mN = miliNewton

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

nm = Nanômetro

PEAD = Polietileno de alta densidade

PEBD = Polietileno de baixa densidade
PE = Polietileno
PET = Polietileno tereftalato
PES = Poliéster
pH = Potencial de hidrogênio
PP = Polipropileno
R = resistência à penetração das moléculas de corante
 R_{mi} = Raio do microcapilar
 $R(\lambda)$ = Refletância espectral da amostra
 S_0 = Área da Seção transversal
 S_f = Limite de saturação
 $S(\lambda)$ = Distribuição espectral de energia do iluminante
 T = Tensão
 $T_{1/2}$ = Tempo de meia tintura
Tex = massa em grama de 100 m de fio
Tg = Temperatura de transição vítrea
Tm = Temperatura de Fusão
UV = Ultravioleta
V = Volts
Vt = Velocidade de tingimento
XYZ = Coordenadas de cor
 W_a = Trabalho de adesão
 γ_{SL} = Energia interfacial entre as fases sólido e líquido,
 γ_{SV} = Energia interfacial entre as fases sólido e vapor,
 γ_{LV} = Energia interfacial entre as fases líquido e vapor.
 γ_C = Tensão superficial crítica
 μm = Micrometro
 θ = Ângulo de contato
 ΔE^* = Diferença total de cor
 ϵ = Alongamento ou deformação

SUMÁRIO

Dedicatória.....	V
Agradecimentos	VI
Resumo.....	VII
Abstract.....	VIII
Lista de figuras.....	IX
Lista de tabelas	XIV
Lista de abreviaturas e siglas	XVI
Sumário.....	XVIII
1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Considerações iniciais.....	23
1.2 Objetivos.....	24
1.3 Justificativas	24
2 Revisão Bibliográfica.....	25
2.1 Fibras têxteis	25
2.2 Poliéster	25
2.2.1 Características Gerais das Fibras de Poliéster	28
2.3 Tecido Têxtil	31
2.4 Tingimento.....	32
2.4.1 Processos de Tingimento	32

2.4.2 Corantes.....	33
2.4.2.1 Classificação dos corantes.....	34
2.4.2.2 Corantes Dispersos.....	37
2.4.3 Tingimento de Poliéster.....	37
2.4.3.1 Etapas do Tingimento.....	39
2.4.3.2 pH do Banho.....	41
2.4.3.3 Temperatura.....	41
2.5 Colorimetria.....	42
2.5.1 Fonte luminosa e iluminante.....	42
2.5.2 Objeto.....	44
2.5.3 Observador.....	45
2.5.4 Atributos ou qualidades da cor.....	46
2.5.4.1 Tonalidade.....	47
2.5.4.2 Saturação ou Pureza.....	47
2.5.4.3 Luminosidade.....	47
2.5.5 Sistemas de ordenação das cores.....	47
2.5.5.1 Sistemas de Cores CIE.....	48
2.5.5.1.1 Sistema de cores CIE XYZ.....	48
2.5.5.1.2 Sistema de cores CIE 1976 L* a* b* ou CIELAB.....	49
2.5.5.1.3 Sistema de cores CIELCH.....	51

2.6 Propriedades de Superfície	53
2.6.1 Molhabilidade de Superfícies Planas	53
2.6.2 Energia livre e tensão de superfície	56
2.6.3 Capilaridade	58
2.6.4 Espalhamento de líquido em tecido	59
2.6.5 Ascensão capilar em tecido.....	59
2.7 Tratamentos de superfície em polímeros	62
2.7.1 Tratamento Corona	64
2.7.1.1 Aplicação de tratamento corona em substratos têxteis	67
3 Materiais e métodos	69
3.1 Materiais.....	69
3.2 Equipamentos e acessórios	71
3.3 Metodologia.....	72
3.3.1 Tratamento corona	72
3.3.2 Força de Ruptura e Alongamento	75
3.3.2.1 Análise estatística dos dados	77
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
3.3.4 Ângulo de Contato.....	78
3.3.5 Hidrofilidade	79
3.3.6 Capilaridade	80

3.3.7 Tingimento com corante disperso	81
3.3.7.1 Foulard	81
3.3.7.2 Rama.....	82
3.3.7.3 Condições de tingimento	83
3.3.7.4 Lavagem.....	84
3.3.8 Espectrofotometria	85
4 Resultados e discussões.....	88
4.1 Hidrofilidade	88
4.2 Ângulo de Contato.....	92
4.3 Capilaridade	93
4.4 Durabilidade do tratamento	96
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	98
4.6 Força de Ruptura e Alongamento	101
4.6.1 Análise estatística dos resultados da força de ruptura e % de alongamento (apresentados na Tab. 9)	102
4.7 Tingimento.....	104
4.7.1 ΔE Interno	106
4.7.2 Diferença de cor entre amostras tratadas e não tratadas com corona	109
4.7.3 Redução de uso de corante	117
4.8 Mecanismo de modificação de superfície do PET	123

4.9 Diagrama de produção têxtil.....	125
5 Conclusões.....	129
5.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	130
6 Referências bibliográficas	131

1 Introdução

1.1 Considerações iniciais

O tecido têxtil é um material constituído por fios e estes por sua vez são constituídos por fibras que podem ser de origem natural, artificial ou sintética. Dentre as fibras têxteis destaca-se a do polímero poli(tereftalato de etileno) - PET, conhecido na indústria têxtil pelo nome genérico “poliéster”, que representa mais de 50% da demanda de fibras químicas usadas no setor têxtil. Esse uso pode se dar sozinho ou combinado com outras fibras naturais ou sintéticas, e os tecidos fabricados podem ser empregados em diversas aplicações, dentre as quais destacam-se: vestuário, artigos de decoração, uso industrial, etc. No Brasil, das fibras sintéticas produzidas em 2016, aproximadamente 74% foram de PET (ABRAFAS, 2017; BARBOSA, 2004).

Todavia, quando se estabelece uma comparação com as demais fibras, principalmente as naturais, a fibra de PET apresenta desvantagem por ter baixa absorção de água (0,4%), dificultando assim processos de beneficiamento, como por exemplo o tingimento e acabamento final do tecido (HEGDE, 2004).

Sendo o tingimento uma importante etapa do processo de fabricação de tecidos, que tem como objetivo modificar a cor do substrato têxtil, por meio de aplicação de corantes; é necessário considerar a existência de categorias específicas de corantes para cada tipo de fibra. Assim, para tingir substratos têxteis produzidos a partir do polímero PET, usa-se o corante disperso (SALEM, 2010).

O processo de tingimento de tecidos de poliéster (PET), apresenta algumas dificuldades devido às características estruturais desse polímero (apolar), que dificultam a acessibilidade do corante. Para suprir esta dificuldade, o tingimento requer altas temperaturas de operação, bem como grandes concentrações de corante a fim de estabelecer tingimento eficiente (ASSIS, 2012). Diante desse contexto, faz-se necessário buscar alternativas para melhorar as propriedades tintoriais desse material.

O tratamento por descarga corona é amplamente utilizado na modificação de propriedades de superfície de materiais, principalmente dos polímeros, devido a sua facilidade de construção, baixo custo de manutenção e facilidade de operação,

(XU, 2003). As reações entre uma superfície polimérica e uma descarga corona envolve geração de radicais livres. Elétrons, íons, moléculas excitadas, e fótons que estão presentes na descarga, podem reagir com a superfície polimérica para formar radicais (CHAN, 1994).

Embora a modificação superficial de substratos têxteis por descarga corona já tenha sido estudada por vários autores, para fins de aplicação prática há necessidade de se conhecer o impacto dessas modificações nas diversas etapas do processo de produção do tecido.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo analisar as modificações promovidas pelo tratamento corona nas propriedades de hidrofilidade, alongamento, força de ruptura e no comportamento tintorial do tecido de poliéster.

1.3 Justificativas

- Poliéster é a fibra sintética mais utilizada na indústria têxtil;
- É uma das fibras mais abundantes e de menor custo;
- Apresenta grande versatilidade para aplicação na indústria têxtil.
- Caráter hidrofóbico do poliéster dificulta os processos de beneficiamento em geral, entre eles cita-se o tingimento.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Fibras têxteis

As fibras são definidas como materiais, caracterizados por flexibilidade, finura e alta relação entre comprimento e diâmetro (pelo menos 1000:1). Para uso têxtil as fibras precisam possibilitar a formação de fios, ter suficiente resistência à temperatura, tenacidade e alongação (5 a 50%) (SALEM, 2010).

As fibras têxteis podem ser divididas em (SALEM, 2010):

- Naturais – aquelas encontradas na natureza como o algodão, linho, lã e seda.
- Químicas – aquelas obtidas por processos industriais, que são ainda subdivididas em:
 - Artificiais (raion viscose, raion acetato).
 - Sintéticas (Poliéster, Poliamida, Poliacrilato, Elastano).

2.2 Poliéster

As fibras sintéticas são utilizadas nas indústrias para obter diferentes produtos, como por exemplo: vestuário, estofamento para automóveis, fabricação de entretelas, material hospitalar e de limpeza. No Brasil, foram produzidas cerca de 227 mil toneladas dessas fibras em 2016 e nesse mesmo ano registraram-se consumo de cerca de 512 mil toneladas (produção + importação) desses materiais (ABRAFAS, 2017).

Entre as fibras sintéticas para aplicação no segmento têxtil, as de poliéster (PET) são as mais utilizadas. O nome genérico poliéster (PES) é usado para fibra composta de macromoléculas lineares cuja cadeia contém um mínimo de 85% em massa de um diol e do ácido tereftálico (ABRAFAS, 2017; GUILLEN, 2003; KOH, 2011; SCHEIRS, 2003).

O PET foi desenvolvido por dois químicos britânicos Whinfield e Dickson em 1941 e é classificado quimicamente como um polímero termoplástico. Pode ser

apresentado no estado amorfo (transparente), parcialmente cristalino e orientado (translúcido), e altamente cristalino (opaco) (KOH, 2011; SCHEIRS, 2003).

O PET (polietileno tereftalato) é o mais importante membro da família dos poliésteres, e há mais de 40 anos vem sendo utilizado em variados setores de atividades. É usado como fibra na indústria têxtil, embalagens de alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, frascos de bebidas gaseificadas, e como filme em radiografias, fotografias e reprografia. Em geral, este polímero é conhecido como poliéster na indústria têxtil e no segmento de embalagens como PET (ODIAN,1991).

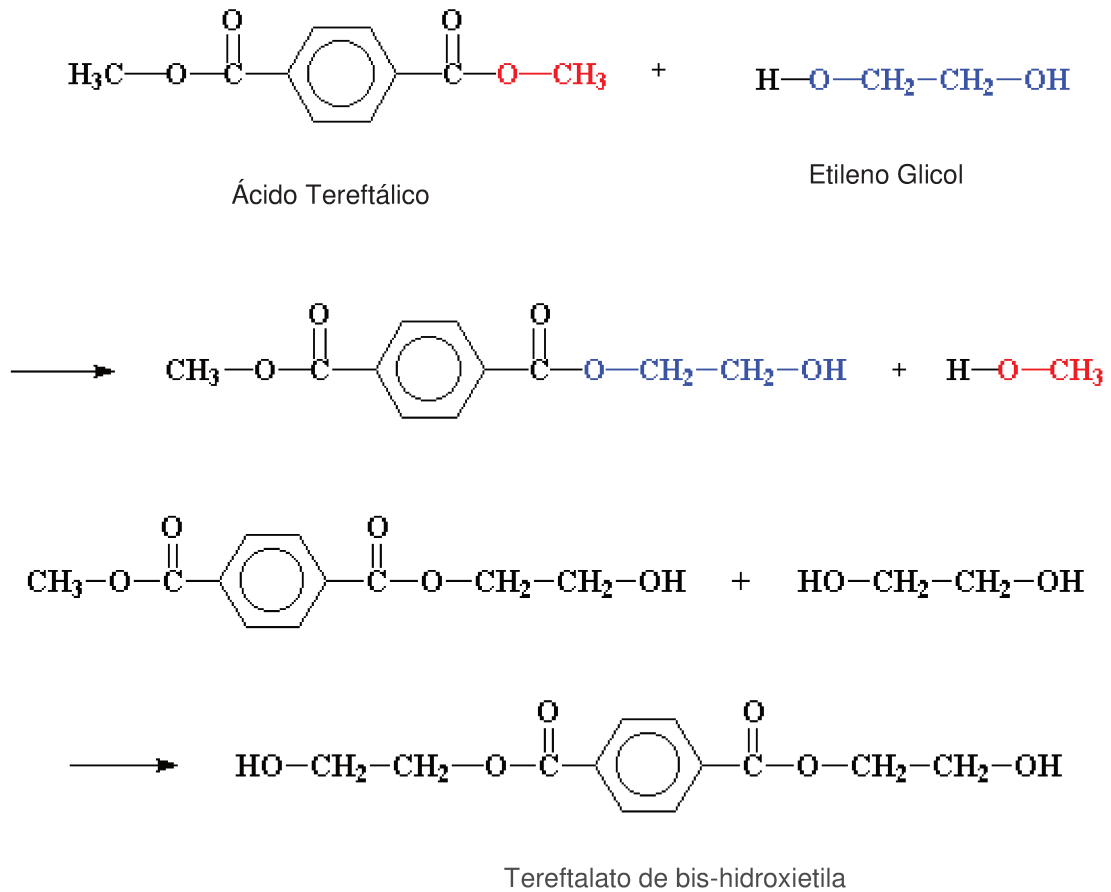
O PET é obtido pela polimerização por condensação do ácido tereftálico (ou tereftalato de dimetila) com etileno glicol em duas etapas (ODIAN,1991):

- 1) Obtenção de tereftalato do bis-2-hidroxietiltereftalato (Tereftalato de bis-hidroxietila)

Esta etapa consiste fundamentalmente na fabricação do bis-2-hidroxietiltereftalato, que é o monômero precursor do PET; mais conhecido pela sigla BHET.

A Figura 1 apresenta as reações de obtenção de tereftalato de bis-hidroxietila.

Figura 1 - Reações de obtenção de tereftalato de bis-hidroxieta.

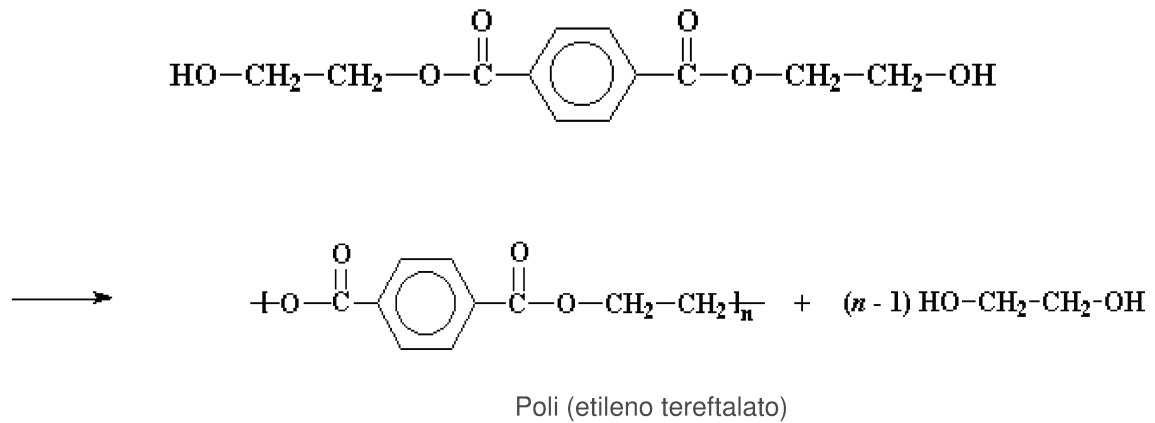


Fonte: Odian (1991)

2) Policondensação

Nessa etapa, ocorre a reação de obtenção do Poli (etileno tereftalato), como ilustra a figura 2.

Figura 2 - Reação de obtenção do Poli(etileno tereftalato)



Fonte: Odian (1991)

O Poli (etileno tereftalato) – PET, é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo (cerca de $2,4 \times 10^{10}$ kg por ano), sendo que a grande produtividade deste polímero está associada à versatilidade das suas aplicações. A produção mundial do PET está subdividida em 67% na obtenção de fibras têxteis, 24% na obtenção de embalagens processadas por injeção-sopro, 5% em filmes biorientados e 4% em polímeros de engenharia. O sucesso deste material deve-se, ainda, à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o baixo custo de produção e venda (KIM, 2006; ROMÃO et al., 2009).

Das fibras sintéticas produzidas em 2016 no Brasil, aproximadamente, 74% foram de poliéster, 16% náilon e 10% elastômeros (ABRAFAS, 2017).

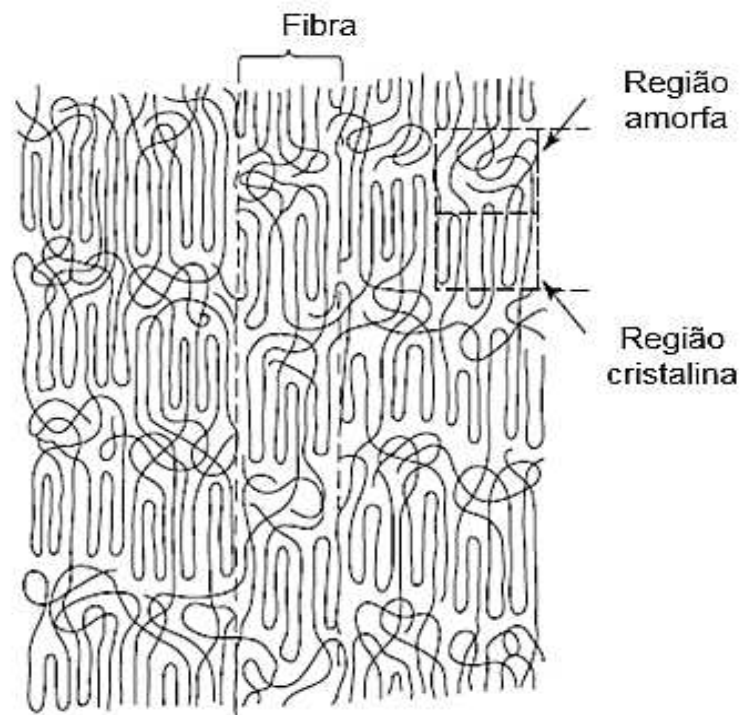
2.2.1 Características Gerais das Fibras de Poliéster

O PET usado na produção de fibras têxteis apresenta grau de polimerização em torno de 100, comprimento de cadeia em torno de 100 nm e massa molecular entre 15000 e 20000 (ARAUJO, 1984; KIM, 2006).

As fibras de poliéster são compostas de regiões cristalinas, e amorfas, conforme representado na figura 3. A massa específica do PET amorfo é $1,33 \text{ g/cm}^3$, mas a orientação e o aumento de cristalinidade fazem com que essa massa varie

entre 1,38 e 1,40 g/cm³. A temperatura de transição vítrea (T_g) está entre 65 e 75°C, e a temperatura de fusão (T_m) entre ~265 e 285 °C, KIM (2006).

Figura 3 - Microestrutura da fibra de PET.



Fonte: Kim (2006)

Propriedades Físicas - As propriedades físicas das fibras de poliéster variam com o método de manufatura e com o massa molecular do polímero. Um aumento no massa molecular causa aumento na resistência à tração e alongação, e no módulo de Young (SALEM, 2010).

A presença de anel benzênico na cadeia polimérica do PET leva à rigidez da cadeia, evitando a deformação das regiões amorfas, o que resulta em ligações intermoleculares secundárias do tipo Van der Waals, dificultando a cristalização desse polímero.

Os grupos moleculares aromático, carboxil e alifático são quase planares na configuração e estão em um arranjo lado a lado. As distâncias entre átomos em moléculas vizinhas, são distâncias características de contato de forças de Van

der Waals que garantem a coesão das cadeias. Já o elevado ponto de fusão do PET (comparado aos poliésteres alifáticos) não é atribuído a forças intermoleculares, mas sim a ligações éster (HEGDE, 2004).

As forças de interação criam empacotamento compacto e inflexível entre as moléculas, apresentando alto módulo de elasticidade, força de ruptura, e resistência à penetração de umidade, corantes e solventes. A limitação na flexibilidade das moléculas é principalmente devido ao grupo etileno (HEGDE, 2004).

Propriedades Químicas – A fibra de poliéster apresenta boa resistência a ácidos fracos, mesmo a temperatura de ebulição, e resistente a ácidos fortes à temperatura ambiente, mas sofre decomposição parcial na presença de ácido sulfúrico concentrado. A hidrólise é altamente dependente da temperatura, sendo que a fibra de PET convencional embebida em água a 70 °C por várias semanas não apresenta uma perda mensurável de resistência mecânica, mas após uma semana em água a 100 °C, a resistência é reduzida em aproximadamente 20% (HEGDE, 2004).

Poliésteres são altamente sensíveis a bases como hidróxido de sódio e metilamina, que serve como catalisador em reações de hidrólise. A metilamina penetra a estrutura da fibra de PET, inicialmente através das regiões amorfas, causando a degradação das ligações éster, afetando assim as propriedades físicas do material. Essa suscetibilidade a ataque alcalino é, às vezes, usado para modificar a estética da fibra durante processos de beneficiamento. A estrutura porosa, produzida na superfície da fibra por essa técnica, contribui para melhorar a molhabilidade e conferir ao material melhores propriedades de uso (HEGDE, 2004).

O poliéster apresenta ótima resistência a agentes oxidantes, como os alvejantes têxteis convencionais, e é resistente a solventes e surfactantes de limpeza. Além disso, o PET é insolúvel na maioria dos solventes, exceto por polialogenados, ácido acético e fenóis. Soluções concentradas de ácido benzoico e o-fenilfenol causa efeito de inchaço na fibra (HEGDE, 2004).

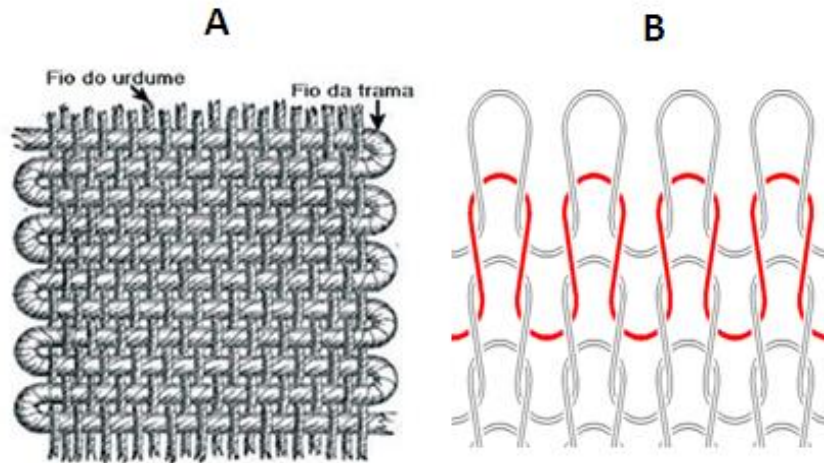
O PET é hidrofóbico e oleofílico, sendo que a natureza hidrofóbica confere à fibra repelência a água e secagem rápida. Mas por causa da natureza oleofílica, a remoção de manchas de óleo é bastante difícil, e sob condições normais, a fibra de poliéster apresenta regain em torno de 0,4%, o que contribui para boas propriedades de isolamento elétrico mesmo em altas temperaturas. As propriedades de tração da fibra molhada são semelhantes da fibra seca. O baixo índice de umidade na fibra pode causar problemas de estática que afetam o processamento do tecido (HEGDE, 2004).

2.3 Tecido Têxtil

O tecido têxtil é um material constituído por fios e estes por sua vez são constituídos por fibras que podem ser de origem natural, artificial ou sintética. Esses materiais são utilizados para diversas aplicações, como por exemplo, confecção de vestuários em geral, roupas de cama, limpeza, uso industrial, etc. Os tipos de tecido mais comuns são: tecido de malha e tecido plano (ARAUJO, 1984; RIBEIRO, 1982).

O tecido de malha é formado pela interpenetração de laçadas ou malhas que se apoiam lateral e verticalmente, proveniente de um ou mais fios. Já o tecido plano é resultante do entrelaçamento de dois conjuntos de fios que se cruzam em ângulo reto. Os fios dispostos no sentido horizontal são chamados de fios de "trama" e os fios dispostos no sentido vertical são chamados de "urdume", conforme se vê na figura 4 (ARAUJO, 1984; RIBEIRO, 1982).

Figura 4 - Tecido plano (A) e tecido de malha (B).



Fonte: Marisanta (2012)

2.4 Tingimento

Tingimento é uma modificação físico-química do substrato, proporcionada por corantes, de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor (MELO, 2009; SALEM, 2010).

2.4.1 Processos de Tingimento

Os processos de tingimento, em geral, ocorrem em meio aquoso, podendo ser classificados em sistemas contínuo e descontínuo (esgotamento).

No processo contínuo o banho de tingimento permanece estático enquanto o substrato (tecido, fio, fibra) passa continuamente por ele, e esse substrato é espremido mecanicamente ("foulardagem"), e nas receitas, a concentração de corante é expressa em g/l. Em seguida o corante é fixado na fibra, por meio de calor seco (ar quente), calor úmido (vapor), ou por repouso prolongado.

Já no processo por esgotamento, o corante é deslocado do banho para a fibra por meio de contato constante entre o banho e o substrato têxtil, mediante movimentação de um deles, ou dos dois (SALEM, 2000).

2.4.2 Corantes

Salem (2010) define corantes como compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, de forma que a cor seja relativamente resistente à luz e a tratamentos úmidos.

Estima-se que haja cerca de 2.000 tipos de corantes disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (ASSIS, 2012; GUARATINI, 2000).

De acordo com Shreve (1980), o fundamento básico dos corantes está na insaturação das suas moléculas, que têm pelo menos uma parte constituída por anéis aromáticos, combinada com uma estrutura quinoide.

Os corantes são solúveis ou dispersáveis no meio de aplicação (geralmente água). No processo de tingimento os corantes adsorvidos se difundem para o interior da fibra, e ocorrem interações físico-químicas entre o corante e a fibra (SALEM, 2000).

Cada tipo de corante se destina a tingir uma ou mais fibras, conforme mostra a tabela 1, e são fatores decisivos para a seleção do corante, as características que se quer atingir, como por exemplo, solidez à luz, à fricção e ao suor (CRQ, 2013).

Tabela 1 - Corantes e suas aplicações (SALEM, 2000).

Corantes	Tipos de Fibras						
	Celulósicas	Lã	Seda	Acetato	Poliamida	Poliéster	Acrílico
Diretos	X	(X)	X		(X)		
Reativos	X	(X)	X		(X)		
Sulfurosos	X						
Azóicos	X						
A Tina	X						
Leuco esteres	X						
Básicos							
Catiônicos							X
Ácidos		X	X		X		
Complexos metálicos		X	X		X		
Cromo		X					
Dispersos				X	(X)	X	(X)

X – Aplicado; (X) – Aplicado com restrição quanto à solidez.

De acordo com Salem (2000), propriedade de solidez pode ser definida como uma menor ou maior capacidade de resistência da cor ao uso (luz, lavagem, água, suor, etc.), ou aos processos posteriores ao tingimento (acabamento, termofixação, vaporização, mercerização, etc.).

2.4.2.1 Classificação dos corantes

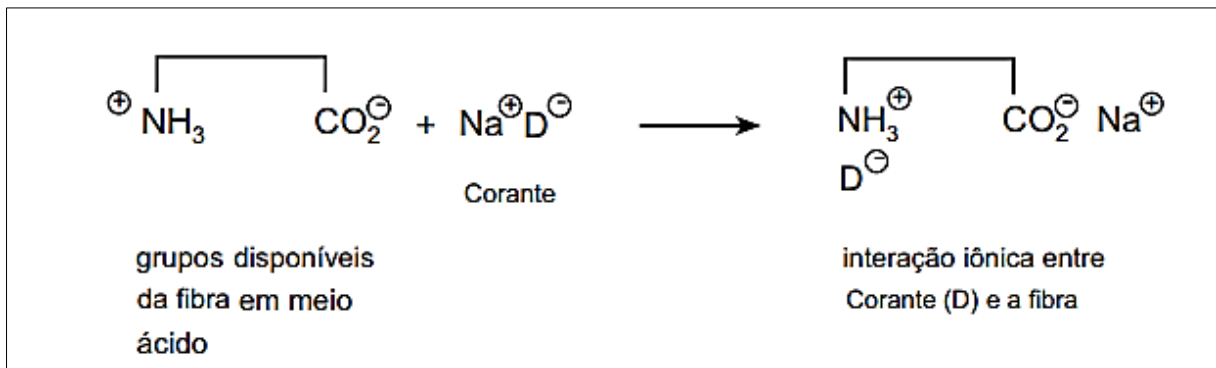
Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (reativos, dispersos, diretos, etc.) (GUARATINI, 2000).

Conforme Guaratini (2000), a fixação da molécula do corante nas fibras, geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.

Interações Iônicas – Acontecem em tingimentos baseados em interações mútuas entre os grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante, conforme ilustra a figura 5. Exemplos característicos deste tipo

de interação são encontrados no tingimento da lã, seda e poliamida (GUARATINI, 2000).

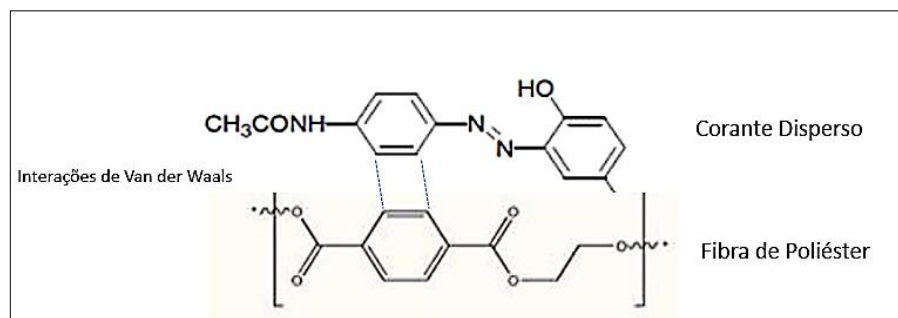
Figura 5 – Representação da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra de Lã.



Fonte: Guaratini (2000).

Interações de Van der Waals – Essas interações ocorrem principalmente entre moléculas apolares. Nos tingimentos, esse tipo de interação é proveniente da aproximação entre orbitais Pi (π) do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” sobre a fibra por um processo de afinidade. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados no tingimento de poliéster com corantes dispersos, como ilustra a figura 6, (GUARATINI,2000).

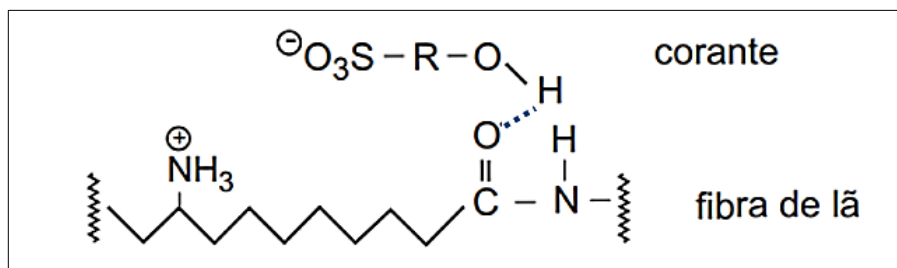
Figura 6 – Representação da interação de Van der Waals entre fibra de poliéster e corante disperso



Fonte: Guaratini (2000).

Interações de Hidrogênio – Ocorrem em tingimento de fibras de lã, seda e sintéticas como o acetato de celulose em que hidrogênios covalentemente ligados ao corante formam ligações secundárias com pares de elétrons livres de átomos presentes na fibra. A figura 7 ilustra interação de hidrogênio entre corante sulfonado e fibra de lã (GUARATINI, 2000).

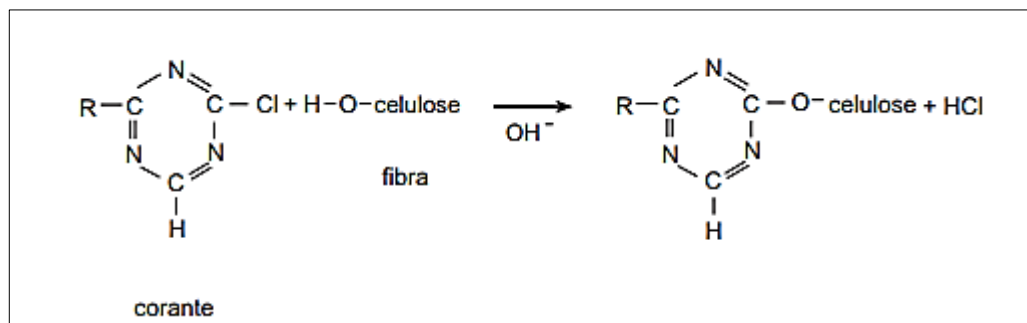
Figura 7 – Interação de hidrogênio entre corante sulfonado e fibra de lã



Fonte: Guaratini (2000).

Interações Covalentes - São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo e a fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tingimentos de fibra de algodão com corante reativo, como exemplifica a figura 8 (GUARATINI, 2000).

Figura 8 – Interação covalente entre corante contendo grupos reativos e grupos hidroxila presentes na fibra de algodão.



Fonte: Guaratini (2000).

2.4.2.2 Corantes Dispersos

Os corantes dispersos são compostos químicos, geralmente, não iônicos, pouco solúveis em água (KOH, 2011).

Esses corantes podem ser usados para tingir fibras sintéticas hidrofóbicas, como acrílico, nylon, poliéster e poliuretano, sendo que a fibra de poliéster é a mais importante para o tingimento com corantes dispersos (SALEM, 2000).

Os corantes dispersos são aplicados em dispersões aquosas sendo que o tamanho das partículas em dispersão é da ordem de 0,5 a 1 μm . Possuem baixa solubilidade em água (1 - 10 mg/l a 50 °C), (KOH, 2011; SALEM, 2000)

2.4.3 Tingimento de Poliéster

Em termos práticos, apenas os corantes dispersos são adequados para o tingimento de fibras de PET. Por serem hidrofóbicos, os corantes dispersos podem penetrar nas fibras de poliéster que são igualmente hidrofóbicas. Essa classe de corante apresenta baixa solubilidade em água, por essa razão, agentes dispersantes são adicionados ao banho de tingimento para manter a estabilidade da dispersão, principalmente nos casos de tingimento em altas temperaturas (em torno de 130 °C), (ROUETTE, 2001).

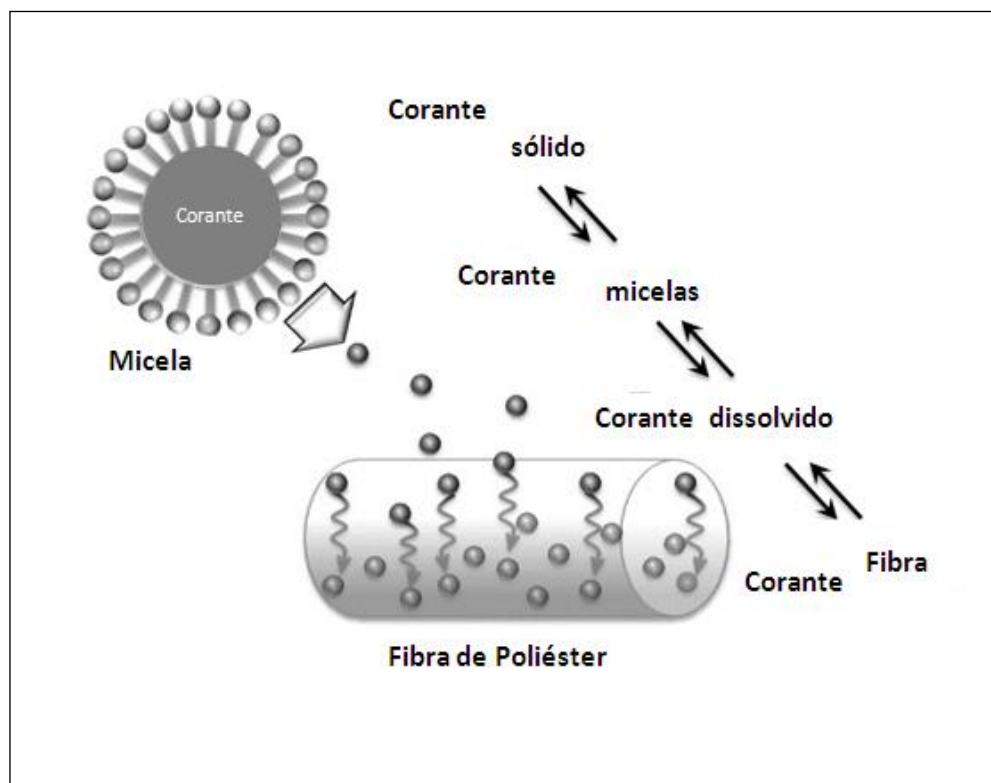
Uma vez que tal composto (dispersante) é adicionado à água, como suas moléculas são constituídas por um grupo polar e uma cadeia hidrocarbônica, associam-se ao corante e à água formando partículas coloidais, denominadas de micelas (KOH, 2011; RABOCKAI, 1979).

As partes hidrofóbicas das moléculas do agente dispersante ficam dentro da micela, podendo assim solubilizar moléculas do corante disperso, conferindo assim uma maior solubilidade aparente ao corante. O corante se transfere das micelas para a fibra, deixando as micelas vazias aptas para solubilizar outras moléculas de corante da partícula sólida. Acreditam-se que em fibras de poliéster tingidas, os corantes dispersos estão presentes principalmente no estado monomolecular (KOH, 2011).

A fim de ilustrar o mecanismo de tingimento, pode-se estabelecer a presença de duas regiões distintas na fibra; região cristalina bastante densa, empacotada e orientada convivendo com regiões amorfas menos densas. A quantidade de regiões cristalinas e amorfas depende das condições de estiramento e cristalização da fibra. Quanto maiores forem as regiões amorfas maior a penetração do corante ao interior da fibra (KIM, 2006).

A figura 9, ilustra o processo de tingimento, onde o corante sólido compactado, forma solução com auxiliares de tingimento que dispersam essa massa. Então ocorre adsorção do corante solubilizado na superfície da fibra e difusão do mesmo para o interior da fibra, através de suas zonas amorfas (KOH, 2011).

Figura 9 - Representação esquemática do tingimento de fibras de PET.

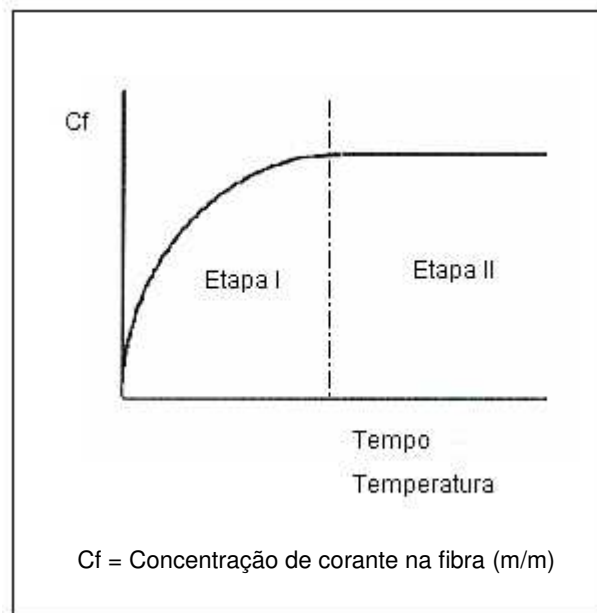


Fonte: Koh (2011)

2.4.3.1 Etapas do Tingimento

O processo de tingimento pode ser dividido em duas etapas, conforme ilustrado na figura 10.

Figura 10 - Fases do tingimento.



Fonte: Salem (2010)

Etapa I – De acordo com Salem (2010), nesta etapa ocorrem os seguintes eventos:

- Transferências do corante do banho para fibra
- Adsorção do corante na superfície da fibra.
- Difusão do corante da superfície para o interior da fibra.

A difusão do corante na fibra é governada pela lei de FICK, conforme equação 1.

$$\frac{dS}{dt} = -D \cdot A \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

Onde:

ds/dt = velocidade de difusão (mg/m².s);

dc/dx = gradiente de concentração;

D = (uma constante) é o coeficiente de difusão (m²/s);

A = Área (m²).

A lei de Fick é uma afirmação de que a velocidade de difusão ds/dt é proporcional ao gradiente concentração dc/dx .

Etapa II – Após a etapa I, o tingimento entra em equilíbrio com o corante remanescente no banho, o que constitui a etapa II. Nessa etapa é que se dá a fixação do corante na fibra (SALEM, 2010).

A quantidade de corante adsorvido pelo tecido de poliéster, no equilíbrio, pode ser estimada por meio da equação 2.

$$C_f = \frac{(C_o - C_b)v}{w} \quad (2)$$

Onde:

C_f - quantidade de corante adsorvido no tecido no equilíbrio (mg/g);

C_o – Concentração inicial de corante no banho (mg/l);

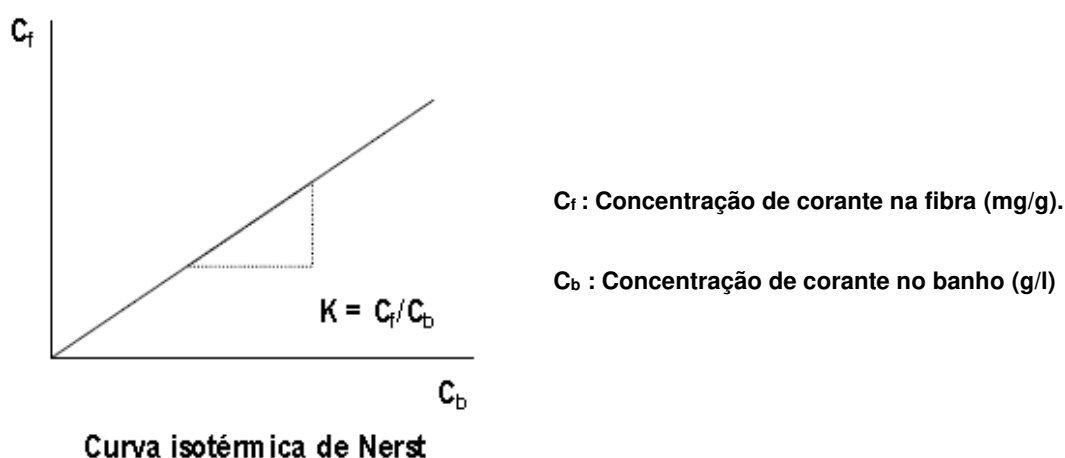
C_b – Concentração de corante no banho no equilíbrio (mg/l);

v - volume do banho de tingimento (l);

w – massa do tecido (g);

De acordo com Salem (2010), no estado de equilíbrio, a relação entre corante na fibra e corante no banho de tingimento, pode ser expresso graficamente pela isotérmica de adsorção de Nernst (Fig. 11).

Figura 11 – Curva isotérmica de Nerst



Fonte: Salem (2000)

2.4.3.2 pH do Banho

Segundo Koh (2011) apud Nunn (1979), o tingimento comercial de fibras de poliéster com corante disperso, geralmente é realizado com pH entre 5,5 e 6,5. Condições muito alcalinas ou ácidas, como pH maior que 9,0 ou menor que 4,0, induz a hidrólise da fibra, bem como a decomposição de corantes dispersos do tipo azo. No caso de tingimentos em temperaturas acima de 100 °C, essa degradação da fibra de poliéster e do corante é acelerada.

2.4.3.3 Temperatura

Salem (2000) afirma que, com o aumento da temperatura a velocidade do tingimento também aumenta. Em temperaturas inferiores a 70 °C, as cadeias poliméricas encontram-se com pouca mobilidade, à medida que se aumenta a temperatura, aumenta-se a vibração dos átomos, aumentando a mobilidade de

segmentos poliméricos nas regiões amorfas, abrindo cavidades suficientemente grandes, através das quais o corante se difunde. Esse comportamento está de acordo com Canevarolo (2006), que afirma que em temperaturas abaixo de T_g , o volume livre de um polímero permanece aproximadamente constante, mas com o aumento da temperatura acima de T_g , o volume livre do polímero aumenta.

2.5 Colorimetria

Para que as cores sejam visualizadas, é necessária a presença de três componentes simultaneamente, são eles: Objeto, observador e fonte luminosa, (KLEIN, 2010).

Quando há a presença desses três componentes, pode-se visualizar perfeitamente a imagem, e caso haja qualquer alteração em um desses componentes, resultará em mudança na imagem final (YOSHIDA et al., 2009).

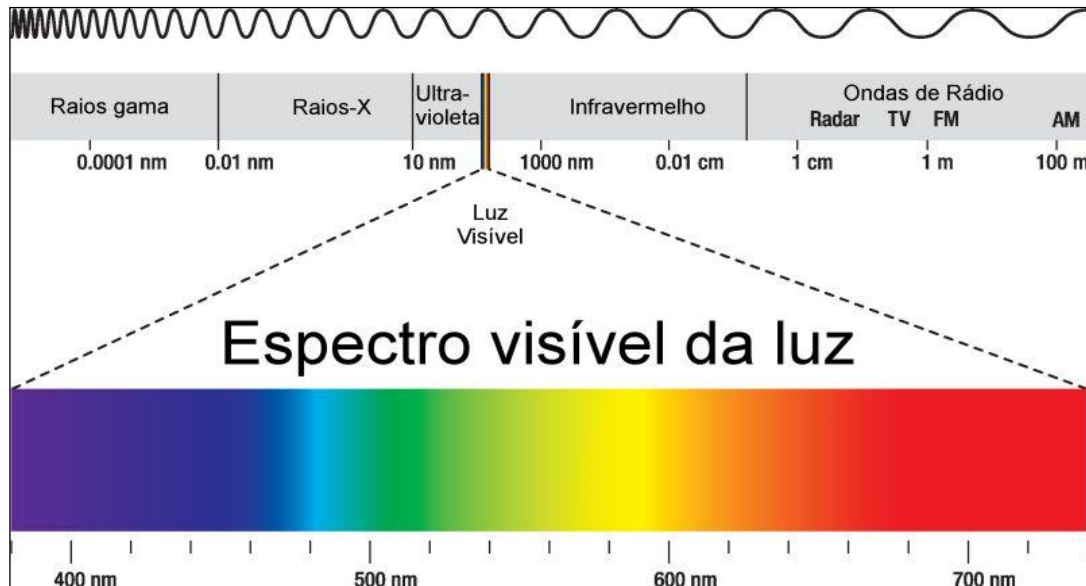
A cor de um objeto é determinada sob diversas circunstâncias, como as características da fonte de luz sob a qual o objeto é observado e a forma pela qual as ondas de luz que incidem sobre o objeto estão sendo absorvidas, transmitidas ou refletidas. Depende também da sensibilidade do observador em captar os estímulos promovidos pela interação entre a luz e o objeto (YOSHIDA et al., 2009).

2.5.1 Fonte luminosa e iluminante

A luz visível corresponde a uma estreita faixa de energia do espectro eletromagnético (YOSHIDA et al., 2009).

Todo o espectro eletromagnético pode ser expresso através de seus comprimentos de ondas, conforme representado na figura 12. A energia com comprimento de onda entre 400 e 700 nm, pode estimular os cones e bastonetes que são os receptores que permitem os seres humanos conseguirem enxergar, sendo que os cones são responsáveis pela visão em cores e os bastonetes pela visão em preto e branco. Portanto essa é a faixa (400 a 700 nm) de luz visível aos olhos humanos (KLEIN, 2010; WERNER e SPILLMANN, 2014; YOSHIDA et al., 2009)

Figura 12 - Espectro Eletromagnético.



Fonte: Infoescola (2014)

Fonte luminosa é todo corpo que emite luz, e os vários comprimentos de onda presentes em uma fonte luminosa, podem ser medidos pelo espectrofotômetro (YOSHIDA et al., 2009).

Existem vários tipos de fontes luminosas que são, normalmente, encontradas no dia-a-dia, como por exemplo, o sol, lâmpadas incandescentes e tubos fluorescentes. Vale ressaltar que, uma fonte luminosa é um objeto físico capaz de emitir luz, enquanto que um iluminante é um conjunto de números padrões que podem ou não representar exatamente uma fonte de luz física. Todas as luzes podem ser decompostas e sua radiação pode ser medida a cada comprimento de onda, resultando em uma curva de distribuição espectral da fonte luminosa dentro do espectro visível (KUEHNI, 1997; YOSHIDA et al., 2009).

A organização internacional CIE (sigla das palavras francesas *Commission Internationale L'Eclairage*) padronizou várias "amostras" de luz e publicou como resultado uma tabela, contendo os valores correspondentes às curvas de distribuição espectral referentes aos iluminantes padronizados, sendo que o mais comuns estão descritos na tabela 2, e entre eles o D65 é o mais utilizado (YOSHIDA et al., 2009).

Tabela 2 - Iluminantes mais comuns, codificados pela CIE (YOSHIDA et al., 2009).

ILUMINANTE	DESCRIÇÃO	TEMPERATURA DE COR (K)
A	Representa a fonte de luz incandescente ou a de tungstênio.	2856K
F2	Representa o espectro da maioria das lâmpadas fluorescentes brancas e frias, que podem ser encontradas em escritórios.	4100K
D65	É a mais comumente utilizada e conhecida como "o iluminante do dia".	6504K
C	Representa a média da luz diurna do hemisfério norte.	6774K
TL84	Representa lâmpadas fluorescentes de pequena faixa de espectro, pode ser encontrada em escritórios ou em lojas na Europa. É comum a sua utilização para verificar a existência de metameria.	4100K

2.5.2 Objeto

Quando a radiação de uma fonte luminosa atinge um objeto, a luz é modificada basicamente devido a dois fatores: os atributos geométricos e os atributos cromáticos do objeto. Os atributos geométricos estão relacionados com a constituição do objeto, ou seja, dependem do material, do brilho, da transparência e da rugosidade do objeto. Essas características definem se o objeto é opaco, translúcido ou transparente (YOSHIDA et al., 2009).

Os atributos cromáticos estão relacionados com pigmentos e corantes, que, seletivamente, absorvem alguns comprimentos de onda, enquanto refletem ou transmitem outros. Se olharmos para um objeto qualquer e enxergarmos a cor amarela, podemos concluir que, de todos os comprimentos de onda de uma luz branca incidente sobre o objeto, somente o comprimento de onda da luz amarela está sendo refletida enquanto que os demais estão sendo absorvidos. Então a cor de um corpo depende da radiação eletromagnética (luz) que nele incide e de suas propriedades de refletir, transmitir, absorver ou emitir essa radiação (KLEIN, 2010; YOSHIDA et al. 2009).

A luz refletida ou transmitida por um objeto pode ser quantificada por meio de instrumentos, tais como os densitômetros de luz, calorímetro e espectrofotômetro (YOSHIDA et al., 2009).

2.5.3 Observador

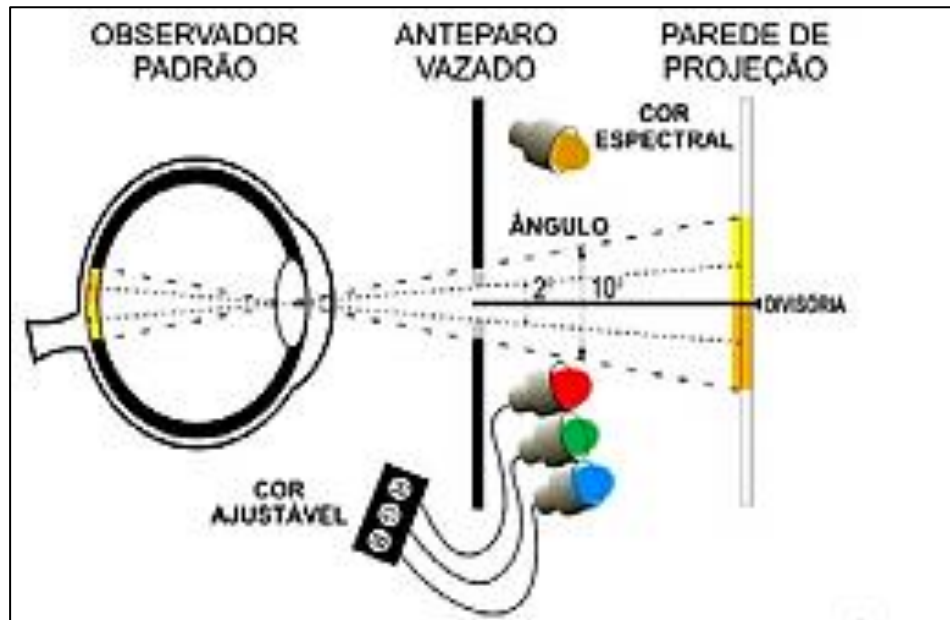
Como a percepção da cor depende da sensibilidade visual do observador, tornou-se necessário padronizar este elemento, e a CIE possui duas especificações para o observador padrão, a primeira desenvolvida em 1931 e, outra em 1964. Em ambas, o observador padrão foi definido a partir de pesquisas com grupos de indivíduos com visão normal (X-RITE, 2007).

A diferença significativa entre os observadores padrão de 1931 e 1964 é a área do campo de visão. Para o observador de 1931 utilizou-se um ângulo de 2° (dois graus) de campo de visão, nos testes. Mas posteriormente esse observador foi considerado inadequado porque o seu campo de visão é suficiente para atingir a visão periférica do observador (YOSHIDA et al., 2009).

Na especificação de 1964 o campo de visão do observador é de 10° (dez graus), possibilitando que uma área maior da retina do olho humano seja alcançada promovendo melhor acuidade visual (YOSHIDA et al., 2009).

A experimentação para definição do observador padrão foi realizada com o observador visualizando duas cores, separadas horizontalmente. Conforme se vê na figura 13, na metade superior a cor era produzida por uma fonte de luz conhecida e na outra metade horizontal a cor era “criada” pelo ajuste de potência de três fontes cores primárias aditivas sobrepostas. Os ajustes eram feitos até que não houvesse diferença visual entre as cores em cada lado (YOSHIDA et al., 2009).

Figura 13 - Esquema para determinação de observador padrão CIE



Fonte: Yoshida et al. (2009)

2.5.4 Atributos ou qualidades da cor

A determinação da cor a partir da visualização do ser humano, é subjetiva, sendo assim, se for mostrado um mesmo objeto a diversas pessoas e for pedido para que elas descrevam com palavras uma determinada cor, provavelmente se obterão respostas diferentes de cada uma delas. Então se faz necessária uma linguagem comum para descrever as cores (WERNER, 2014; YOSHIDA et al. 2009).

Cada cor possui sua aparência distinta, baseada em três elementos denominados atributos ou qualidades da cor, e são eles: tonalidade, saturação ou pureza e luminosidade. Ao descrever uma cor usando esses três atributos, pode-se identificá-la com precisão e distingui-la de qualquer outra (KUEHNI, 1997).

2.5.4.1 Tonalidade

Tonalidade é a propriedade da cor que é descrita principalmente por adjetivos como “vermelho”, “verde”, “amarelo”, “azul”. Essa grandeza está associada a um certo comprimento de onda do espectro visível (KUEHNI,1997).

2.5.4.2 Saturação ou Pureza

Saturação ou pureza é a propriedade que caracteriza a quantidade de cor, indicando a proporção em que ela está misturada com o cinza (KUEHNI,1997).

Exprime-se a saturação em valor percentual entre 0% e 100%. O valor 0% indica a inexistência de cor ou aproximação aos cinzas e o valor 100% indica uma cor saturada ou pura (YOSHIDA et al., 2009).

2.5.4.3 Luminosidade

Luminosidade é a propriedade que caracteriza o grau de percepção da claridade da cor pelos seres humanos. A claridade depende, pois, da reflectância (percentagem da luz refletida) da cor (KLEIN, 2010; YOSHIDA et al., 2009).

O termo luminosidade está relacionado com a luz refletida, enquanto que o termo brilho está relacionado com a luz emitida. Esta grandeza é expressa em valor percentual entre 0 e 100%. Nesse sentido a cor pode ser classificada em claras ou escuras (cor clara = alta luminosidade; cor escura = baixa luminosidade) (YOSHIDA et al., 2009).

2.5.5 Sistemas de ordenação das cores

Os sistemas de ordenação de cores, também conhecidos como espaços de cores são modelos matemáticos usados para descrever numericamente cada cor. Os sistemas de ordenação das cores, tem como objetivo organizar as cores de forma lógica. Esses sistemas possibilitam a identificação rápida e precisa das cores.

Existem vários sistemas de ordenação, como por exemplo: RGB, CMYK, HSB, HSL, CIE, CIELAB, dentre outros.

2.5.5.1 Sistemas de Cores CIE

A Comissão internacional de Iluminação (CIE), que é referência mundial em colorimetria, desenvolveu sistemas padronizados de ordenação de cores, especificando o iluminante, o observador e a metodologia usada para calcular valores numéricos para descrever a cor (X-rite, 2007).

Nos sistemas de cor CIE utilizam-se três coordenadas para localizar uma cor em um espaço de cores. Os sistemas de cores CIE são:

- CIE XYZ
- CIE L*a*b* ou CIELAB
- CIE L*C*h° ou CIELCH

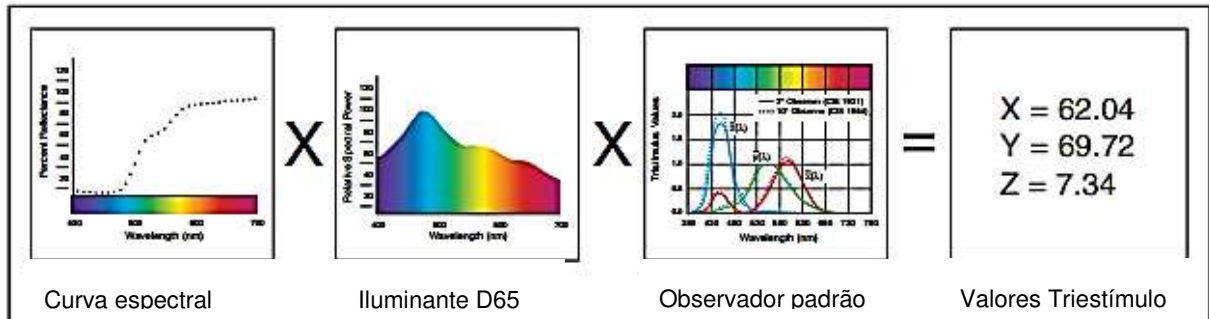
2.5.5.1.1 Sistema de cores CIE XYZ

O sistema de cores CIE XYZ, que foi desenvolvido e adotado pela Comissão internacional de Iluminação CIE em 1931, passou desde então a ser um padrão internacional para medição, designação e acerto de cores. Nesse sistema, adotam-se como cores primárias o vermelho, o verde e o azul (YOSHIDA et al., 2009).

Nesse sistema as letras “X”, “Y” e “Z” representam as cores vermelho, verde e azul respectivamente. E os valores atribuídos a essas cores são denominados valores triestímulo ou tricromáticos (KUEHNI,1997; YOSHIDA et al., 2009).

A figura 14 oferece uma ilustração da forma de obtenção dos valores triestímulos (XYZ).

Figura 14 - Valores triestímulo.



Fonte: X-rite (2007)

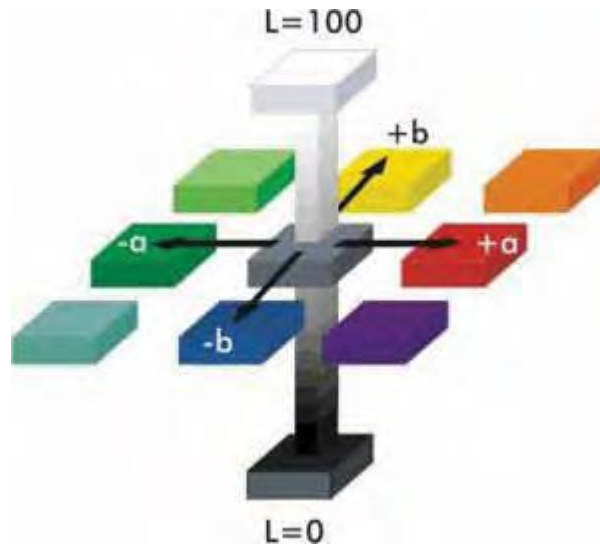
Como dito anteriormente, nossos olhos precisam de três elementos para ver a cor: uma fonte luminosa, um objeto e um observador, e o mesmo princípio é verdadeiro para os instrumentos de medição de cor (X-RITE, 2007).

Os instrumentos de medição de cor “percebem” os comprimentos de onda da luz refletida como valores numéricos, e esses valores são registrados como pontos do espectro visível e são chamados dados espectrais. Os dados espectrais são representados como uma curva espectral, que é a representação, através de um diagrama, da energia espectral refletida por um objeto (X-RITE, 2007).

2.5.5.1.2 Sistema de cores CIE 1976 L* a* b* ou CIELAB

O L*a*b* ou CIELAB é o sistema de cores mais conhecido. Nesse sistema a cor é expressa a partir de três eixos, branco-preto (L*), vermelho-verde (a*) e amarelo-azul (b*), como pode-se observar na figura 15. Esses eixos indicam que a cor é percebida através de reações do olho a sensações de cores opostas (YOSHIDA et al., 2009).

Figura 15 - Espaço de cor CIE L*a*b*.



Fonte: Yoshida et al., (2009)

A Figura 15 permite verificar que o valor de L^* será igual a zero para denotar o preto, enquanto o branco total tem um valor de L^* igual a 100. Os outros componentes cromáticos representam a variação de tonalidade e saturação (ou pureza) da cor. O eixo a^* é medido do vermelho (a^* positivo) ao verde (a^* negativo). O eixo b^* é medido de amarelo (b^* positivo) ao azul (b^* negativo). As coordenadas a^* e b^* se aproximam do zero para as cores neutras (branco, cinza, preto) e aumentam em módulo para cores mais saturadas (YOSHIDA et al., 2009).

No espaço CIELAB, a diferença de cor entre dois estímulos, no caso entre o do padrão e da amostra, pode ser quantificada pela distância entre as duas posições do espaço CIELAB, como apresentado na figura 16, e definida pelas equações abaixo (MONREVAL, 2007):

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padr\~{a}o} \quad (3)$$

$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padr\~{a}o} \quad (4)$$

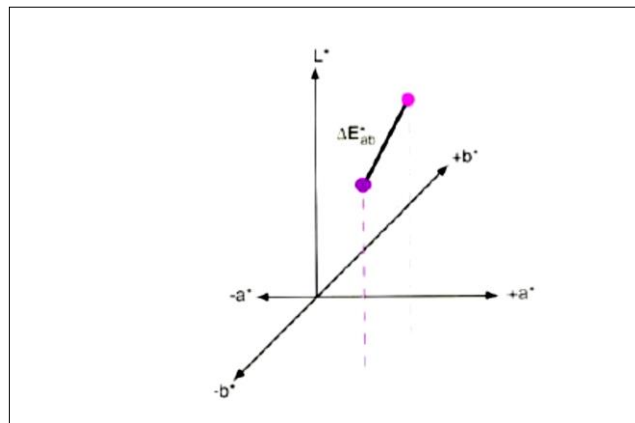
$$\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padr\~{a}o} \quad (5)$$

$$\Delta C_{ab}^* = C_{ab,amostra}^* - C_{ab,padrão}^* \quad (6)$$

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (7)$$

A diferença de cor denominada pela expressão ΔE^* é indicada na figura 16.

Figura 16 - Diferença de cor no espaço CIELAB



Fonte: X-rite (2007)

O valor total da diferença de cor ΔE^* , é um valor único, que leva em conta as diferenças ente o L^* , a^* , b^* da amostra em relação ao padrão. Porém, ele (ΔE^*) não indica qual ou quais parâmetro (s) (L^* , a^* , b^*) estão fora das tolerâncias.

2.5.5.1.3 Sistema de cores CIELCH

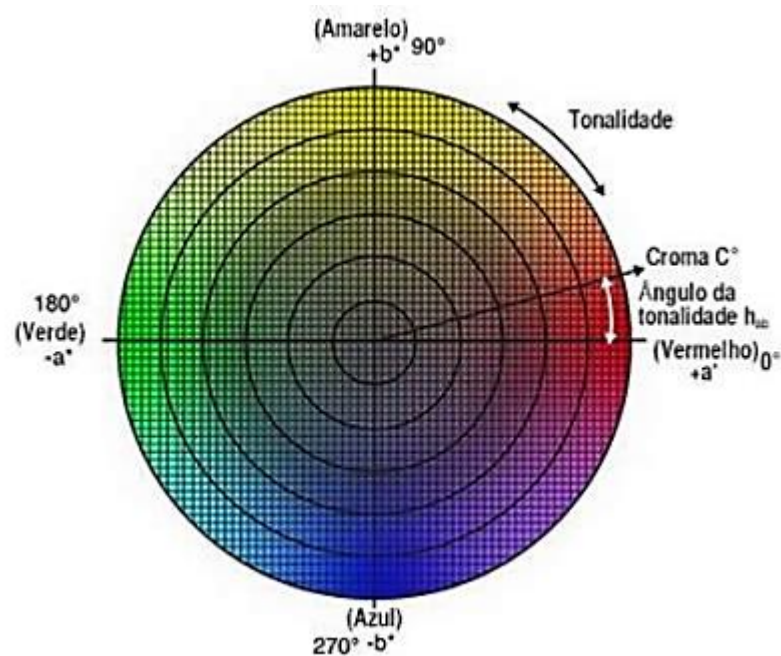
O CIELCH ou CIEL*C*h é outra forma de especificação da cor, dentro do espaço CIELAB, por meio de coordenadas polares ao invés de coordenadas retangulares. Nessa forma de representação da cor, L^* continua representando a luminosidade, cujos valores são plotados no eixo branco-preto, C^* é a saturação (isto é, o quanto a cor está suja ou limpa) e corresponde à distância entre a cor e o centro do espaço colorimétrico, e h é definido como cor ou matiz que é a medida do ângulo

em que a cor se encontra. O ângulo de tonalidade (h) começa no eixo $+a^*$, e se movimenta em sentido anti-horário. É expresso em graus (por exemplo, 0° é vermelho e 90° é amarelo), (YOSHIDA et al., 2009).

As grandezas do espaço CIEL^{*}C^{*}h comunicam as cores como os humanos as percebem: tom (h), saturação (C^{*}) e luminosidade (L^{*}).

A figura 17 apresenta representação gráfica do sistema de cores CIEL^{*}C^{*}h.

Figura 17 - Sistema de cores CIELCH



Fonte: X-rite (2007)

As coordenadas C^{*} e h podem ser calculadas pelas equações a seguir:

$$C^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2} \quad (8)$$

$$h = \text{tang}^{-1} (a^*/b^*) \quad (9)$$

$$\Delta C^* = C^*_{\text{Amostra}} - C^*_{\text{Padrão}} \quad (10)$$

Onde:

a^* e b^* são coordenadas de cromaticidade no espaço de cor $L^* a^* b^*$.

A diferença de tonalidade ΔH^* é calculada pela equação 16.

$$\Delta H_{ab}^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 - (\Delta C_{ab}^*)^2} \quad (11)$$

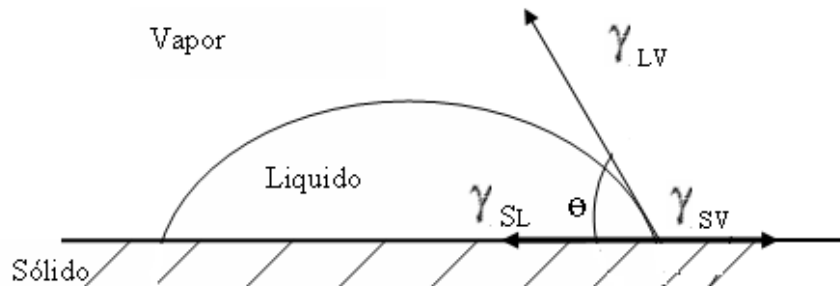
A diferença de tonalidade será positiva se o ângulo de tonalidade h da amostra for maior que a do padrão, e negativo se o ângulo de tonalidade da amostra for menor que o do padrão.

2.6 Propriedades de Superfície

2.6.1 Molhabilidade de Superfícies Planas

Quando uma gota de líquido (L) é colocada sobre uma superfície plana de um sólido (S) exposta ao ar (V), observa-se que o líquido pode se espalhar inteiramente sobre a superfície, ou permanecer, caso não molhe a superfície do sólido, na forma de gota. Se a gota não se espalha, ou se espalha parcialmente, as forças interfaciais estão em equilíbrio e podem ser representadas pela figura 18, e a relação entre as forças é dada pela equação de Young (Eq. 12), (MATHER E WARDMAN, 2015).

Figura 18 - Ângulo de contato: Método da gota séssil.



Fonte: Chan (1994)

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (12)$$

Onde

θ : é o ângulo de contato (graus),

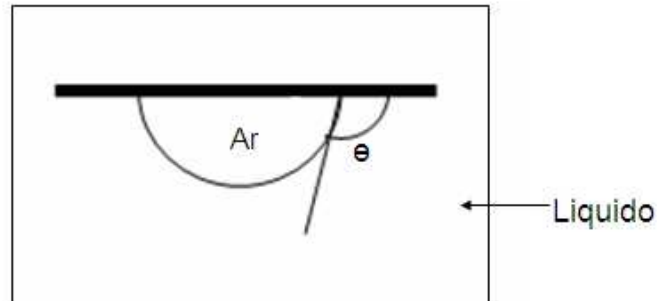
γ_{SL} : energia interfacial entre as fases sólido e líquido (mN/m),

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

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

O ângulo de contato pode ser medido utilizando-se as técnicas da gota séssil como ilustra a figura 18 e da gota cativa, figura 19. Esses são os dois métodos mais comuns de medida direta de ângulo de contato.

Figura 19 - Método da bolha cativa.



Fonte: Carvalho (2011)

Na técnica da gota séssil, a quantificação pode ser feita do seguinte modo: colocando-se uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida podem-se observar dois fenômenos: ou o líquido se espalha inteiramente sobre a superfície, ou permanece na forma de gota estabelecendo um ângulo de contato definido entre a fase líquida e a fase sólida.

Na técnica da bolha cativa, uma amostra sólida é imersa num líquido, tal como água. Então uma bolha de ar ou a gota de um outro líquido, que deve apresentar densidade mais baixa e ser imiscível com o líquido no qual a amostra está imersa, é liberada através de uma micro seringa sob superfície sólida, conforme ilustra a figura 19. A bolha de ar ou a gota de líquido sobe e se deposita na superfície da amostra, formando a interface. O ângulo de contato formado é usualmente medido através de um goniômetro ou uma câmera de vídeo.

De acordo com Chan (1994), o valor do ângulo de contato (θ) pode variar de 0 a 180°. Quando θ for igual a zero, indica que o líquido molha completamente a superfície sólida e espalha-se livremente sobre esta à uma taxa dependente da viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície. Quando o ângulo de contato for maior que zero e menor que 180°, o líquido molha parcialmente a superfície do sólido. No caso onde o ângulo de contato é igual a 180°, o molhamento da superfície é praticamente desprezível, sendo considerado como nulo. Desta forma, a tendência

para um líquido se espalhar ou molhar a superfície de um sólido aumenta quando o ângulo de contato diminui.

Segundo Rabockai (1979), o ângulo de contato é igual a zero quando o trabalho de adesão líquido-sólido iguala, ou supera o trabalho de coesão do líquido, ou seja, o líquido se espalha pela superfície sólida quando as forças de atração sólido-líquido igualam ou superam as forças de atração líquido-líquido.

Como já foi mencionado nesse tópico, considerando que a gota esteja em equilíbrio, a relação entre as forças envolvidas é dada pela equação de Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (12)$$

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (13)$$

O trabalho de adesão, W_a (mN/m), entre o sólido e o líquido pode ser expresso pela equação de Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (14)$$

Efetuada-se a combinação algébrica das equações (13) e (14), obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV}(\cos \theta + 1) \quad (15)$$

Quando $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$ e então:

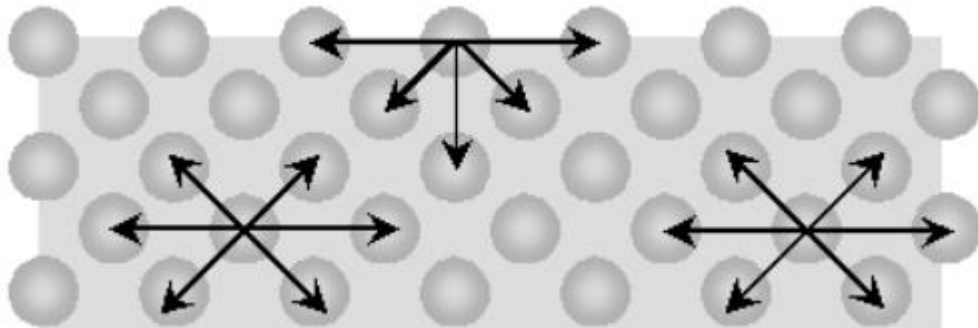
$$W_a = 2\gamma_{LV} \quad (16)$$

2.6.2 Energia livre e tensão de superfície

As moléculas que estão na superfície de um material estão submetidas a condições diferentes daquelas que estão no meio do material. As moléculas presentes no interior do material, estão sob ação de forças de atração intermoleculares em todas as direções, enquanto as moléculas que constituem a superfície são atraídas para seu

interior e para os lados, e não há compensação dessas forças para fora da superfície, conforme ilustra a figura 20. Desse equilíbrio de forças surge uma força tangencial à superfície conhecida como tensão superficial que pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar uma superfície em uma unidade de área, reversivelmente, (CHAN, 1994).

Figura 20 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.



Fonte: Shaw (1992)

As moléculas da superfície tendem a se orientar para o volume, devido sofrerem uma atração simétrica, conseqüentemente, uma forma geométrica com menor área é preferida, por exemplo, gotas esféricas em líquidos. No caso de líquidos, a tensão superficial pode ser definida como uma força atuando paralelamente à superfície por unidade de comprimento. Porém, no caso dos sólidos, as moléculas que atuam na superfície não são equivalentes e a velocidade com que elas podem se arranjar de maneira a se tornarem equivalentes é pequena (CHAN, 1994).

Não há métodos diretos para medição de energia livre ou tensão superficial de sólidos. Entretanto, existem vários métodos indiretos empíricos e semi empíricos baseados na medição de ângulo de contato (CHAN, 1994).

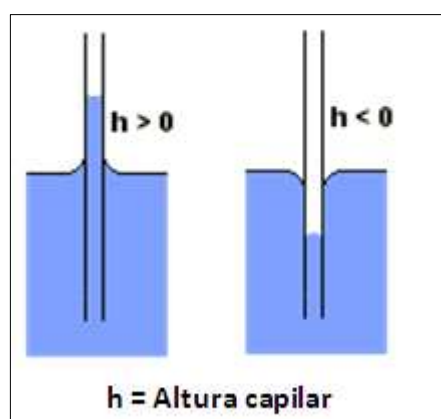
2.6.3 Capilaridade

Capilaridade ou ação capilar é a propriedade física dos fluidos que os permite subir ou descer em tubos extremamente finos. Essa ação pode fazer com que líquidos fluam mesmo contra a força da gravidade. Se um tubo que está em contato com determinado líquido for fino o suficiente, a combinação de tensão superficial e força de adesão, pode fazê-lo subir ou descer por ele. A força de adesão é a atração entre moléculas diferentes, ou seja, a afinidade das moléculas do líquido com as moléculas do tubo sólido. Atua no sentido de o líquido molhar o sólido. A força de coesão é a atração intermolecular entre moléculas semelhantes, ou seja, a afinidade entre as moléculas do líquido. Atua no sentido de manter o líquido em sua forma original (RABOCKAI,1979; SMILE, 2004).

Se a força de adesão for superior à de coesão, o líquido vai interagir favoravelmente com o sólido, molhando-o. Se a superfície sólida for um tubo de raio pequeno, líquido sobe pelo capilar. Se a força de coesão do líquido for maior que a força de adesão, o líquido não molha a superfície do sólido e o líquido desce pelo capilar.

A figura 21 ilustra a ascensão e a depressão capilar em tubos capilares.

Figura 21 - Ascensão capilar ($h > 0$) e depressão capilar ($h < 0$).



Fonte: Rabockai (1979)

Em tecidos, o molhamento por capilaridade se deve aos capilares formados por fibras e fios nos sentidos da trama e do urdume, e esse espalhamento é resultado do molhamento espontâneo desses capilares (AROBINDO, 2014).

2.6.4 Espalhamento de líquido em tecido

O transporte de líquidos em materiais têxteis é relevante para inúmeras aplicações, como roupas para esportes, uniformes industriais, filtração, processos de beneficiamento a úmido, como, tingimento e acabamento final (CHATTERJEE e SINGH, 2014; GASI, 2010).

A sensação de conforto dos tecidos utilizados para vestuário, também está relacionada com a capacidade que o tecido apresenta de realizar transporte de líquidos, sendo que quanto maior seja essa capacidade, maior é a sensação de conforto percebida pelos usuários (CHATTERJEE e SINGH, 2014; GASI, 2010).

O espalhamento é o fluxo espontâneo de um líquido pelos poros do substrato têxtil, dirigido pelas forças de capilaridade (adesão e coesão) e, em geral, acontece quando o líquido flui pela superfície da fibra, mas não é absorvido pela mesma, que é o que acontece com a água em fibras como a de poliéster que apresenta baixa absorção desse líquido (0,4%). O fluxo é influenciado pelas propriedades do líquido, tais como, tensão superficial e viscosidade, bem como pela configuração geométrica da estrutura dos poros, e pelas propriedades de superfície da fibra (ZUH E TAKATERA, 2015). Sendo assim, ao modificar propriedades de superfície da fibra, pode-se modificar o espalhamento de líquido nesse material.

Para que o espalhamento ocorra, é necessário que o tecido esteja completamente ou parcialmente imerso em um líquido, ou esteja em contato com uma quantidade limitada de líquido, como uma gota colocada sobre o tecido (CHATTERJEE e SINGH, 2014; WASHBURN, 1921).

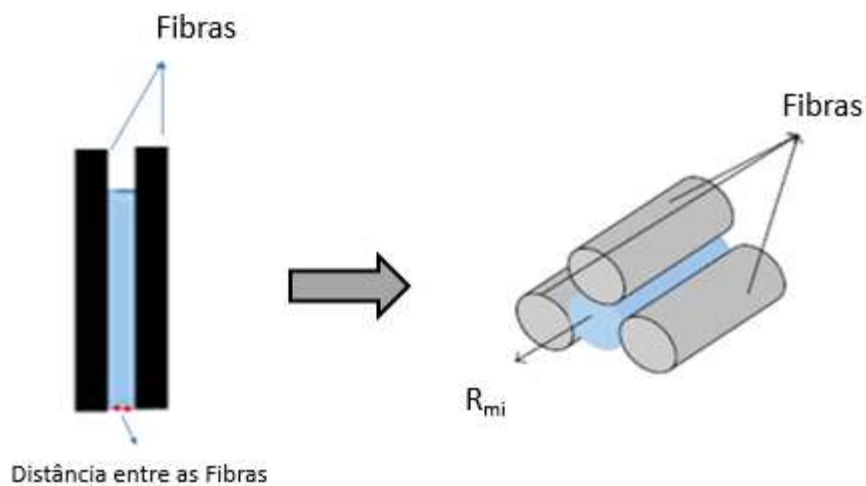
2.6.5 Ascensão capilar em tecido

Os tecidos são materiais porosos, compostos por fios que são paralelos uns aos outros e, os fios por sua vez são compostos por fibras ou filamentos

orientados ao longo do eixo do fio formando capilares. O capilar formado entre os fios é chamado de macrocapilar e aquele formado entre as fibras no fio é chamado de microcapilar (CHATTERJEE e SINGH, 2014).

Microcapilar – De acordo com Chatterjee e Singh (2014) apud Washburn (1921), a ascensão capilar entre fibras (em um fio) pode ser analisada como um fluxo em um tubo capilar de raio R_{mi} como se pode ver na figura 22.

Figura 22 – Microcapilar.



Fonte: Adaptado de Chatterjee e Singh, (2014).

A ascensão capilar de um líquido é dada pela equação de Washburn:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{(R_{mi}/\tau)^2}{8\eta h} \left(\frac{2\gamma_L \cos \theta}{R_{mi}} - \rho g h \right) \quad (17)$$

Onde:

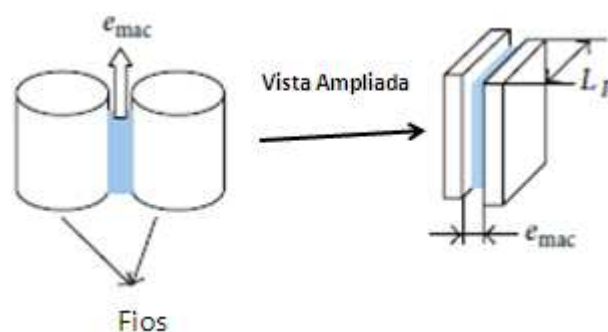
dh/dt é a taxa de variação da altura capilar em relação ao tempo, R_{mi} é o raio do microcapilar (mm), η é a viscosidade do líquido (mN.s/mm²), h é a altura do capilar (mm), γ_L é a tensão superficial do líquido (mN/mm), θ é o ângulo de contato entre o líquido e a fibra (graus), ρ é a massa específica do líquido (g/mm³), g é a aceleração da gravidade (mm/s²), τ tortuosidade;

No equilíbrio, quando a taxa de variação da altura capilar (dh/dt) é zero, a altura capilar nos microporos do tecido é dada pela equação 18.

$$h_{mic-eq} = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{R_{mi} \rho g} \quad (18)$$

Macrocapilar – Em tecidos, denomina-se macrocapilar, aquele formado pela distância entre os fios como se pode observar na figura 23 (CHATTERJEE e SINGH, 2014).

Figura 23 – Macrocapilar.



Fonte: Chatterjee e Singh, (2014).

A taxa de variação da altura do líquido em um macrocapilar é dada pela equação 19.

Onde:

dh/dt é a taxa de variação da altura capilar em relação ao tempo, e_{mac} é a distância capilar (mm), η é a viscosidade do líquido (mN.s/mm²), h é a altura do capilar (mm), γ_L é a tensão superficial (mN/mm), θ é o ângulo de contato entre o líquido e a fibra (graus), ρ é a massa específica do líquido (g/mm³), g é a aceleração da gravidade (mm/s²), τ tortuosidade;

$$\frac{dh}{dt} = \frac{(e_{\text{mac}}/\tau)^2}{12\eta h} \left(\frac{2\gamma_L \cos \theta}{e_{\text{mac}}} - \rho g h \right) \quad (19)$$

Na condição de equilíbrio, dh/dt é zero e a altura capilar é dada pela equação 20.

$$h_{\text{mac-eq}} = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{e_{\text{mac}} \rho g}. \quad (20)$$

2.7 Tratamentos de superfície em polímeros

Os polímeros, em geral, apresentam superfície quimicamente inerte, não porosa e com relativa baixa energia de superfície. As poliolefinas (PP, PEAD, PEBD, etc), por exemplo, são polímeros altamente hidrofóbicos (apolares) e com baixa energia livre superficial (31 e 38 mN/m para PE e PP, respectivamente, Zisman (1964)). A baixa energia livre superficial e a inércia química, são vantajosas para evitar contaminação de superfícies poliméricas, porém, estas propriedades tornam as superfícies destes materiais não receptivas a aderência de outras substâncias.

Um valor de energia livre superficial satisfatório varia em função da aplicação do polímero, dependendo das exigências de adesividade requeridas. Geralmente, a superfície de um polímero deve apresentar energia livre superficial de 10 a 20 mN/m superior à do material com o qual irá interagir. Como exemplo, um polímero com energia superficial de 30 mN/m precisaria ter energia livre superficial mínima de 40 mN/m para impressão, 42 mN/m para laminação e de 45 mN/m para união de adesivos como citado por (GIORDANO, 2007).

Tabela 3 - Energia de superfície de alguns polímeros (ZISMAN,1964).

Polímero	γ_c (mN/m) à 20°C
polihexafluorpropileno	16,2
politetrafluoretileno	18,5
politrifluoetileno	22
poli(fluoreto de vinilideno)	25
poli(fluoreto de vinila)	28
polietileno	31
politrifluorcloroetileno	31
polipropileno	32
poliestireno	33
poli(álcool de vinila)	37
poli(cloreto de vinilideno)	40
poli(cloreto de vinila)	40
poli(tereftalato de etileno)	43

Modificações superficiais têm sido feitas, em produtos manufaturados com polímeros com intuito de: Introduzir grupos funcionais, aumentar a energia superficial, aumentar a molhabilidade, aumentar a inércia química, introduzir ligações cruzadas, remover camadas fracamente ligadas ou contaminantes, modificar a morfologia superficial (rugosidade ou cristalinidade), aumentar a adesão (CHAN,1994).

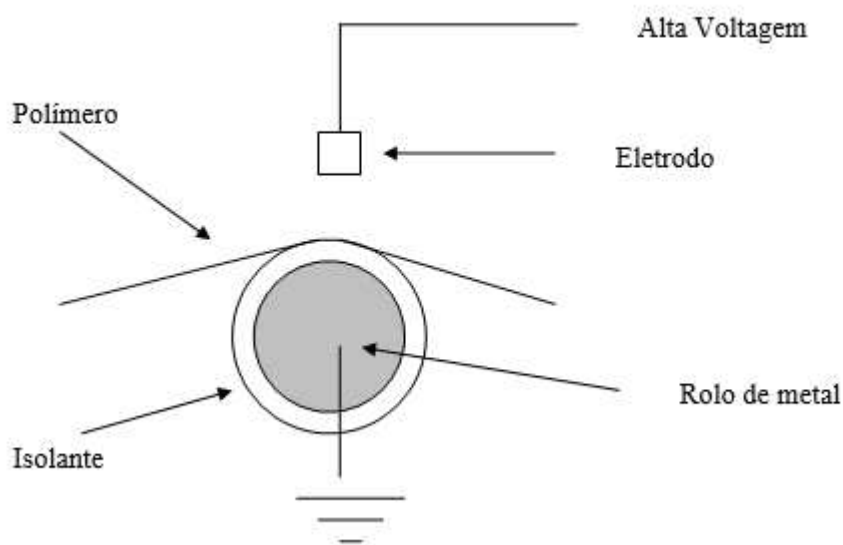
Dentre as diversas técnicas de modificação de superfície pode-se citar o tratamento mecânico, por chama, corona, plasma, fótons, feixes de íons, e tratamento com reagentes químicos.

2.7.1 Tratamento Corona

O tratamento por descarga corona é amplamente utilizado para modificação de propriedades de superfície de materiais, principalmente dos polímeros, devido a sua facilidade de construção, baixo custo de manutenção e facilidade de operação (XU, 2003).

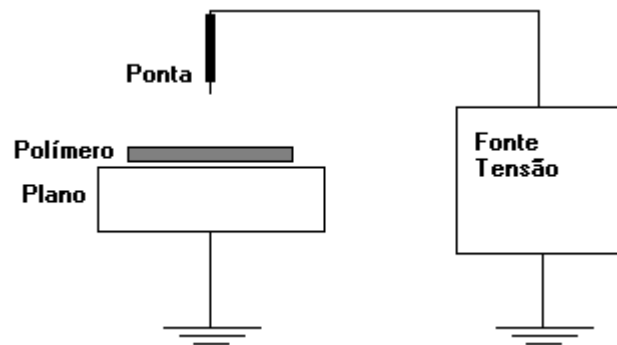
A descarga corona é gerada a partir de uma diferença de potencial elétrico aplicado entre dois eletrodos, que pode ter várias geometrias (ponta-plano, esfera-plano, bastão-plano, placas paralelas, placa-rolo, etc.). As figuras 24 e 25 ilustram sistemas de descarga corona com eletrodos de geometria placa-rolo e ponta-plano respectivamente.

Figura 24 - Sistema corona placa rolo.



Fonte: Chan (1994)

Figura 25 - Sistema corona ponta-plano.



Fonte: Sinézio (1990)

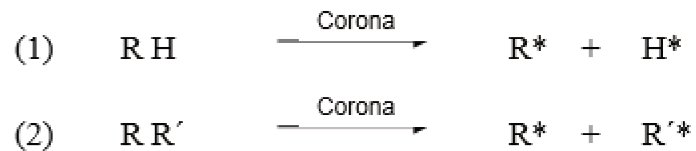
Nas regiões de elevado campo elétrico, a descarga corona aparece como uma luminescência de cor azul clara e os portadores de cargas gerados interagem com as moléculas de gás (ar, N₂, O₂ e outros) originando espécies ativas tais como íons, radicais e moléculas excitadas. Essas espécies ativas são entregues à superfície do material, podendo causar modificações em suas propriedades de superfície, (ANGELO, 2010).

Segundo Chan (1994), os dois parâmetros mais importantes que controlam as propriedades de superfície do material tratado, são o tempo de tratamento e a diferença de potencial (tensão) entre os eletrodos. Outros fatores que influenciam essas propriedades são a distância entre o eletrodo e o substrato, a umidade relativa do ar e a temperatura do ambiente. A natureza do polímero às vezes se torna um fator extremamente importante na determinação de cada um dos parâmetros citados acima. Por exemplo, o tratamento corona tende a aumentar a adesão de filmes de polietileno, no entanto à medida que a densidade dos mesmos aumenta, o tratamento corona tende a diminuir esse efeito (ANGELO, 2010; CHAN, 1994).

As reações entre uma superfície polimérica e a descarga corona envolve geração de radicais livres. Elétrons, íons, moléculas excitadas, e fótons que estão

presentes na descarga, podem reagir com a superfície polimérica para formar radicais, conforme exemplifica a figura 26 (ANGELO, 2010; CHAN,1994).

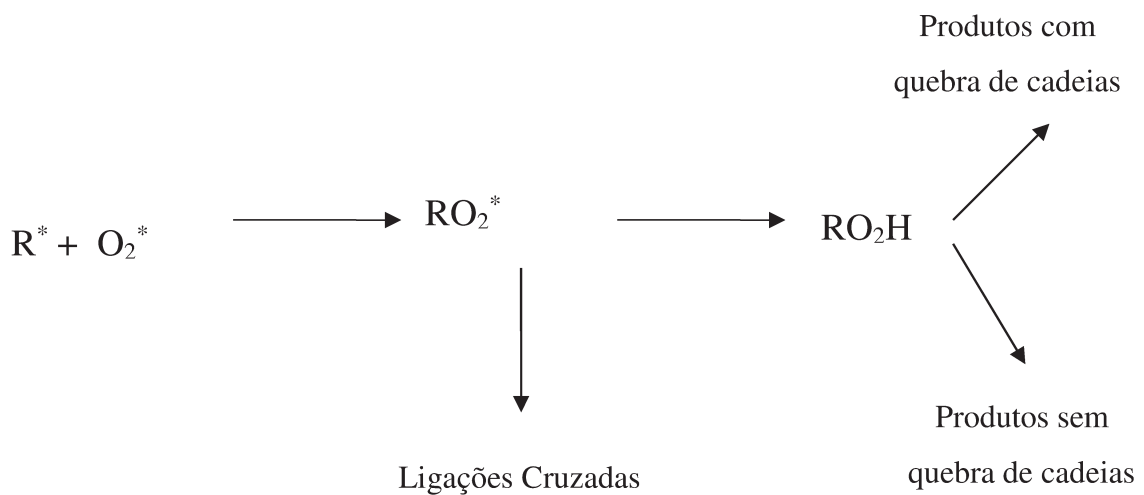
Figura 26 - Formação de radicais (R*).



Fonte: Chan (1994)

Esses radicais reagem rapidamente com o oxigênio da atmosfera podendo formar ligações cruzadas e funcionalizar a superfície polimérica com e sem quebra de cadeias, como ilustra a figura 27.

Figura 27 - Reação entre radicais (R*) e oxigênio (O₂*).



Fonte: Chan (1994)

De acordo com Lopes (2012), a densidade de energia aplicada no tratamento corona (E), expressa em J/cm^2 , pode ser calculada em função da potência, área do eletrodo passivo e tempo de tratamento, através expressão matemática abaixo:

$$E = V \cdot A \cdot \frac{t}{S} \quad (21)$$

Onde:

E : densidade de energia em J/cm^2 ;

V : voltagem medida em volts (V);

A : corrente medida em Ampére (A);

t : tempo medido em segundos (s);

S : área medida em cm^2 .

2.7.1.1 Aplicação de tratamento corona em substratos têxteis

A aplicação do plasma em materiais têxteis foi efetuada pela primeira vez em 1956, por Paul Kassenbeck, no instituto Têxtil da França, fazendo atuar a descarga corona sobre lã e “mohair”. O tratamento de tecidos, fios e fibras têxteis (artificiais e naturais), por plasma tem sido estudado como alternativa para melhorar propriedades de superfícies desses substratos. Esses estudos têm mostrado melhoras na adesão, na molhabilidade, tingibilidade, bem como na redução do índice de encolhimento do material (CARVALHO, 2011; HOCKER, 2002; HOSSAIN, 2006).

Giordano (2007) observou que o tratamento corona promove o aumento da hidrofiliidade em tecidos de algodão engomado e desengomado, além de aumentar a absorção e fixação de corante reativo em tingimento desses materiais.

Lopes (2012) aplicou descarga corona em não tecido de polipropileno e observou aumento de energia de superfície, molhabilidade e rugosidade desse material.

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

3 Materiais e Métodos

Nesse capítulo, apresentam-se os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento desse trabalho.

3.1 Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Tecido plano de poliéster 100 % (sarja 3 X1).
 - Urdume 36 fios/cm 30 tex
 - Trama 24 fios/cm 80 tex
 - 350 g/m²
- Ácido Acético
- Carbonato de sódio
- Detergente
 - Goldlevel E-PES
- Dispersante aniônico:
 - CHT - Dispergator SMS
- Corantes dispersos:

Utilizaram-se os corantes *CI Disperse Blue 165* , *CI Disperse Yellow 114* e *CI Disperse Red 362* , cujas siglas são DB165, DY114 e DR362 respectivamente. A escolha desses corantes para esse trabalho, se dá devido ao fato de pertecerem às classes Azo (DB165, DY114) e Cumarino (DR362), e essas classes representam juntas mais de 50% dos corantes dispersos usados mundialmente para tingimento de poliéster (KOH, 2011).

A tabela 4 apresenta informações sobre os corantes utilizados nesse trabalho.

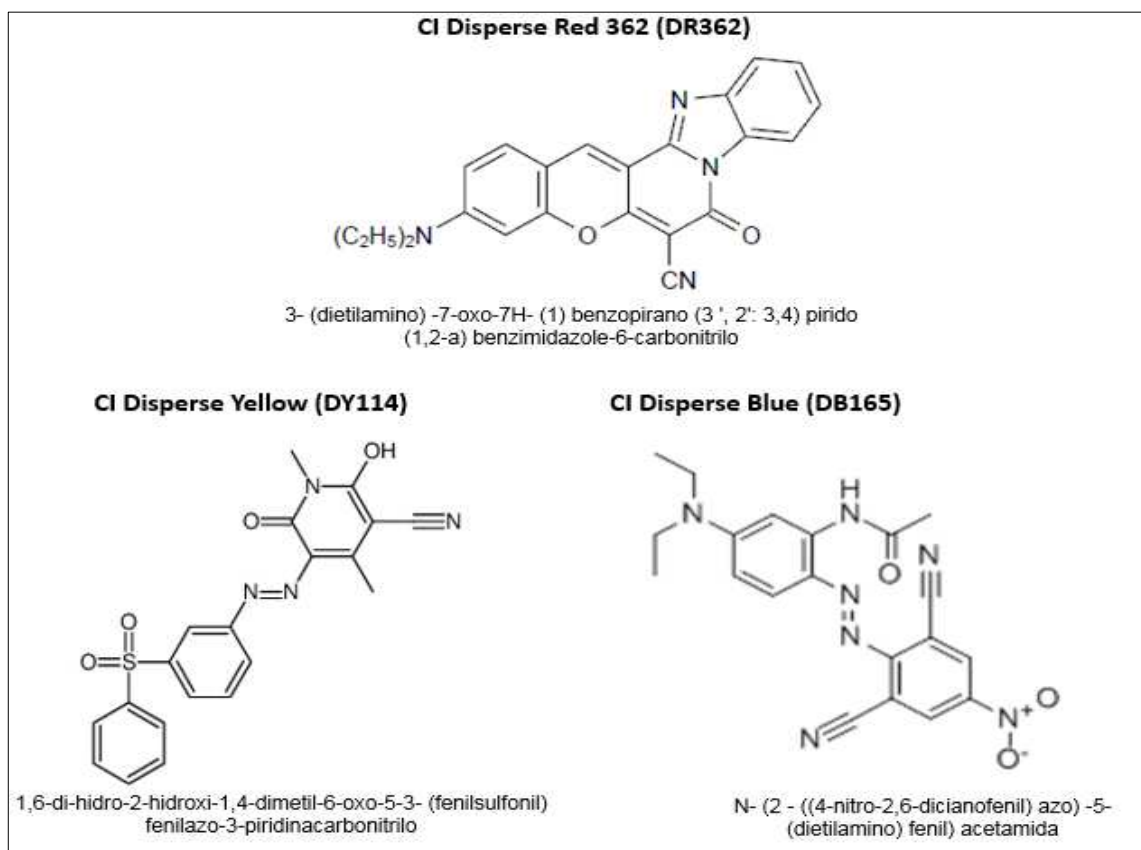
Tabela 4 – Informações sobre os corantes pesquisados (CHEMICALBOOK, 2016, 2017; PUBCHEM, 2012).

Nome (<i>Colour Index</i>)	Número (<i>Colour Index</i>)	Fórmula Molecular	Massa Molecular	Sigla
CI Disperse Blue 165	CI 11077	$C_{20}H_{19}N_7O_3$	405,41	DB165
CI <i>Disperse Yellow</i> 114	CI 128455	$C_{20}H_{16}N_4O_4S$	408,43	DY114
CI <i>Disperse Red</i> 362	CI 565700	$C_{23}H_{18}N_4O_2$	382,42	DR362

Outro fator que foi levando em consideração para a escolha desses corantes, é que as cores azul, amarelo e vermelho, aqui representadas pelos corantes DB165, DY114 e DR362 respectivamente, geralmente são utilizadas como base para se obter cores secundárias como verde, laranja e violeta, a partir de combinação destas (MEDEIROS, 2017).

A figura 28 apresenta as estruturas químicas dos corantes DB165, DY114 e DR362.

Figura 28 – Estrutura química dos corantes CI *Disperse Red 362*, CI *Disperse Yellow 114* e CI *Disperse Blue 165*.



Fonte: Huang e Qian (2007), Imaizumi et. al. (2004), Pubchem (2012).

3.2 Equipamentos e acessórios

Utilizaram-se os seguintes equipamentos e acessórios:

- Sistema de descarga corona (cilindro-plano): comercializado pela empresa Corona do Brasil.
- Espectrofotômetro – Datacolor 110;
- Dinamômetro – Instron-5582;
- Goniômetro Tantey Cam-Micro – Laboratório
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) - FEI Inspect S50;

- Rama – Laboratório FATEC – Americana/SP;
- Foulard – Laboratório FATEC – Americana/SP;
- Balança (sensibilidade 0,001 g);
- Banho Maria;
- Cronômetro digital;
- Outros: vidrarias e acessórios necessários ao desenvolvimento do trabalho.

3.3 Metodologia

A seguir apresentam-se a metodologia utilizada para realização dos ensaios de tratamento corona, força de ruptura, alongamento, microscopia eletrônica de varredura, ângulo de contato, hidrofiliidade, capilaridade, tingimento e medição de cores.

3.3.1 Tratamento corona

Para aplicação do tratamento corona no tecido utilizou-se um sistema do tipo cilindro-plano, comercializado pela empresa Corona do Brasil, modelo MP-20, conforme se vê na figura 29. O equipamento tem dois cilindros de tratamento paralelos, distantes 2,5 cm um do outro, e com distância cilindro/placa plana fixa em 3 mm. Os cilindros se deslocam acima da placa plana à uma velocidade de 9 cm/s e o comprimento de alcance do tratamento proporcionado por cada cilindro é 1,5 cm, totalizando 3 cm (para dois cilindros).

Calcularam-se os tempos de tratamento à partir do número de passagens dos cilindros sobre as amostras de acordo com a equação 22.

$$t_t = 2 \frac{d_c}{v_c} n_p \quad (22)$$

Onde:

t_t – Tempo de tratamento (s)

d_c – Alcance linear do tratamento por cilindro (cm)

v_c – Velocidade de deslocamento dos cilindros (cm/s)

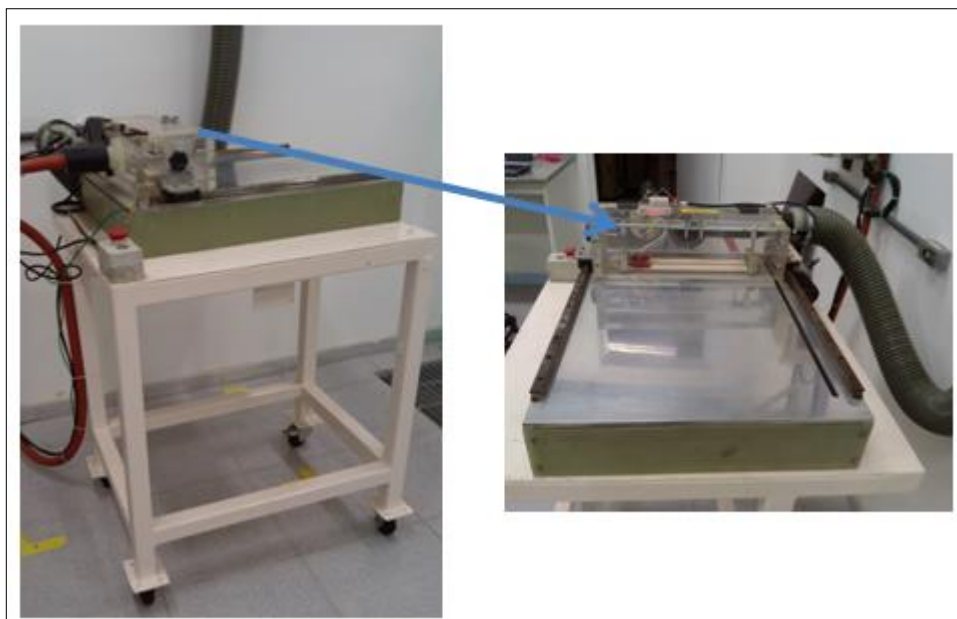
n_p – Número de vezes que os cilindros passam sobre as amostras.

A tabela 5 apresenta os tempos de tratamento (t_t) e os valores de d_c , v_c e n_p utilizados no cálculo.

Tabela 5 – Valores das variáveis e resultados do cálculo de tempo de tratamento

d_c (cm)	v_c (cm/s)	n_p	t_t (s)
1,5	9	1	0,3
1,5	9	2	0,7
1,5	9	4	1,3
1,5	9	6	2,0

Figura 29 - Sistema de descarga corona de geometria cilindro-placa plana.



Trataram-se amostras de tecido de poliéster com descarga corona nas seguintes condições:

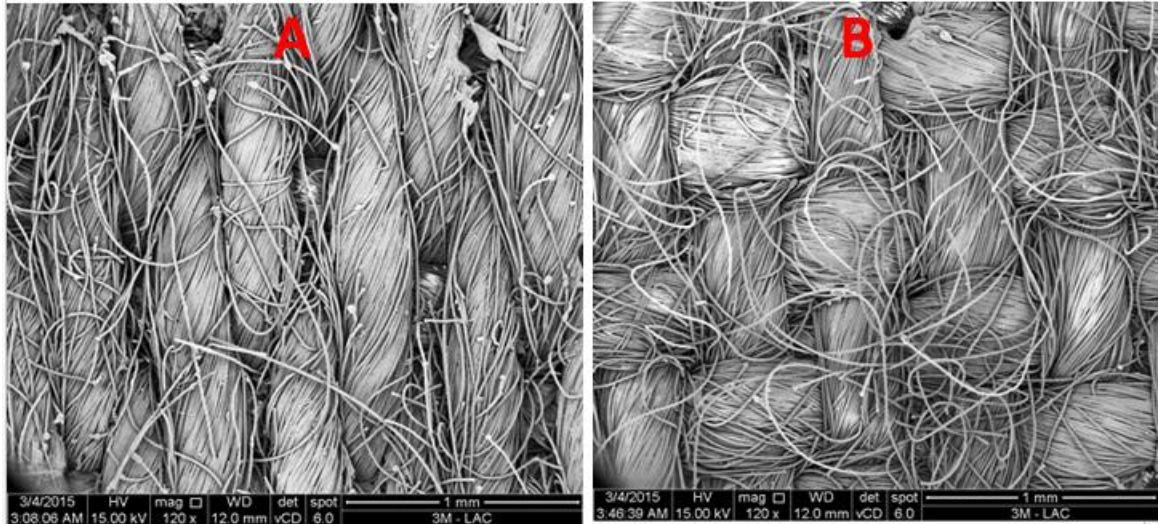
- Temperatura: 25 +/- 2 °C;
- Umidade relativa do ar: 55% a 70%;
- Pressão atmosférica de 1011 ±10 kPa;
- Distância entre os eletrodos: 3 mm;
- Potencial aplicado entre os eletrodos: 10 kV.

O efeito do tratamento corona em polímeros, diminui à medida que a umidade relativa do ar aumenta. Isso ocorre devido à diminuição da mobilidade dos íons presentes na descarga corona, como resultado da combinação desses íons, com as moléculas de água, que se tornam abundantes quando a umidade relativa do ar aumenta (MASKELL (1970)).

Com o objetivo de definir tempo satisfatório para o tratamento, efetuaram-se ensaios com amostras de tecido de poliéster para tempos entre 0,3 e 2s e em seguida mediu-se a hidrofiliabilidade das amostras tratadas. Com base nestes ensaios definiu-se como padrão o tempo de 2 s para o tratamento corona das amostras.

As amostras de tecido submetidas ao tratamento corona, foram posicionadas no equipamento de forma que o lado (A) do tecido ficou exposto a descarga oriunda dos cilindros, enquanto o lado (B) ficou apoiada na placa plana (PP). A figura 30 apresenta imagens dos lados (A) e (B) do tecido utilizado nesse trabalho.

Figura 30 – Micrografias dos lados (A) e (B) do tecido de poliéster.



3.3.2 Força de Ruptura e Alongamento

Recortaram-se mostras de tecido PET ao longo das orientações de trama e urdume, segundo a norma NBR 11912, para os ensaios de resistência à tração, com objetivo de quantificar o máximo de alongamento e a respectiva força para ruptura das amostras com e sem tratamento corona.

A figura 31 apresenta imagem ilustrativa do dinamômetro utilizado para realização dos ensaios de força de ruptura e alongamento.

Figura 31 - Equipamento para ensaios de tração (Instron-5582).



Fonte: Carvalho e Sinézio (2015).

A norma NBR 11912 referente a ensaios de tração (força de ruptura e alongamento) sugere a seguinte metodologia:

1. Cortar as amostras nas dimensões de 300 mm x 60 mm, no sentido do urdume e trama, de modo que o lado de maior dimensão esteja paralelo aos fios que estão sendo ensaiados. O número mínimo de corpos-de-prova é de cinco em cada sentido.
2. Desfiar os dois lados dos corpos de prova no sentido da dimensão maior até obter uma largura de 50 mm.
3. Regular a distância entre garras para 200 mm e velocidade de afastamento das garras para 300 mm/min.
4. Fixar nas garras um corpo-de-prova centralizado.
5. Ensaiar corpos-de-prova anotando os valores da carga e alongamento.

3.3.2.1 Análise estatística dos dados

Submeteram-se os dados dos ensaios de tração ao software Minitab 16, nas modalidades de análises de normalidade e “2 sample-t”, para avaliar a distribuição das medidas e comparar suas médias. Adotou-se um Intervalo de confiança com 95%, ou seja, admitiu-se um desvio de 5% (α).

Os testes incluem duas hipóteses: a hipótese nula (caracterizada por H_0) e a hipótese alternativa (caracterizada por H_1), conforme mostra a tabela 6. A hipótese nula é a proposição inicial e, em geral, é definida por pesquisas prévias ou pelo senso comum. A hipótese alternativa é aquela que se acredita que possa ser verdadeira.

Tabela 6 - Hipóteses para os testes de normalidade e 2-sample t.

Teste	Hipótese nula (H_0)	Hipótese alternativa (H_1)
Teste de Normalidade	Os resultados seguem uma distribuição normal	Os resultados não seguem uma distribuição normal
“2 Sample-t”	As médias dos resultados são estatisticamente iguais	As médias dos resultados não são estatisticamente iguais

O processo de tomada de decisão em um teste de hipóteses pode ser baseado no valor de probabilidade (valor-p) do teste. Se o valor-p é menor ou igual a um determinado nível de significância (nesse trabalho $\alpha = 5\%$), a hipótese nula é rejeitada e a hipótese alternativa é apoiada; mas se o valor-p é maior que α , a hipótese nula não pode ser rejeitada e a hipótese alternativa não tem apoio (MINITAB, 2015).

A distribuição normal conhecida também como distribuição gaussiana, é uma distribuição contínua que é referenciada pela média e pelo desvio padrão dos dados analisados. Para um conjunto de dados que apresenta distribuição normal, a imensa maioria dos valores estão entre a média (m) menos três vezes o desvio padrão (dp) e a média mais três vezes o desvio padrão, ($m \pm 3dp$).

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Analisaram-se a superfície das amostras antes e após o tratamento corona por intermédio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com equipamento comercializado pela empresa FEI, modelo Inspect S50, pertencente ao laboratório da 3M do Brasil em Sumaré/SP, utilizando-se dos detectores ETD e vCD para contrastes de topografia e composição, respectivamente; com energia fixada em 15 keV.

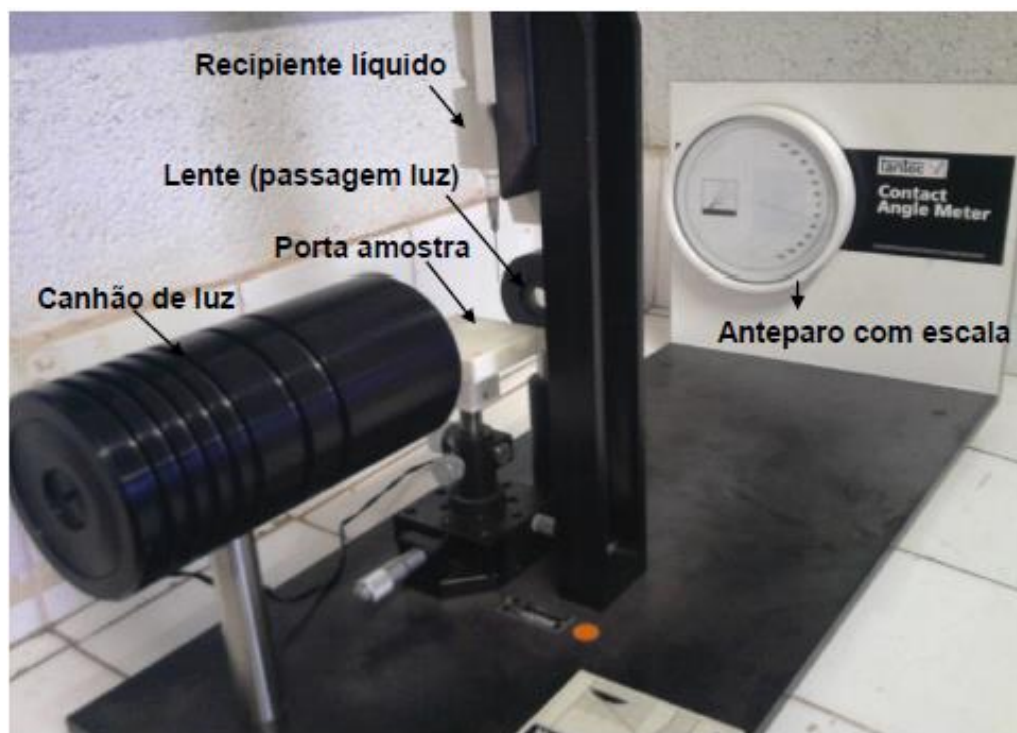
3.3.4 Ângulo de Contato

Realizaram-se medições de ângulo de contato em amostras de tecido de poliéster (20mm x 50mm), sem tratamento e tratadas com descarga corona nos tempos de 0,3s, 0,7 s, 1,3s e 2 s, em quintuplicarlas, depositando-se uma gota de água deionizada na superfície das amostras de tecido.

De acordo com Awaja et al. (2009) e Lopes (2012), medidas do ângulo de contato (θ) através de uma gota de água deionizada depositada na superfície de um material é uma técnica que pode ser usada para caracterizar a propriedade hidrofílica (molhabilidade) e energia livre de superfície da amostra investigada.

Realizaram-se as medições no equipamento Goniométrico Tantei Cam-Micro (Fig. 32) pertencente ao laboratório de Física de Polímeros (FisPol) do Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos (DEMBio) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP, sob coordenação do Prof. João Sinézio de Carvalho Campos. Utilizou-se uma gota de água deionizada, com volume de 4 μ l, depositada na superfície da amostra com uma micropipeta. A leitura do valor de θ realizada 15 segundos, após a deposição da gota, para estabelecer o equilíbrio das forças envolvidas.

Figura 32 - Goniômetro Tantey Cam-Micro.



Fonte: Lopes (2012).

3.3.5 Hidrofilidade

Mediu-se a hidrofilidade das amostras de tecido através da análise de absorção completa de gota de solução de corante (5 g/l de *CI Disperse Blue 165*) depositada na superfície do tecido, de acordo com a norma NBR 13000 - Determinação da Hidrofilidade do Tecido, cuja metodologia é a seguinte:

1. Montar o tecido em um bastidor de bordado.
2. Ajustar a bureta contendo a solução de corante, de modo a liberar uma gota de solução a $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.
3. Segurar a superfície do tecido esticada, 40 mm abaixo da ponta da bureta.
4. Acionar o cronômetro exatamente no momento em que a gota tocar o tecido.

5. Parar o cronômetro quando a solução de corante sobre o tecido for completamente absorvida.

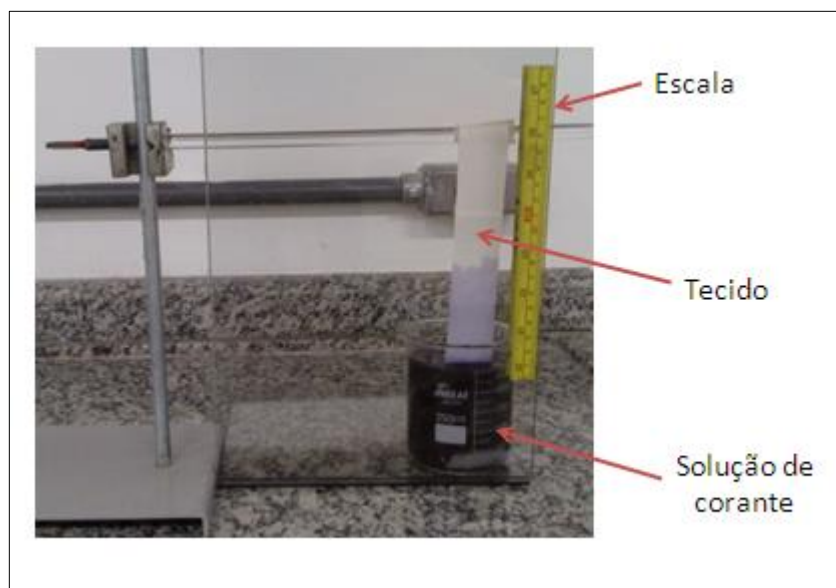
3.3.6 Capilaridade

O ensaio de capilaridade é baseado na norma JIS L1004 e consiste em colocar a amostra de tecido na posição vertical e mergulhar uma das extremidades numa solução de corante, como mostra a figura 33, e observar a altura da coluna de líquido absorvido (altura capilar) dentro de um determinado tempo.

Utilizaram-se o seguinte critério: No primeiro minuto da amostra mergulhada na solução anotaram-se a altura capilar a cada 30 s e depois em intervalos de 60s, para um tempo total de 900s.

Para os ensaios de ascensão capilar, cerca de 20 mm do comprimento total (300 mm) das amostras de tecido de poliéster, com ou sem tratamento corona, são mergulhadas na solução contendo corante e para que elas fiquem bem estiradas, prende-se uma massa de 2,5 g em sua extremidade mergulhada.

Figura 33 - Aparato para medição de ascensão capilar.



3.3.7 Tingimento com corante disperso

Submeteram-se amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, ao processo de tingimento contínuo com corantes CI *Disperse Blue* 165, CI *Disperse Yellow* 114 e CI *Disperse Red* 362, com concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l. Para o tingimento utilizou-se um Foulard e em seguida submeteram-se as amostras ao processo de fixação em uma rama.

3.3.7.1 Foulard

O foulard é um equipamento utilizado nos processos contínuos de beneficiamento têxtil. É constituído basicamente de dois cilindros sobrepostos e um motor que faz os cilindros rotacionarem em sentidos opostos (vide figura 34). A distância entre estes cilindros pode ser previamente ajustada para que adequada pressão seja exercida sobre o tecido que por entre eles passa, no sentido de remover parte do líquido absorvido no banho de tingimento.

A quantidade de líquido absorvida pelo tecido (Eq. 23) pode ser calculada pela relação dos valores da massa úmida (massa adquirida após passar pelo Foulard) e da massa seca (massa antes de passar pelo Foulard). Esta quantidade de líquido absorvida pode ser expressa em porcentagem (%) e comumente denominada de pick up, Giordano (2007). O pick up pode ser calculado utilizando-se a equação:

$$pick\ up = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (23)$$

onde:

m_u – massa do tecido úmido (após passagem pelo foulard) (g);

m_s – massa seca (massa inicial do tecido) (g).

Figura 34 - Foulard. Laboratório FATEC – Americana.



Fonte: Giordano (2007).

Utilizou-se o Foulard para impregnação do tingimento, nas mesmas condições utilizadas por Giordano (2007) e Carvalho (2011), conforme descrito abaixo:

- Velocidade: 6 m/min.
- Pressão entre os cilindros: 4 bar;
- Temperatura do banho: 25 °C +- 2 °C;

3.3.7.2 Rama

A figura 35 apresenta imagem ilustrativa da rama, que é um equipamento geralmente utilizado para secagem, termofixação e fixação de corantes em materiais têxteis. Composto por suporte de fixação, câmara com aquecimento, controle de

temperatura e dispositivo que introduz automaticamente a amostra à câmara aquecida.

Figura 35 - Rama. Laboratório FATEC – Americana.



Fonte: Carvalho, (2011).

Neste trabalho utilizou-se dos seguintes valores na Rama:

- Temperatura: 190 °C
- Tempo de processo: 90 s

3.3.7.3 Condições de tingimento

Nos ensaios de tingimento utilizou-se de três corantes (*CI Disperse Blue 165*, *CI Disperse Yellow 114* e *CI Disperse Red 362*), conforme descrito no tópico 3.1. Utilizou-se três concentrações desses corantes, sendo 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l, fixando-se as concentrações do dispersante sintético (CHT - Dispergator SMS) em 2g/l e para o ácido acético 99% (v/v) em 2 ml/l. Ressalta-se que essas concentrações de corantes foram escolhidas por serem amplamente utilizados na indústria têxtil para tingimento de tecidos de poliéster.

Para melhor visualização das receitas de tingimento utilizadas, veja tabela

7.

Tabela 7 - Receitas de tingimento com os corantes, CI *Disperse Blue* 165, CI *disperse Yellow* 114, CI *Disperse Red* 362 para valores de concentração de 5, 10 e 20 g/l.

CI <i>Disperse Blue</i> 165 5 g/l		CI <i>Disperse Blue</i> 165 10 g/l		CI <i>Disperse Blue</i> 165 20 g/l	
Componente	Quantidade	Componente	Quantidade	Componente	Quantidade
CI <i>Disperse Blue</i> 165	5 g/l	CI <i>Disperse Blue</i> 165	10 g/l	CI <i>Disperse Blue</i> 165	20 g/l
Dispersante (CHT - Dispergator SMS)	2 g/l	Dispersante (CHT - Dispergator SMS)	2 g/l	Dispersante (CHT - Dispergator SMS)	2 g/l
Ácido Acético 99% (m/m)	2 ml/l	Ácido Acético 99% (m/m)	2 ml/l	Ácido Acético 99% (m/m)	2 ml/l
CI <i>Disperse Yellow</i> 114 5 g/l		CI <i>Disperse Yellow</i> 114 10 g/l		CI <i>Disperse Yellow</i> 114 20 g/l	
Componente	Quantidade	Componente	Quantidade	Componente	Quantidade
CI <i>Disperse Yellow</i> 114	5 g/l	CI <i>Disperse Yellow</i> 114	10 g/l	CI <i>Disperse Yellow</i> 114	20 g/l
Dispersante (CHT - Dispergator SMS)	2 g/l	Dispersante (CHT - Dispergator SMS)	2 g/l	Dispersante (CHT - Dispergator SMS)	2 g/l
Ácido Acético 99% (m/m)	2 ml/l	Ácido Acético 99% (m/m)	2 ml/l	Ácido Acético 99% (m/m)	2 ml/l
CI <i>Disperse Red</i> 362 5 g/l		CI <i>Disperse Red</i> 362 10 g/l		CI <i>Disperse Red</i> 362 20 g/l	
Componente	Quantidade	Componente	Quantidade	Componente	Quantidade
CI <i>Disperse Red</i> 362	5 g/l	CI <i>Disperse Red</i> 362 362	10 g/l	CI <i>Disperse Red</i> 362	20 g/l
Dispersante (CHT - Dispergator SMS)	2 g/l	Dispersante (CHT - Dispergator SMS)	2 g/l	Dispersante (CHT - Dispergator SMS)	2 g/l
Ácido Acético 99% (m/m)	2 ml/l	Ácido Acético 99% (m/m)	2 ml/l	Ácido Acético 99% (m/m)	2 ml/l

3.3.7.4 Lavagem

Lavaram-se as amostras tingidas, usando-se banho maria, seguindo procedimento de lavagem proposto por Rodrigues (1997):

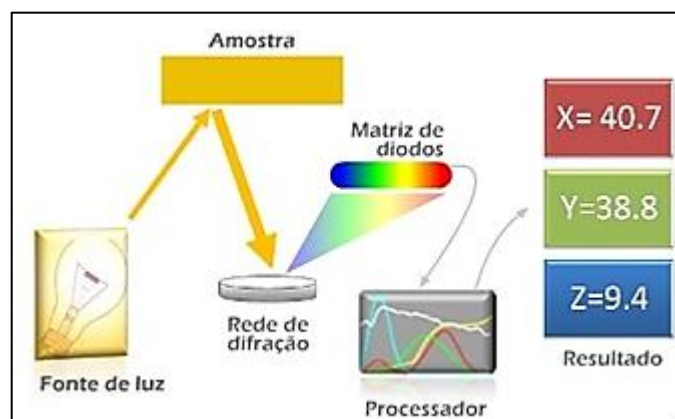
- 5 g/l de detergente Goldlevel E-PES;
- 2 g/l de carbonato de sódio;
- Tempo – 30 min;
- Temperatura – 95 °C.

A secagem das amostras se deu em temperatura ambiente.

3.3.8 Espectrofotometria

Os espectrofotômetros são compostos basicamente por três elementos principais: fonte de luz, monocromador e detector. A luz ao passar pelo prisma é decomposta em seus vários comprimentos de onda e por meio de uma fenda seleciona-se a cor desejável, a qual após passar pela amostra é quantificada pelo detector. Os espectrofotômetros podem operar por transmitância ou refletância de luz incidida na amostra. Veja na figura 36 representação de um espectrofotômetro.

Figura 36 - Esquema óptico dos principais componentes de um espectrofotômetro.



Fonte: Yoshida et al, 2009).

Efetuaram-se as medições utilizando os seguintes padrões:

- Iluminante: D65
- Espaços de cores: CIE $L^*a^*b^*$ e CIEL $^*C^*h$
- Grau de observação: 10°

Calcularam-se os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , a partir dos valores de $L^*a^*b^*$ medidos para amostras de tecido de poliéster com e sem tratamento corona e após serem submetidas ao processo de tingimento pelo processo contínuo. Os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔC^* são dados pela diferença entre os valores de $L^*a^*b^*C^*$ da amostra e do padrão (ex.: $\Delta L = L_{amostra} - L_{padrão}$). Adotaram-se as amostras sem tratamento corona como padrão para comparação com as tratadas.

Interpretar-se-ão os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔC^* de acordo com os seguintes critérios:

- Se $\Delta L > 0$ então a amostra é mais clara que o padrão.
- Se $\Delta L < 0$ então a amostra é mais escura que o padrão.
- Se $\Delta a > 0$ então a amostra é mais avermelhada que o padrão.
- Se $\Delta a < 0$ então a amostra é mais esverdeada que o padrão.
- Se $\Delta b > 0$ então a amostra é mais amarelada que o padrão.
- Se $\Delta b < 0$ então a amostra é mais azulada que o padrão.
- Se $\Delta C < 0$ então a amostra está mais limpa que o padrão.
- Se $\Delta C > 0$ então a amostra está mais suja que o padrão.

Calcularam-se os valores de ΔH^* à partir da equação 11.

$$\Delta H_{ab}^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 - (\Delta C^*)^2} \quad (11)$$

Matematicamente o parâmetro colorimétrico ΔE quantifica as diferenças de cor (ΔE^*_{ab}), as quais são importantes para avaliar relações visuais e numéricas, e podem ser calculadas pela distância entre dois pontos no espaço definido pelos parâmetros a^* , b^* e L^* , .

Calculam-se os valores de ΔE usando a equação 7:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (7)$$

Para avaliar a diferença de cor com base nos valores calculados de ΔE^*_{ab} (Eq. 7), em relação à percepção do olho humano, utilizou-se a tabela 8 (norma DIN 6174 (2007)). De modo geral, diferenças de cor em duas amostras justapostas podem ser distinguidas, pelo olho humano, em valores de ΔE^*_{ab} acima de 1,5.

Tabela 8 - Percepção humana para diferentes valores de ΔE^*_{ab} de acordo com a norma DIN 6174 (2007).

Diferença de Cor (ΔE^*_{ab})	Classificação
0,0 - 0,2	Imperceptível
0,2 - 0,5	Muito pequena
0,5 - 1,5	Pequena
1,5 - 3,0	Distinguível
3,0 - 6,0	Facilmente distinguível
Maior que 6	Muito Grande

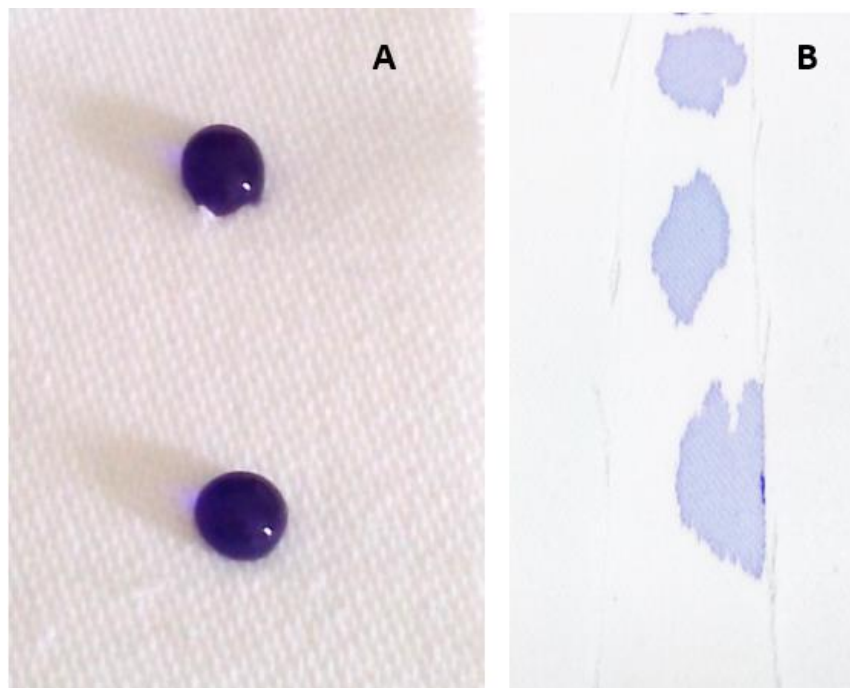
4 Resultados e discussões

Nesse capítulo apresentam-se os resultados e discussões para tecido de poliéster com e sem tratamento corona e submetidos a tingimento com os corantes *CI Disperse Blue 165*, *CI Disperse Yellow 114*, *CI Disperse Red 362*, para concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l. Utilizou-se o tingimento em processo contínuo e submetem-se as amostras a ensaios de caracterização de hidrofiliidade, espalhamento por capilaridade, ângulo de contato, tração e alongamento, microscopia eletrônica exploratória e colorimetria.

4.1 Hidrofiliidade

A figura 37 apresenta imagens de amostras do mesmo tecido de poliéster com tratamento (B) e sem tratamento corona (A), nas quais foram depositadas gotas de solução com 5 g/l do corante *CI Disperse Blue 165*.

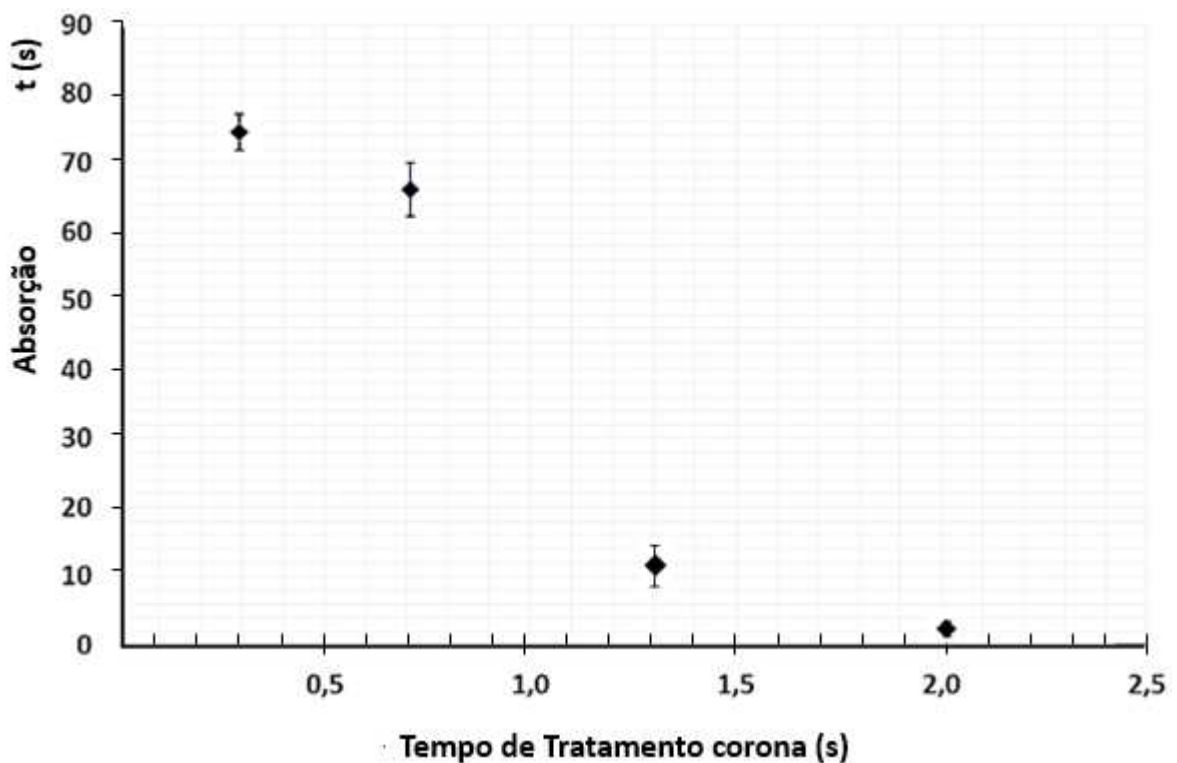
Figura 37 - Gotas de solução de corante depositadas sobre tecido de poliéster sem tratamento (A) e com tratamento corona (B).



Observa-se na figura 37 que no tecido de poliéster sem tratamento corona, não ocorre espalhamento das gotas de solução com corante, já no tecido com tratamento corona (2 s), ocorre espalhamento total das gotas. Observou-se esse efeito nos dois lados do tecido (frente e verso).

A figura 38 apresenta os resultados de hidrofiliidade para amostras de tecido de poliéster, obtidos por meio da medição do tempo (t(s)) para absorção completa de gota de solução de corante (5 g/l de *CI Disperse Blue 165*) depositada sobre a superfície do tecido, em função do tempo de tratamento corona.

Figura 38 – Tempo (t (s)) para absorção completa de gota de solução de corante em função do tempo de tratamento corona.



Observa-se na figura 38 que o tratamento corona promove a absorção da gota de solução com corante, ou seja, o tecido antes do tratamento corona não apresenta absorção, mas quando tratado por corona passa a absorver a gota e o tempo de absorção diminui com o aumento do tempo de tratamento corona. Cabe ressaltar que, para as amostras submetidas ao tratamento corona por 2 s obtiveram-

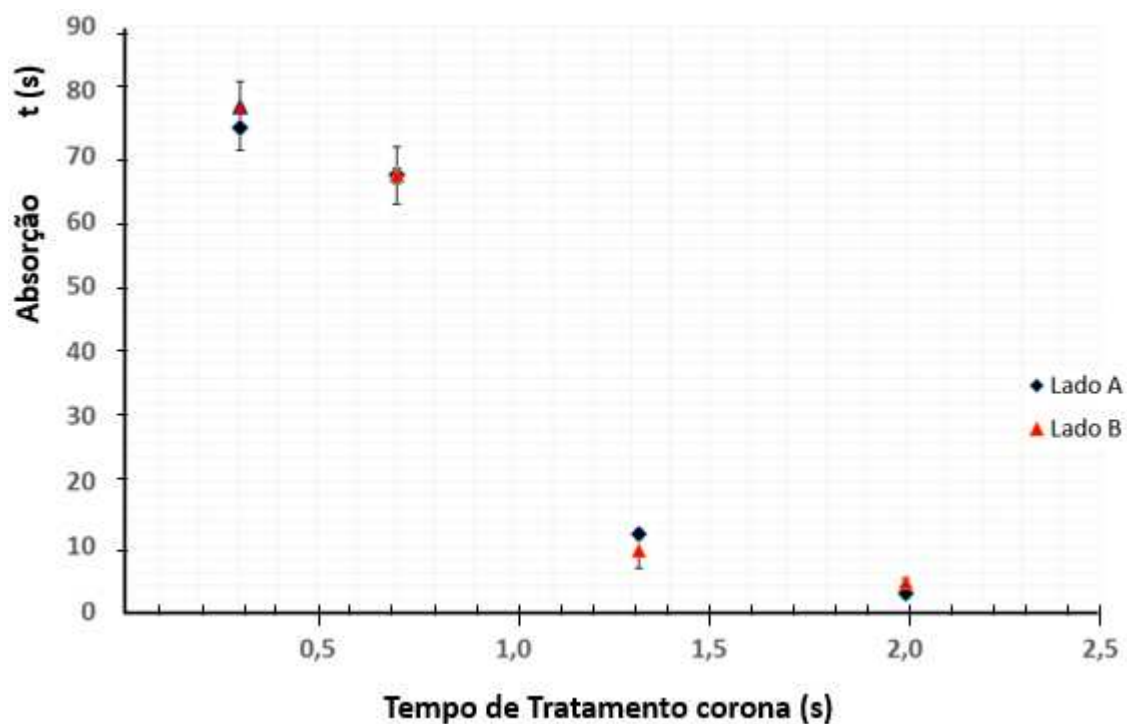
se tempo de absorção da gota igual a 3 s e de acordo com Rodrigues (1997), este é o tempo ideal de absorção para tecidos quando submetidos a processos de beneficiamento a úmido, como por exemplo, o tingimento. Com base neste resultado determinou-se o tempo de 2s como condições de tratamento corona para os tecidos de poliéster aqui estudados.

De acordo com Dave et al. (2013), Goresek (2010) e Han (2014), O fornecimento de energia através da descarga corona, provoca quebra de cadeias da superfície do PET com a retirada de átomos de hidrogênio e formação de radicais livres na superfície. Ao mesmo tempo, moléculas de oxigênio ativas e outras espécies são formadas, e essas espécies ativas reagem com a superfície do polímero promovendo a oxidação da mesma. Referente a essa oxidação da superfície do PET tratado com descarga corona, os referidos autores detectaram os grupos OH, CO e COOH na superfície desse material, utilizando para isso a técnica FTIR/ATR. A formação dos grupos oxigenados (OH, CO e COOH) na superfície do PET, promovida pela descarga corona, explica o aumento de hidrofiliabilidade observados nas figuras 37 e 38, isso porque esses grupos oxigenados possibilitam a formação de ligações de hidrogênio entre as fibras e a água, fortalecendo assim a interação entre ambas.

Outro fator que pode contribuir para a modificação de hidrofiliabilidade do tecido tratado com descarga corona, é a rugosidade das fibras, conforme será discutido no tópico 4.5.

A figura 39 refere-se ao tempo necessário para absorção completa de gota de solução contendo 5 g/l do corante CI Disperse Blue 165, sendo que as medições foram realizadas na frente e no verso do tecido. Chamou-se de frente do tecido (A) aquele lado que ficou voltado para o cilindro de tratamento corona, e de verso (B) o lado que ficou apoiado na placa do equipamento corona durante o tratamento.

Figura 39 - Tempo (t (s)) para absorção completa de gota de solução de corante em função do tempo de tratamento corona, medido na frente (A) e no verso (B) do tecido

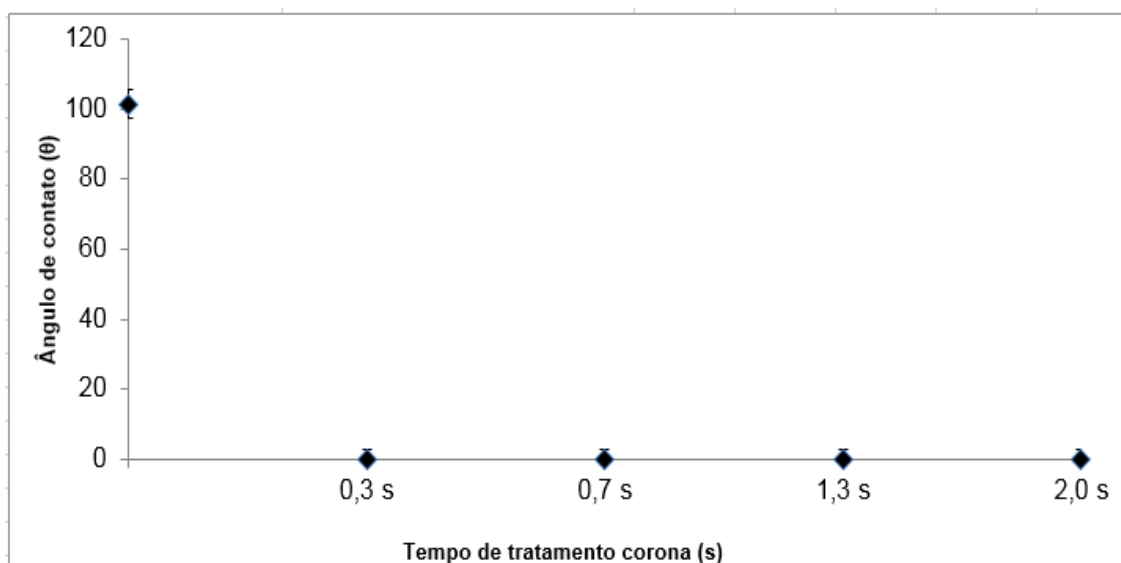


Observa-se na figura 39 que não há diferenças significativas na propriedade de hidrofiliabilidade entre os dois lados do tecido. Tanto a frente (lado A), como o verso (lado B) do tecido, apresentam praticamente os mesmos tempos de absorção de gotas de solução de corante. A partir desses resultados, pode-se concluir que o tratamento corona promove modificações simultaneamente tanto no lado (A) quanto no lado (B) do tecido. Charter (2015) explica que a modificação de superfície nos dois lados acontece devido à presença de ar nos dois lados do material tratado, ou seja, durante o tratamento corona, são formadas espécies reativas no ar que está acima e abaixo do material polimérico, promovendo assim a modificação das duas faces do material.

4.2 Ângulo de Contato

A figura 40 apresenta valores de medições de ângulo de contato (usando água deionizada) de amostras de tecido de poliéster em função do tempo de tratamento corona.

Figura 40 - Ângulo de contato em função do tempo de tratamento corona.



Observa-se na figura 40 que o tecido de poliéster sem tratamento corona apresenta ângulo de contato em torno de 101° , apresentando portanto, molhabilidade parcial da superfície do tecido. Observa-se também que após o tratamento corona, as amostras apresentam ângulo de contato em torno de 0° , ou seja, o líquido passa a molhar completamente a superfície do material e se espalha livremente pela estrutura do tecido, já para tempo de tratamento de 0,3 s. Então, para tempos iguais e maiores que 0,3s, como observado, o tratamento corona promove a diminuição do ângulo de contato entre água e o tecido de poliéster, ou seja, o tratamento corona, nas condições estudadas nesse trabalho, mostra-se eficaz para melhorar a molhabilidade desse material.

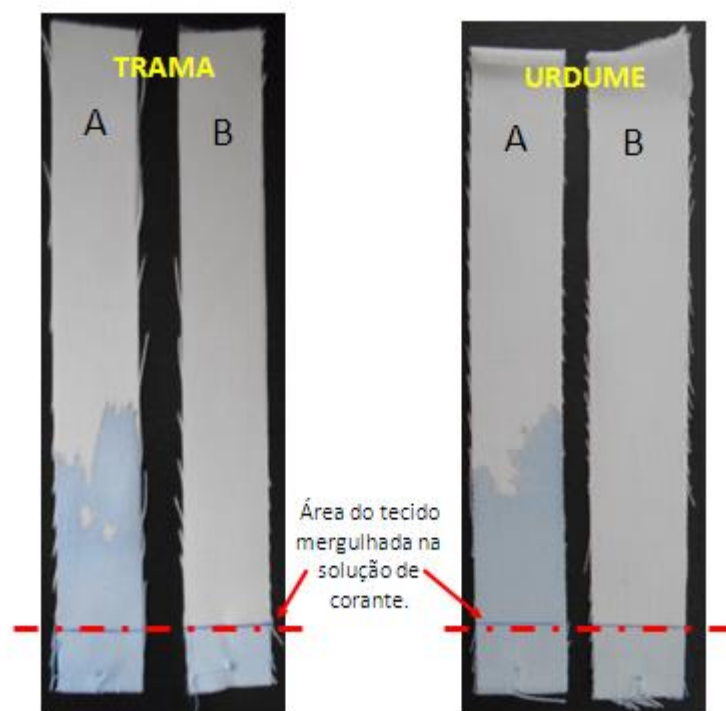
Comportamento análogo sobre tratamento corona em PET, foi encontrado por Hossain (2016), Louzi (2015) e Mendes (2005), isto é, esses autores observaram

que o ângulo de contato diminui em função do aumento do tempo de tratamento corona. A explicação dada pelos autores Amoroux (1982), Brzezinski et al. (2009) e Han (2014) para esse comportamento, é que a molhabilidade melhora devido ao aumento de energia de superfície decorrente da inserção de grupos oxigenados na superfície do tecido do PET.

4.3 Capilaridade

Os resultados apresentados na figura 41 referem-se a ensaios de absorção para tecido de poliéster, colocados em posição vertical, com uma das extremidades mergulhadas em líquido (solução contendo 5 g/l do corante *CI Disperse Blue 165*), sendo que esses ensaios foram realizados conforme a norma JIS L1907. Nesta figura as letras A e B referem-se às amostras com e sem tratamento corona respectivamente, tanto para o sentido da trama quanto do urdume.

Figura 41 - Medida de ascensão de solução de corante em tecido de poliéster com tratamento corona (A) e sem tratamento corona (B), nos sentidos da trama e do urdume.



Observa-se na figura 41 que para amostras (B) não tratadas com descarga corona, tanto no sentido da trama quanto no sentido urdume, não ocorreu elevação do líquido acima da região mergulhada na solução contendo corante. Observa-se também que para amostras (A) com tratamento corona, ocorreu elevação do líquido, nos dois sentidos (trama e urdume), ou seja, houve espalhamento do líquido para regiões das amostras, acima daquela mergulhada na solução de corante. O fenômeno envolvido aqui é o de capilaridade, isto é, as fibras e fios que compõem o tecido formam micro capilares que permitem o espalhamento do líquido pela estrutura do tecido, dependendo de propriedades do líquido e do tecido, conforme discussões a seguir.

As figuras 42 e 43 apresentam medidas da altura (h) atingida pela solução de corante nas amostras de tecido, em função do tempo, nos sentidos do urdume (Fig. 42) e da trama (Fig. 43), sendo 900s o tempo limite.

Figura 42 - Altura (h) atingida por solução de corante em amostras de tecido de poliéster, no sentido do urdume, com e sem tratamento corona.

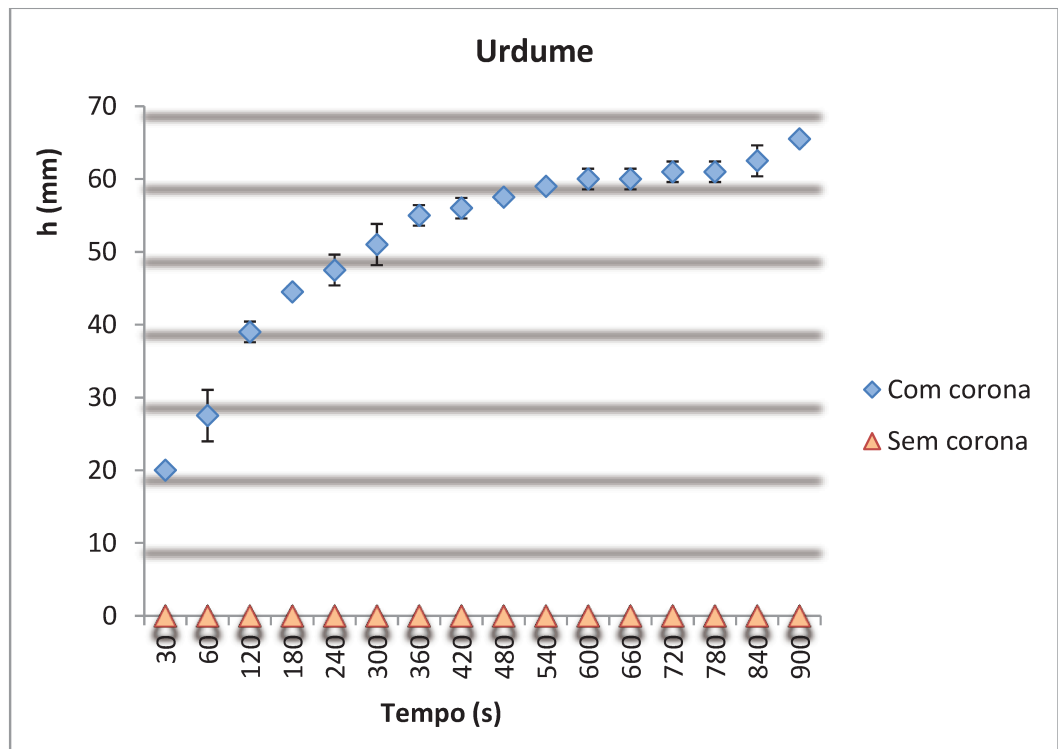
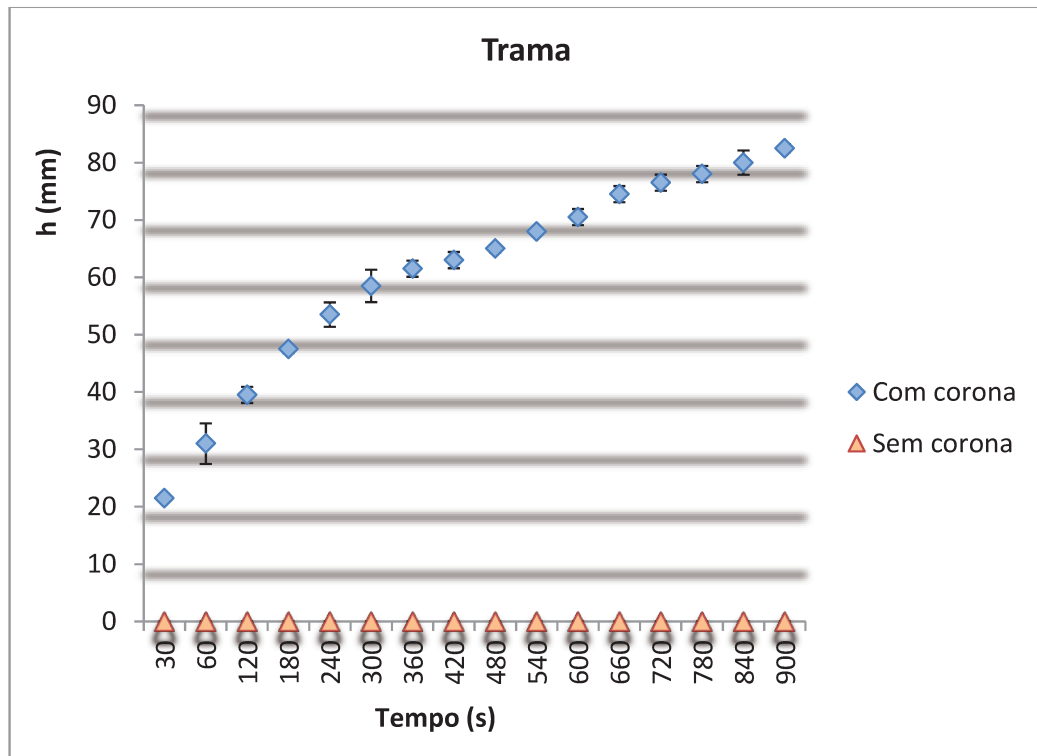


Figura 43 - Altura (h) atingida por solução de corante em amostras de tecido de poliéster, no sentido da trama, com e sem tratamento corona.



Observa-se nas figuras 42 e 43 que para as amostras sem tratamento corona a altura (h) atingida pelo líquido é igual a zero, nos dois sentidos do tecido (trama e urdume), resultados estes concordantes com os obtidos na figura 41.

Observa-se também que as amostras tratadas com descarga corona apresentam absorção por capilaridade tanto para trama quanto urdume, no entanto a taxa de absorção é maior nos primeiros 240s. Para o tempo de 900s as amostras tratadas apresentaram altura (h) de 65 mm no sentido trama e 82 mm no sentido do urdume.

Washburn (1921) relaciona a altura capilar (h) em tecido com: tensão superficial do líquido (γ_L), ângulo de contato entre o líquido e a fibra (θ), aceleração

da gravidade (g), raio do micro capilar formado entre as fibras (R_{mi}) densidade do líquido (ρ). De acordo com a equação 18, a altura (h) atingida pelo líquido no tecido (altura capilar), é diretamente proporcional à tensão superficial do líquido e ao cosseno do ângulo de contato θ , e inversamente proporcional à densidade do líquido, aceleração da gravidade e raio do micro capilar. Considerando que os ensaios foram realizados nas mesmas condições, para amostras com e sem tratamento corona, pode-se assumir que as propriedades do líquido (tensão superficial (γ_l) e densidade (ρ)), assim como a distância entre os fios e a aceleração da gravidade, são as mesmas nos dois casos (com e sem tratamento corona), conclui-se que a altura h estará diretamente relacionada com o cosseno do ângulo θ . Assim quanto menor este ângulo θ (no intervalo de 0° a 180°) maior será a altura h . Essa conclusão está de acordo com os resultados de medição de ângulo de contato em tecido de poliéster apresentados anteriormente no tópico 4.2, onde se vê que o tratamento corona, nas condições aplicadas nesse trabalho, promove a diminuição do ângulo de contato de 101° para 0° .

4.4 Durabilidade do tratamento

Com o objetivo de verificar a duração do efeito do tratamento corona na propriedade de hidrofiliabilidade do tecido de poliéster, mediram-se a cada uma hora, durante as primeiras 12 horas após o tratamento o tempo para absorção completa de gota de solução de corante em amostras tratadas. Após as doze primeiras horas, efetuaram-se medidas a cada 24 horas por um período de 216 horas (9 dias). As figuras 44 e 45 apresentam resultados dessas medições.

Figura 44 - Tempo (t (s)) para absorção completa de gota de solução de corante em função do tempo após aplicação do tratamento corona.

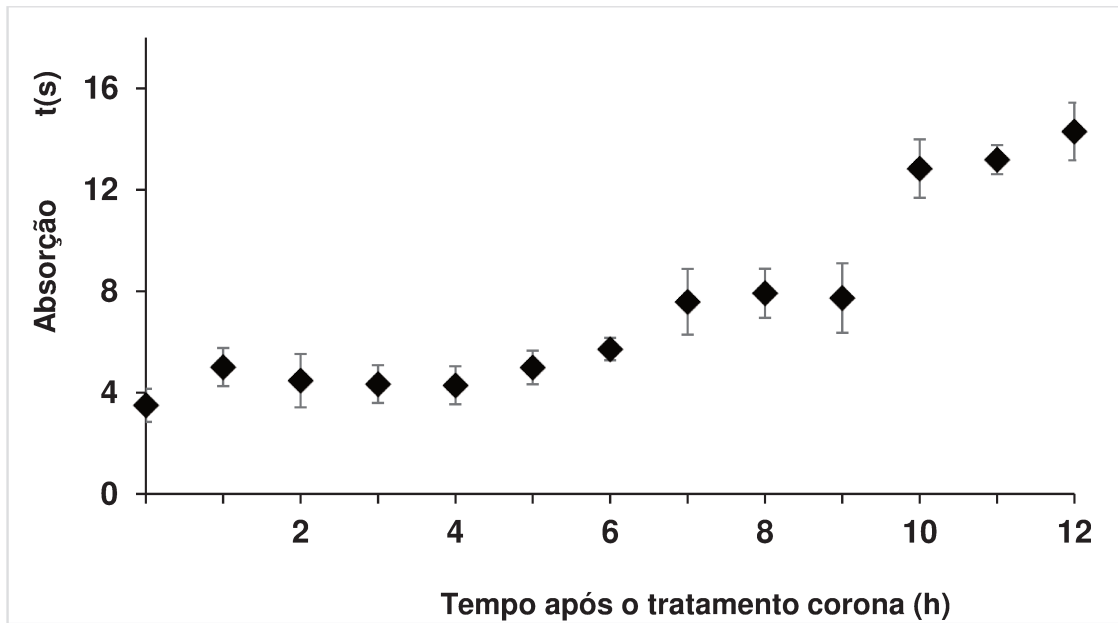
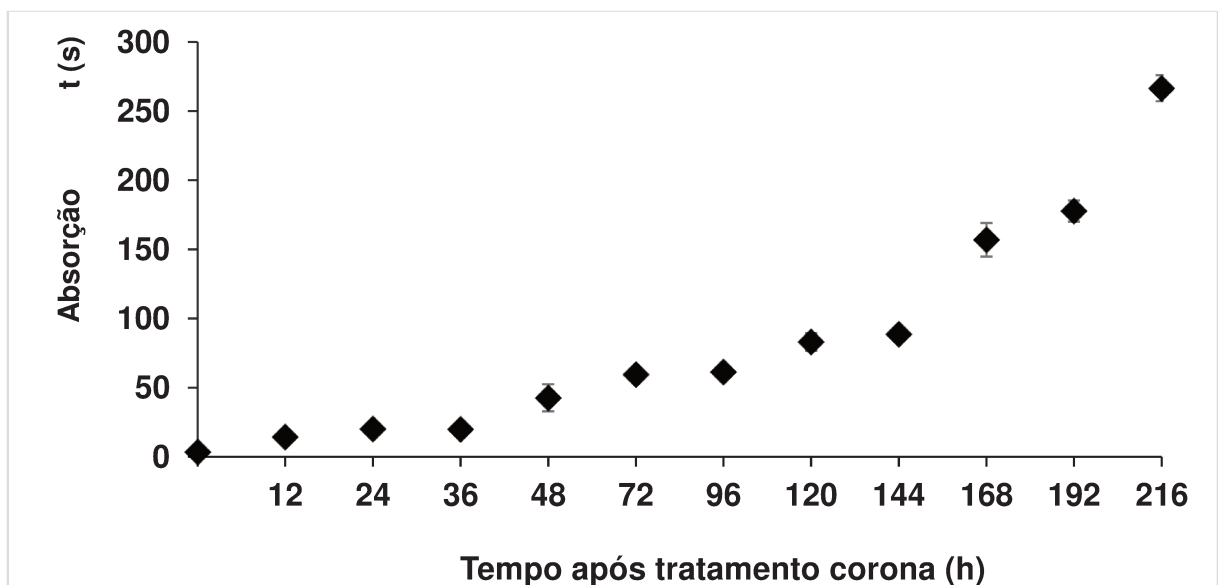


Figura 45 – Tempo (t (s)) de absorção completa de gota de solução de corante em função do tempo após aplicação do tratamento corona.



Observa-se na figura 44 que a hidrofiliidade do tecido de poliéster tratado com descarga corona, diminui em função do tempo após o tratamento, sendo que o tempo de absorção completa de gota de solução de corante imediatamente após o tratamento (0 h) é de 3 s e 5h após o tratamento é de 5 s. De acordo com Rodrigues (1997), valores de tempo de absorção de uma gota de solução de corante para tecidos a serem submetidos a processos de tratamentos a úmido, deve ser de no máximo 5s. Sendo assim, a partir dos resultados encontrados neste trabalho e apresentados na figura 44 pode-se observar que o tempo de duração do tratamento é de pelo menos 5h, garantindo assim sua aplicação em processos de beneficiamentos úmidos.

Observa-se também nessa figura 44 que para 10h após o tratamento, o tempo de absorção da gota é de cerca de 12s e cerca de 14s para 12h após o tratamento.

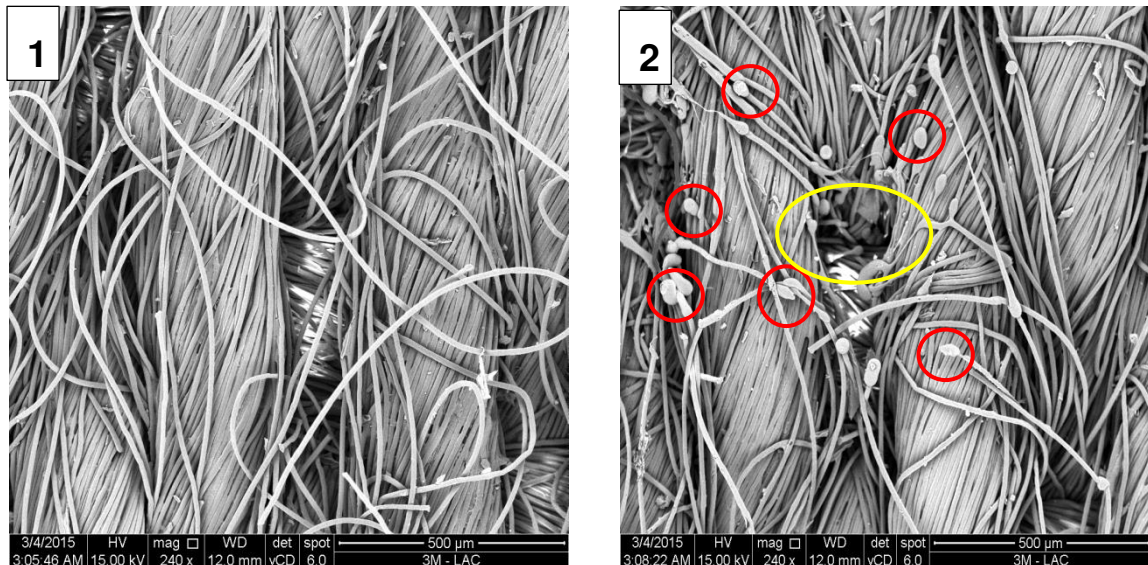
Na figura 45, observa-se que o tempo de absorção passa a aumentar após as 12h, atingindo 266s após 216 h (9 dias) à partir do tratamento corona, tempos esses inadequados para os processos de beneficiamento à base de água, conforme discutido no parágrafo anterior.

Segundo resultados e discussões encontrados na literatura (CHAN (1994), SELLIN (2001)) o decréscimo da molhabilidade de polímeros tratados com descarga corona, está relacionado com a movimentação das cadeias poliméricas, que permitem a reorientação dos grupos polares para o volume, promovendo assim, o decréscimo da energia livre superficial desses materiais.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma importante técnica que permite observar, principalmente, a superfície do material. Assim, a figura 46 apresenta duas micrografias de tecido de poliéster, sendo que a amostra (1) refere-se ao tecido não tratado e da direita (2) ao tecido tratado com descarga corona durante o tempo de 2s, ambas com ampliação de 240 vezes.

Figura 46 - Micrografia MEV do tecido de poliéster sem tratamento corona (1) e com tratamento corona (2).

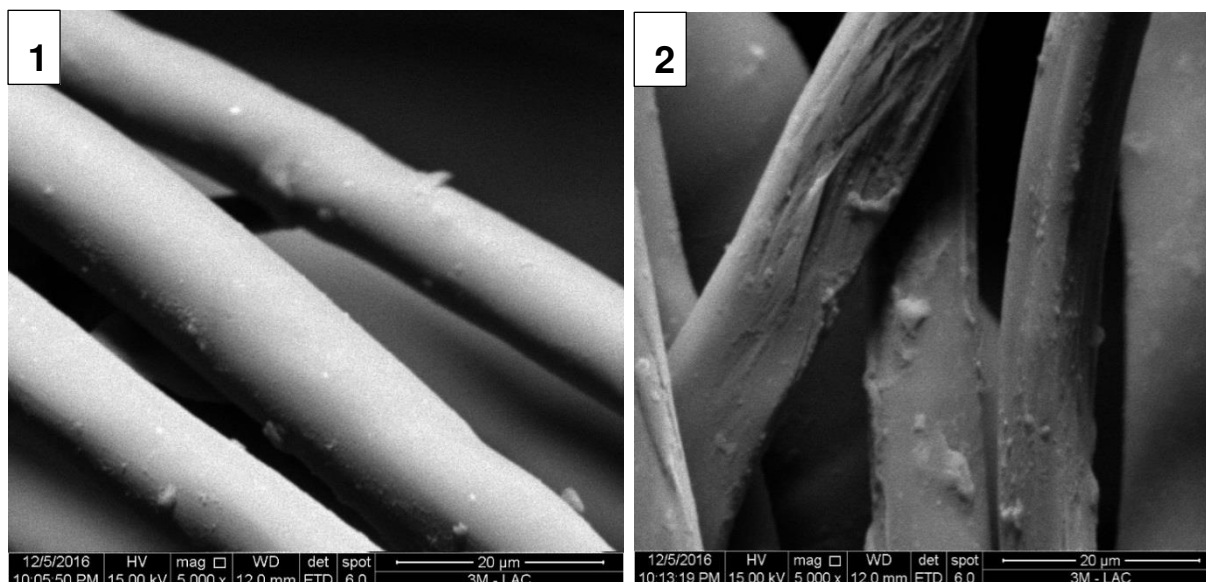


Comparando-se as micrografias observa-se que o tratamento corona não altera drasticamente a superfície do tecido como um todo. No entanto é possível ver regiões em que ocorreram grandes mudanças, as quais podem ser vistas com a aparência de gotículas e em certas regiões (círculos vermelhos na figura 46) percebe-se que o tecido sofreu fusão térmica, conforme observado também por Giordano (2007) e Lopes (2012). Observa-se que nessas regiões ocorre até rompimento de fibras formando pequeno furo no tecido (círculo amarelo na figura 46).

De acordo com Smith (2017), o tratamento excessivo de polímeros com descarga corona pode promover furos no material, sendo necessário encontrar condições de tratamento (tempo, distância entre eletrodos, potencial elétrico aplicado) adequadas para que isso não ocorra. No caso desse trabalho, o equipamento utilizado apresenta potencial elétrico e distância entre eletros fixos, não permitindo assim o estudo de condições de tratamento sem formação desses pequenos furos.

A figura 47 mostra micrografias de fibras de poliéster sem tratamento corona a esquerda (1) e com tratamento corona à direita (2).

Figura 47 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de fibras de poliéster sem tratamento corona (1) e com tratamento corona (2).



Observa-se na figura 47 que a fibra sem tratamento corona apresenta superfície lisa, e que após o tratamento corona apresenta estruturas lamelares (rugosidades) em sua superfície. De acordo com Dave et al. (2013), esse tipo de modificação superficial pode ser devido à modificação nas propriedades de cristalinidade da superfície do polímero. A descarga corona ao incidir sobre a superfície do PET pode transferir energia para o polímero, suficiente para desfazer domínios cristalinos, que podem relaxar em forma amorfa desordenada, causando volumes diferentes na superfície.

A formação de rugosidade em superfície do polímero PET como resultado da aplicação de descarga corona nesse material, foi observada também por Louzi (2015).

De acordo com Buyle (2010), o aumento de rugosidade promovido pela descarga corona em polímeros, contribui para o aumento de molhabilidade desses materiais, isso porque, com aumento de rugosidade, aumenta-se a área de superfície debaixo do líquido. Dessa forma, acredita-se que os efeitos de aumento de

hidrofilidade e diminuição de ângulo de contato observados nos tópicos 4.1, 4.2 e 4.3, são favorecidos também pelo aumento de rugosidade aqui observado.

4.6 Força de Ruptura e Alongamento

Na tabela 9, apresentam-se resultados de ensaios de alongamento e força de ruptura para amostras de tecido de poliéster com e sem tratamento corona, nos sentidos da trama e do urdume.

Tabela 9 - Resultados da força de ruptura e % alongamento nos sentidos da trama e do urdume para tecidos de poliéster com e sem tratamento corona.

TRAMA SEM TRATAMENTO CORONA			URDUME SEM TRATAMENTO CORONA		
Amostras	Força de Ruptura (kgf)	Alongamento (%)	Amostras	Força de Ruptura (kgf)	Alongamento (%)
Amostra 1	139,1	16,3	Amostra 1	91,7	23,1
Amostra 2	127,1	16,1	Amostra 2	88,5	22,3
Amostra 3	136,2	17,0	Amostra 3	91,6	21,2
Amostra 4	150,5	17,2	Amostra 4	92,6	20,0
Amostra 5	137,4	16,5	Amostra 5	90,7	20,1
Média	138,0	16,6	Média	91,0	21,3
Desvio Padrão	8,4	0,5	Desvio Padrão	1,6	1,4
TRAMA COM TRATAMENTO CORONA			URDUME COM TRATAMENTO CORONA		
Amostras	Força de Ruptura (kgf)	Alongamento (%)	Amostras	Força de Ruptura (kgf)	Alongamento (%)
Amostra 1	117,9	15,3	Amostra 1	78,4	20,0
Amostra 2	128,1	15,1	Amostra 2	81,6	18,2
Amostra 3	120,1	15,0	Amostra 3	84,8	19,1
Amostra 4	109,1	14,5	Amostra 4	83,1	19,0
Amostra 5	117,4	14,0	Amostra 5	79,9	19,2
Média	118,5	14,8	Média	81,6	19,1
Desvio Padrão	6,8	0,5	Desvio Padrão	2,5	0,6

Analisando-se os resultados da tabela 9 observa-se que, na média, os valores da força para ruptura são maiores no sentido da trama do que para urdume; por outro lado, são maiores os valores da % de alongamento no sentido do urdume que no de trama. Esse comportamento pode estar relacionado com a diferença entre os títulos dos fios de trama (30 tex) e de urdume (80 tex). O título Tex de um fio é igual

ao peso em gramas de 1.000 metros de fio ou de qualquer outro material têxtil. Isso significa que o fio de urdume, do tecido em estudo, tem diâmetro menor que o fio de trama.

Expressando-se tais resultados em valores percentuais observa-se no sentido da trama que a força de ruptura e o alongamento são menores após o tratamento corona em cerca de 14% e 12%, respectivamente e no sentido do urdume, observa-se redução de cerca de 10% tanto para força de ruptura quanto para alongamento.

4.6.1 Análise estatística dos resultados da força de ruptura e % de alongamento (apresentados na Tab. 9)

Com base nos dados sobre os ensaios de força de ruptura e alongamento realizou-se uma análise estatística utilizando-se os métodos de teste de normalidade de Anderson & Darling e 2-sample t, com objetivo de estimar a confiabilidade dos resultados. Como critério de confiabilidade adotou-se o valor de 95%, ou seja, uma tolerância de 5% de erro para as medidas. Deste modo, aceita-se a hipótese nula para valores de p acima de 0,05 e rejeita-se essa mesma hipótese para valores de p menores que 0,05.

Apresentam-se na Tabela 10 o “valor p” para os testes de normalidade a partir dos valores obtidos nos ensaios de força de ruptura e % de alongamento para amostras de tecido de poliéster, tanto no sentido do urdume e trama quanto aos tratados e não tratados por corona.

Tabela 10 - “Valor p” para testes de normalidade obtidos estatisticamente para amostras de tecido de poliéster dos ensaios de força de ruptura e % de alongamento nos sentidos de trama e urdume, com e sem tratamento corona.

“Valor p” para teste normalidade de Anderson & Darling				
Sentido	Urdume		Trama	
Tratamento Corona	sem	com	sem	com
Força de ruptura	0,321	0,915	0,427	0,512
Alongamento	0,505	0,419	0,572	0,45

Os valores de “p” apresentados na tabela 11 são superiores ao valor limite 0,05 adotado estatisticamente. Com base nestes valores, aceita-se a hipótese nula referente a normalidade e pode-se afirmar que os conjuntos de dados analisados obedecem a uma distribuição normal.

Apresentam-se na Tabela 11 o “valor p” para os Testes t para duas amostras (2 sample-t) calculados estatisticamente a partir dos ensaios de força de ruptura e alongamento para amostras de tecido de poliéster tanto no sentido do urdume e trama, tratados e não tratados por corona.

Tabela 11 - “Valor p” para testes de comparação das médias (2 sample t) das amostras de tecido de poliéster dos ensaios de força de ruptura e alongamento nos sentidos de trama e urdume, com e sem tratamento corona.

“Valor p” para teste t para 2 amostras		
Sentido	Urdume	Trama
Força de ruptura	0,000	0,005
Alongamento	0,016	0,001

Os valores de “p” apresentados na tabela 10 são inferiores ao valor limite 0,05 adotado estatisticamente. Com base nesses valores, rejeita-se a hipótese nula referente a igualdade das médias, e aceita-se a hipótese alternativa que é afirma que as médias são diferentes.

Com base nestas análises de confiabilidade pode-se afirmar que o tratamento corona promove modificações na força de ruptura e alongamento do tecido de poliéster, tanto no sentido urdume quanto trama

Acredita-se que a diminuição dos resultados de alongamento e força de ruptura do tecido de poliéster, após tratamento corona, se deve à modificação estrutural com fusão térmica e rompimento de fibras do tecido conforme discussão no tópico 4.5.

4.7 Tingimento

As figuras seguintes, de número 48, 49 e 50 apresentam imagens de amostras de tecido de poliéster sem tratamento corona e com tratamento corona, submetidas ao processo de tingimento, com os corantes *CI Disperse Blue 165*, *CI Disperse Yellow 114* e *CI Disperse Red 362* respectivamente, em concentrações 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l, sendo que a letra “A” refere-se às amostras não tratadas e letra “B” às amostras tratadas por descarga corona em um tempo de 2s.

Figura 48 - Amostras de tecido sem tratamento corona (A) e com tratamento corona (B), submetidas a tingimento com corante CI *Disperse Blue* 165.

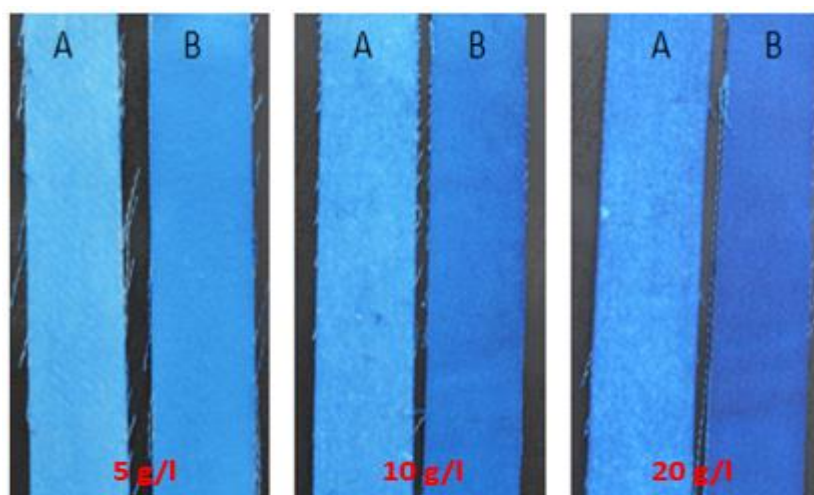


Figura 49 - Amostras de tecido sem tratamento corona (A) e com tratamento corona (B), submetidas a tingimento com corante CI *Disperse Yellow* 114.

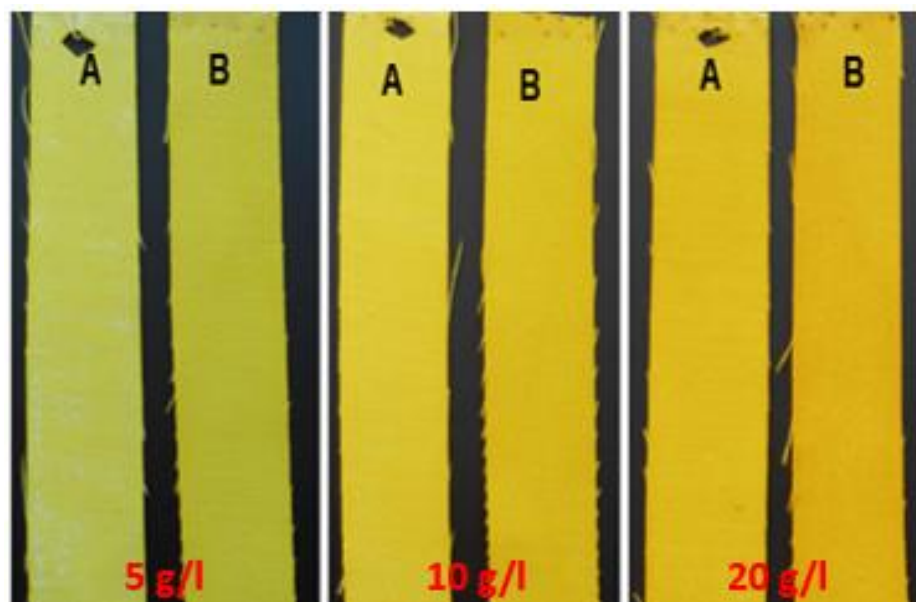
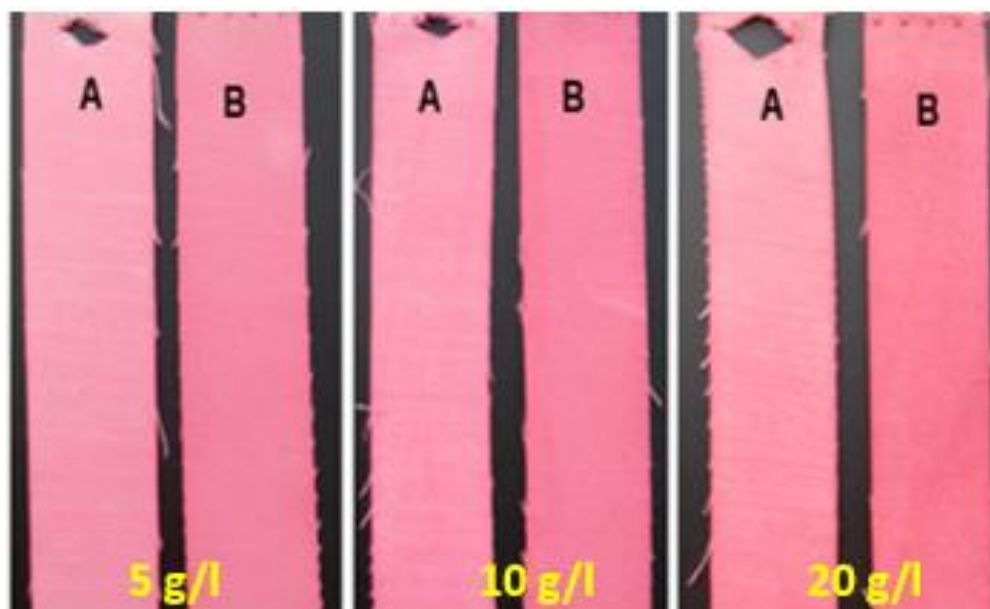


Figura 50 - Amostras de tecido sem tratamento corona (A) e com tratamento corona (B), submetidas a tingimento com corante CI *Disperse Red* 362.



Visualmente observam-se nas figuras 48, 49 e 50, que há diferença de cor entre as amostras tratadas (B) e não tratadas (A) com descarga corona e que essa diferença parece ser mais acentuada com o aumento das concentrações de corante (5 g/l, 10g/l e 20g/l). Também nota-se excelente uniformidade do tingimento, independente das concentrações.

No entanto para melhor precisar tais propriedades de tingimento faz-se a seguir medidas quantitativas (itens 4.7.1 e 4.7.2) a respeito dos ensaios de tingimento adotando-se os sistemas de cor CIEL*a*b* e CIEL*C*h.

4.7.1 ΔE Interno

O ΔE Interno refere-se à medida da variação da cor dentro da própria amostra, ou seja, indica o quão uniforme é a cor ao longo de cada amostra. Mediu-se o ΔE Interno das amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, não tingidas e tingidas com os corantes CI *Disperse Blue* 165, CI *Disperse Yellow* 114, CI

Disperse Red 362, em diferentes concentrações (5 g/l, 10 g/l e 20 g/l), adotando-se como padrão uma pequena região no centro da amostra.

Os resultados encontram-se nas tabelas 12, 13, 14 e 15, para as amostras não tingidas (Tab. 12) e para aquelas tingidas com os corantes CI *Disperse Blue 165* (Tab. 13), CI *Disperse Yellow 114* (Tab. 14), CI *Disperse Red 362* (Tab. 15), em diferentes concentrações.

Tabela 12 - ΔE de amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, não tingidas.

ΔE Interno de amostras não tingidas e sem tratamento corona		ΔE Interno de amostras não tingidas e com tratamento corona	
Amostras		Amostras	
Amostra 1	0,57	Amostra 1	0,74
Amostra 2	0,39	Amostra 2	0,64
Amostra 3	0,93	Amostra 3	0,28
Amostra 4	0,61	Amostra 4	1,01
Amostra 5	0,48	Amostra 5	0,72
Média	0,60	Média	0,68
Desvio Padrão	0,21	Desvio Padrão	0,26

Tabela 13 - ΔE de amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI *Disperse Blue 165*.

ΔE Interno de amostras sem tratamento corona tingidas com corante CI <i>Disperse Blue 165</i>				ΔE Interno de amostras com tratamento corona tingidas com corante CI <i>Disperse Blue 165</i>			
Amostras	Concentração de corante (g/l)			Amostras	Concentração de corante (g/l)		
	5 g/l	10 g/l	20 g/l		5 g/l	10 g/l	20 g/l
Amostra 1	0,54	0,82	0,54	Amostra 1	0,77	0,85	0,54
Amostra 2	0,38	1,13	0,38	Amostra 2	0,71	0,48	0,46
Amostra 3	0,87	0,56	0,87	Amostra 3	0,93	0,85	1,28
Amostra 4	0,81	0,74	0,73	Amostra 4	0,49	0,55	1,09
Amostra 5	0,45	0,95	0,52	Amostra 5	0,52	1,30	0,72
Média	0,61	0,84	0,61	Média	0,68	0,81	0,82
Desvio Padrão	0,22	0,22	0,19	Desvio Padrão	0,18	0,33	0,35

Tabela 14 - ΔE de amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI *Disperse Yellow 114*.

ΔE Interno de amostras sem tratamento corona tingidas com corante CI <i>Disperse Yellow 114</i>				ΔE Interno de amostras com tratamento corona tingidas com corante CI <i>Disperse Yellow 114</i>			
Amostras	Concentração de corante (g/l)			Amostras	Concentração de corante (g/l)		
	5 g/l	10 g/l	20 g/l		5 g/l	10 g/l	20 g/l
Amostra 1	0,44	1,02	0,72	Amostra 1	0,82	0,45	0,42
Amostra 2	0,62	0,58	0,63	Amostra 2	0,37	0,57	0,76
Amostra 3	0,60	0,75	0,87	Amostra 3	0,49	0,32	0,63
Amostra 4	0,54	0,92	0,59	Amostra 4	0,51	0,46	0,86
Amostra 5	0,59	0,77	1,01	Amostra 5	0,52	0,44	0,73
Média	0,56	0,81	0,76	Média	0,54	0,45	0,68
Desvio Padrão	0,07	0,17	0,18	Desvio Padrão	0,16	0,09	0,17

Tabela 15 - ΔE de amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI *Disperse Red 362*.

ΔE Interno de amostras sem tratamento corona tingidas com corante CI <i>Disperse Red 362</i>				ΔE Interno de amostras com tratamento corona tingidas com corante CI <i>Disperse Red 362</i>			
Amostras	Concentração de corante (g/l)			Amostras	Concentração de corante (g/l)		
	5 g/l	10 g/l	20 g/l		5 g/l	10 g/l	20 g/l
Amostra 1	0,73	0,85	0,90	Amostra 1	0,96	0,43	0,66
Amostra 2	1,14	0,82	0,69	Amostra 2	1,05	0,53	1,14
Amostra 3	0,60	1,35	0,82	Amostra 3	0,54	0,62	0,36
Amostra 4	0,96	0,42	1,01	Amostra 4	1,10	0,55	0,59
Amostra 5	0,72	0,73	0,77	Amostra 5	0,72	0,58	0,99
Média	0,83	0,83	0,84	Média	0,87	0,54	0,75
Desvio Padrão	0,22	0,33	0,12	Desvio Padrão	0,24	0,07	0,31

Observa-se nas tabelas 12, 13, 14 e 15 que em média, os valores de ΔE para as amostras, tanto com tratamento corona como sem tratamento, são baixos ($\Delta E < 1$), o que indica que há boa uniformidade da cor ao longo das amostras, conforme

já havia sido observado visualmente nas figuras 48, 49 e 50 (para as amostras tingidas). De acordo com Yoshida et al. (2009), valores de ΔE abaixo de 1,5 dizem respeito a diferenças de cor indistinguíveis aos olhos humanos.

Baseando-se nos valores médios de ΔE e seus respectivos desvio padrão apresentados nessas tabelas (Tab 12, 13,14 e 15), pode-se dizer que o tratamento corona não promove alterações significativas no ΔE Interno das amostras de tecido de poliéster, tanto sem tingimento quanto aquelas submetidas ao tingimento com corantes *CI Disperse Blue 165*, *CI Disperse Yellow 114*, *CI Disperse Red 362*, em concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l.

Esses resultados de ΔE interno, são muito importantes para a confiabilidade da comparação de cor entre amostras com e sem tratamento corona, cujos resultados são apresentados no tópico 4.7.2; isso porque esses valores de ΔE Interno aqui observados, indicam que os resultados dessa comparação entre diferentes amostras não são significativamente influenciados por diferenças de cor ao longo das próprias amostras.

4.7.2 Diferença de cor entre amostras tratadas e não tratadas com corona

A fim de quantificar a diferença de cor entre as amostras tratadas e não tratadas com descarga corona, antes e após o tingimento, submeteram-se amostra de tecido de poliéster com e sem tratamento corona, sem tingimento e tingidas com corantes *CI Disperse Blue 165*, *CI Disperse Yellow 114*, e *CI Disperse Red 362*, nas concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l, à medição de coordenadas de cores dos sistemas CIE $L^*a^*b^*$ e CIE L^*C^*h . A partir dos resultados calcularam-se as diferenças nas coordenadas $L^* a^* b^* C^* h^\circ$ (ΔL , Δa , Δb , ΔC^* e ΔH) e o ΔE entre as amostras com e sem tratamento corona. Adotaram-se como padrão, as amostras sem tratamento corona.

Na tabela 16, apresentam-se os resultados da medição da cor das amostras com e sem tratamento corona, não tingidas.

Tabela 16 – Coordenadas e diferença de cor CIE(L*a*b*C*h°)

Coordenadas e diferença de cor CIE (L*a*b* C* h°) para amostras sem tingimento																
Amostra	Sem tratamento corona					Com tratamento corona					Diferença de Cor					
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔH	ΔE
1	92,09	-0,43	3,17	3,20	97,72	93,43	-0,37	3,87	3,89	95,46	1,34	0,06	0,70	0,69	0,14	1,51
2	93,12	-0,45	2,91	2,94	98,79	92,84	-0,41	3,53	3,55	96,63	-0,28	0,04	0,62	0,61	0,12	0,68
3	93,11	-0,46	3,08	3,11	98,49	93,25	-0,54	3,77	3,81	98,15	0,14	-0,08	0,69	0,69	0,02	0,71
4	93,03	-0,48	3,31	3,34	98,25	93,56	-0,41	3,80	3,82	96,16	0,53	0,07	0,49	0,48	0,13	0,73
5	93,06	-0,45	3,76	3,79	96,82	93,34	-0,31	3,46	3,47	95,12	0,28	0,14	-0,30	-0,31	0,11	0,43
Média	92,88	-0,45	3,25	3,28	98,02	93,28	-0,41	3,69	3,71	96,30	0,40	0,05	0,44	0,43	0,10	0,81
Desvio Padrão	0,44	0,02	0,32	0,32	0,77	0,27	0,08	0,18	0,18	1,19	0,60	0,08	0,42	0,43	0,05	0,41

Observa-se na tabela 16 que os valores das coordenadas de cor das amostras com e sem tratamento corona são praticamente iguais, não apresentando assim diferenças de cor significativas. Isso indica que o tratamento corona não promove modificações significativas na cor do tecido de poliéster sem tingimento.

A tabela 17 apresenta resultados das medições de cor em amostras com e sem tratamento corona e tingidas com corante *CI Disperse Blue 165*, para diferentes concentrações.

Tabela 17 - Resultados de diferenças de cor CIE(L*a*b*C*h°) entre as amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI *Disperse Blue* 165, nas concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l.

Coordenadas e diferenças de cor CIE L*a*b*/CIE L* C* h° para amostras tingidas com 5 g/l de CI <i>Disperse Blue</i> 165																
Amostra	Sem tratamento corona					Com tratamento corona					Diferença de Cor					
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔC*	ΔH	ΔE
1	56,32	-10,78	-32,05	33,81	251,41	47,20	-8,09	-36,96	37,84	257,65	-9,12	2,69	-4,91	4,02	3,90	10,70
2	56,76	-10,88	-32,21	34,00	251,34	46,96	-7,99	-37,23	38,08	257,89	-9,80	2,89	-5,02	4,08	4,11	11,38
3	57,13	-10,77	-31,92	33,69	251,36	48,33	-8,44	-36,37	37,34	256,94	-8,80	2,33	-4,45	3,65	3,45	10,13
4	57,22	-10,79	-31,81	33,59	251,26	47,35	-8,13	-37,03	37,91	257,62	-9,87	2,66	-5,22	4,32	3,96	11,48
5	57,16	-10,89	-31,99	33,79	251,20	47,81	-8,32	-36,39	37,33	257,12	-9,35	2,57	-4,40	3,54	3,67	10,65
Média	56,92	-10,82	-32,00	33,78	251,31	47,53	-8,19	-36,80	37,70	257,44	-9,39	2,63	-4,80	3,92	3,82	10,87
Desvio Padrão	0,38	0,06	0,15	0,15	0,08	0,54	0,18	0,39	0,34	0,40	0,45	0,20	0,36	0,32	0,26	0,56
Coordenadas e diferenças de cor CIE L*a*b*/CIE L* C* h° para amostras tingidas com 10 g/l de CI <i>Disperse Blue</i> 165																
Amostra	Sem tratamento corona					Com tratamento corona					Diferença de Cor					
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔC*	ΔH	ΔE
1	48,15	-6,99	-34,77	35,47	258,63	36,44	-1,57	-37,19	37,22	267,58	-11,71	5,42	-2,42	1,76	5,67	13,13
2	46,63	-6,32	-35,86	36,41	260,00	35,14	-0,81	-36,62	36,63	268,73	-11,49	5,51	-0,76	0,22	5,56	12,77
3	46,74	-6,66	-36,29	36,90	259,60	37,26	-2,25	-37,21	37,28	266,54	-9,48	4,41	-0,92	0,38	4,49	10,50
4	47,66	-6,79	-35,34	35,99	259,12	36,76	-1,96	-37,12	37,17	266,98	-10,90	4,83	-1,78	1,19	5,01	12,05
5	47,33	-6,62	-35,48	36,09	259,43	36,25	-1,50	-34,74	34,77	267,53	-11,08	5,12	0,74	-1,32	5,00	12,23
Média	47,30	-6,68	-35,55	36,17	259,36	36,37	-1,62	-36,58	36,61	267,47	-10,93	5,06	-1,03	0,44	5,15	12,13
Desvio Padrão	0,64	0,25	0,57	0,53	0,52	0,79	0,54	1,05	1,06	0,82	0,87	0,45	1,20	1,17	0,48	1,01
Coordenadas e diferenças de cor CIE L*a*b*/CIE L* C* h° para amostras tingidas com 20 g/l de CI <i>Disperse Blue</i> 165																
Amostra	Sem tratamento corona					Com tratamento corona					Diferença de Cor					
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔC*	ΔH	ΔE
1	37,88	-1,20	-33,04	33,06	267,92	27,12	2,80	-28,19	28,33	95,67	-10,76	4,00	4,85	-4,73	4,14	12,46
2	38,98	-1,76	-34,82	34,86	267,11	27,38	3,79	-30,90	31,13	96,99	-11,60	5,55	3,92	-3,73	5,68	13,44
3	38,92	-0,46	-34,16	34,16	269,23	29,04	2,94	-32,73	32,86	95,13	-9,88	3,40	1,43	-1,30	3,45	10,55
4	37,50	-1,06	-33,91	33,93	268,21	27,39	3,13	-29,52	29,69	96,05	-10,11	4,19	4,39	-4,24	4,34	11,79
5	37,92	-1,17	-34,31	34,33	268,05	27,44	3,53	-30,48	30,68	96,61	-10,48	4,70	3,83	-3,65	4,84	12,11
Média	38,24	-1,13	-34,05	34,07	268,10	27,67	3,24	-30,36	30,54	96,09	-10,57	4,37	3,68	-3,53	4,49	12,07
Desvio Padrão	0,67	0,46	0,65	0,66	0,76	0,77	0,41	1,68	1,69	0,74	0,67	0,81	1,32	1,32	0,83	1,05

Desta tabela 17, observa-se que há diferenças significativas nos valores de Δa , Δb , ΔC , ΔH , ΔL e ΔE . Isso significa que há diferença de cor entre as amostras com e sem tratamento corona, sendo que Δa e Δb referem-se às diferenças de tonalidade à partir de coordenadas retangulares, enquanto ΔH e ΔC referem-se às diferenças de tonalidade e de pureza da cor respectivamente, porém, em coordenadas polares que, de acordo com Yoshida et al (2009), se aproximam mais da percepção do olho humano para diferenças de cor. Tanto as coordenadas retangulares do sistema CIELAB, como as coordenadas polares do sistema CIELCH, indicam que há diferença de cor entre as amostras com e sem tratamento corona.

Observa-se ainda que os valores médios de ΔE são 10,87; 12,13 e 12,07 para amostras tingidas com corante CI *Disperse Blue* 165 nas concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l respectivamente. Segundo a norma DIN 6174 (2007), valores de ΔE a partir de 3,0 indicam diferenças de cor facilmente distinguíveis aos olhos humanos, e valores acima de 6,0 são considerados muito grande. A partir dessa classificação pode-se dizer que as diferenças de cor indicadas pelos valores de ΔE , observados na tabela 17 podem ser percebidos com facilidade pelo olho humano, conforme já observado na figura 48. Observa-se também que a coordenada que mais contribui para os resultados de ΔE é a coordenada L, ou seja, a maior diferença está na intensidade da cor (luminosidade). Pode-se observar que os valores médios de ΔL são negativos, para as três concentrações de corante, indicando que as amostras tratadas com descarga corona apresentam menor luminosidade do que as amostras padrão (sem tratamento corona).

De acordo com Silva (2004), a luminosidade (L) da cor está relacionada com a quantidade de corante na fibra, sendo que quanto maior for esse valor (luminosidade), mais clara é a amostra e menos corante há na fibra. Quando a diferença de luminosidade entre uma amostra e o padrão é menor que zero, significa que a amostra apresenta luminosidade menor (maior concentração de corante) que o padrão. Então baseado nos valores de ΔL apresentados na tabela 17, pode-se afirmar que o tratamento corona em tecido de poliéster, nas condições tingimento adotadas nesse estudo, promove aumento da absorção do corante CI *Disperse Blue* 165.

A tabela 18 apresenta resultados da medição de cor em amostras com e sem tratamento corona e tingidas com corante CI *Disperse Yellow 114*, para diferentes concentrações.

Tabela 18 - Resultados de diferença de cor CIE(L*a*b*C*h°) entre as amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI *Disperse Yellow 114*, nas concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l.

Coordenadas e diferenças de cor CIEL*a*b*/CIEL* C* h° para amostras tingidas com 5 g/l de CI <i>Disperse yellow 114</i>																
Amostra	Sem tratamento corona					Com tratamento corona					Diferença de Cor					
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔH	ΔE
1	86,82	-8,95	70,92	71,48	97,19	82,64	-6,37	77,15	77,41	94,72	-4,18	2,58	6,23	5,93	3,21	7,93
2	87,60	-9,34	68,42	69,05	97,77	82,90	-6,76	77,45	77,74	94,99	-4,70	2,58	9,03	8,69	3,56	10,50
3	87,46	-9,20	70,52	71,12	97,43	82,94	-7,04	76,56	76,88	95,25	-4,52	2,16	6,04	5,77	2,81	7,85
4	87,10	-9,04	68,37	68,97	97,53	81,72	-6,56	77,25	77,53	94,85	-5,38	2,48	8,88	8,56	3,42	10,67
5	87,36	-9,23	67,10	67,73	97,83	81,91	-6,77	77,10	77,40	95,02	-5,45	2,46	10,00	9,66	3,56	11,65
Média	87,27	-9,15	69,07	69,67	97,55	82,42	-6,70	77,10	77,39	94,97	-4,85	2,45	8,04	7,72	3,31	9,72
Desvio Padrão	0,31	0,16	1,61	1,58	0,26	0,57	0,25	0,33	0,32	0,20	0,55	0,17	1,79	1,76	0,31	1,73
Coordenadas e diferenças de cor CIEL*a*b*/CIEL* C* h° para amostras tingidas com 10 g/l de CI <i>Disperse yellow 114</i>																
Amostra	Sem tratamento corona					Com tratamento corona					Diferença de Cor					
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔH	ΔE
1	84,32	-5,78	77,70	77,91	94,25	80,76	-2,54	81,51	81,55	91,78	-3,56	3,24	3,81	3,63	3,44	6,14
2	86,68	-4,73	80,18	80,32	93,38	81,40	-2,70	80,80	80,85	91,91	-5,28	2,03	0,62	0,53	2,06	5,69
3	85,87	-6,09	66,60	66,88	95,22	81,42	-2,59	80,95	80,99	91,83	-4,45	3,50	14,35	14,11	4,36	15,43
4	84,60	-5,77	76,06	76,28	94,34	81,03	-2,50	81,39	81,43	91,76	-3,57	3,27	5,33	5,15	3,55	7,20
5	85,40	-5,47	83,78	83,96	93,74	81,30	-2,63	80,78	80,82	91,86	-4,10	2,84	-3,00	-3,14	2,69	5,82
Média	85,37	-5,57	76,86	77,07	94,19	81,18	-2,59	81,09	81,13	91,83	-4,19	2,98	4,22	4,06	3,22	8,06
Desvio Padrão	0,96	0,52	6,43	6,39	0,70	0,28	0,08	0,34	0,34	0,06	0,72	0,58	6,50	6,46	0,88	4,16
Coordenadas e diferenças de cor CIEL*a*b*/CIEL* C* h° para amostras tingidas com 20 g/l de CI <i>Disperse yellow 114</i>																
Amostra	Sem tratamento corona					Com tratamento corona					Diferença de Cor					
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔH	ΔE
1	80,04	-0,79	85,36	85,36	90,53	76,07	2,18	82,82	82,85	268,49	-3,97	2,97	-2,54	-2,51	2,99	5,57
2	79,88	-0,85	83,15	83,15	90,59	75,64	2,57	82,93	82,97	268,22	-4,24	3,42	-0,22	-0,18	3,42	5,45
3	80,98	-1,50	83,69	83,70	91,03	75,27	2,93	83,65	83,70	267,99	-5,71	4,43	-0,04	0,00	4,43	7,23
4	80,07	-0,89	84,05	84,05	90,61	76,17	2,10	83,15	83,18	268,55	-3,90	2,99	-0,90	-0,88	3,00	5,00
5	80,12	-0,95	83,36	83,37	90,65	75,63	2,59	83,36	83,40	268,22	-4,49	3,54	0,00	0,03	3,54	5,72
Média	80,22	-1,00	83,92	83,93	90,68	75,76	2,47	83,18	83,22	268,30	-4,46	3,47	-0,74	-0,71	3,48	5,79
Desvio Padrão	0,44	0,29	0,87	0,87	0,20	0,37	0,34	0,33	0,34	0,23	0,74	0,59	1,07	1,07	0,59	0,85

Observa-se na tabela 18 que os valores de Δa , Δb , ΔC , ΔH , ΔL , indicam que há diferenças de cor entre as amostras com e sem tratamento corona, tingidas com o corante CI Disperse Yellow 114, nas três concentrações estudadas nesse trabalho, e os valores de ΔE são 9,72; 6,26 e 5,79 para amostras tingidas com corante amarelo nas concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l respectivamente. Esses valores indicam que assim como observado nos resultados para tingimento com corante CI *Disperse Blue* 165 (Tab.17), a diferença de cor entre as amostras com e sem tratamento corona pode ser percebida pelo olho humano, conforme apresentado na figura 49.

O valor de ΔL das amostras é negativo, para as três concentrações do corante CI *Disperse Yellow* 114 (Tab. 18), o que significa que as amostras tratadas com descarga corona apresentam menor luminosidade. Então para o CI *Disperse Yellow* 114 também, a descarga corona promove aumento da absorção de corante pelo tecido de poliéster.

A tabela 19 refere-se aos resultados da medição de cor em amostras com e sem tratamento corona e tingidas com corante CI *Disperse Red* 362, em diferentes concentrações.

Tabela 19 - Resultados de diferença de cor CIE(L*a*b*C*h°) entre as amostras de tecido de poliéster, com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI Disperse Red 362, nas concentrações de 5 g/l, 10 g/l e 20 g/l.

Coordenadas e diferenças de cor CIEL*a*b*/CIEL* C* h° para amostras tingidas com 5 g/l de CI Disperse Red 362																
Amostra	Sem tratamento corona					Com tratamento corona					Diferença de Cor					
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔC*	ΔH	ΔE
1	79,54	42,71	4,62	42,96	186,17	72,64	47,9	6,66	48,32	187,92	-6,90	5,15	2,04	5,36	1,39	8,85
2	78,44	46,64	5,29	46,94	186,47	71,67	48,7	6,5	49,08	187,61	-6,77	2,01	1,21	2,14	0,95	7,16
3	79,18	47,51	5,75	47,86	186,90	72,35	49,6	7,07	50,05	188,12	-6,83	2,04	1,32	2,20	1,04	7,25
4	79,42	45,55	5,76	45,91	187,21	72,93	48,2	6,58	48,64	187,78	-6,49	2,64	0,82	2,72	0,47	7,05
5	78,92	48,68	6,72	49,14	187,86	71,92	48,7	6,72	49,14	187,86	-7,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,00
Média	79,10	46,22	5,63	46,56	186,92	72,30	48,59	6,71	49,05	187,86	-6,80	2,37	1,08	2,48	0,77	7,46
Desvio Padrão	0,44	2,27	0,77	2,34	0,66	0,51	0,64	0,22	0,65	0,19	0,19	1,85	0,75	1,92	0,54	0,78
Coordenadas e diferenças de cor CIEL*a*b*/CIEL* C* h° para amostras tingidas com 10 g/l de CI Disperse Red 362																
Amostra	Sem tratamento corona					Com tratamento corona					Diferença de Cor					
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔC*	ΔH	ΔE
1	71,22	50,4	8,12	51,05	189,15	65,54	47,6	8,69	48,37	190,35	-5,68	-2,82	0,57	-2,68	1,04	6,37
2	71,69	49,39	7,78	50,00	188,95	64,59	48,7	9,25	49,54	190,76	-7,10	-0,72	1,47	-0,46	1,57	7,29
3	72,43	48,82	7,52	49,40	188,76	63,96	48,3	9,57	49,19	191,22	-8,47	-0,57	2,05	-0,21	2,12	8,73
4	71,46	50,27	7,99	50,90	189,03	64,8	47,9	9,07	48,70	190,73	-6,66	-2,42	1,08	-2,20	1,48	7,17
5	71,56	49,7	7,85	50,32	188,98	64,83	48,2	9,1	49,08	190,68	-6,73	-1,47	1,25	-1,24	1,48	7,00
Média	71,67	49,72	7,85	50,33	188,97	64,74	48,12	9,14	48,98	190,75	-6,93	-1,60	1,28	-1,36	1,54	7,31
Desvio Padrão	0,46	0,65	0,23	0,68	0,14	0,57	0,42	0,32	0,45	0,31	1,01	1,00	0,54	1,07	0,38	0,87
Coordenadas e diferenças de cor CIEL*a*b*/CIEL* C* h° para amostras tingidas com 20 g/l de CI Disperse Red 362																
Amostra	Sem tratamento corona					Com tratamento corona					Diferença de Cor					
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔC*	ΔH	ΔE
1	63,87	48,36	9,36	49,26	190,95	56,08	44,3	10,02	45,43	192,74	-7,79	-4,05	0,66	-3,83	1,48	8,80
2	62,42	48,1	9,71	49,07	191,41	54,88	43,2	9,66	44,25	192,61	-7,54	-4,92	-0,05	-4,82	0,97	9,00
3	62,14	48,02	9,25	48,90	190,90	55,79	45	10,03	46,07	192,57	-6,35	-3,05	0,78	-2,83	1,38	7,09
4	61,79	48,09	9,59	49,04	191,28	54,44	44,8	9,99	45,88	192,58	-7,35	-3,31	0,40	-3,16	1,07	8,07
5	63,15	48,09	9,53	49,03	191,21	55,49	43,2	10,78	44,52	194,01	-7,66	-4,89	1,25	-4,50	2,28	9,17
Média	62,67	48,13	9,49	49,06	191,15	55,34	44,09	10,10	45,23	192,90	-7,34	-4,04	0,61	-3,83	1,44	8,43
Desvio Padrão	0,83	0,13	0,18	0,13	0,22	0,67	0,85	0,41	0,81	0,62	0,58	0,87	0,48	0,85	0,52	0,86

A partir dos valores de Δa , Δb , ΔC , ΔH , ΔL , e ΔE observados na tabela 19 para amostras tingidas com corante CI *Disperse Red* 362 nas diferentes concentrações, pode-se dizer que há diferença de cor entre as amostras com e sem tratamento corona. Observa-se os valores de ΔE são 7,46; 7,31 e 8,43 respectivamente, e conforme discussões referentes às tabelas 17 e 18, essas diferenças de cor podem ser percebidas pelo olho humano, como observa-se na figura 50.

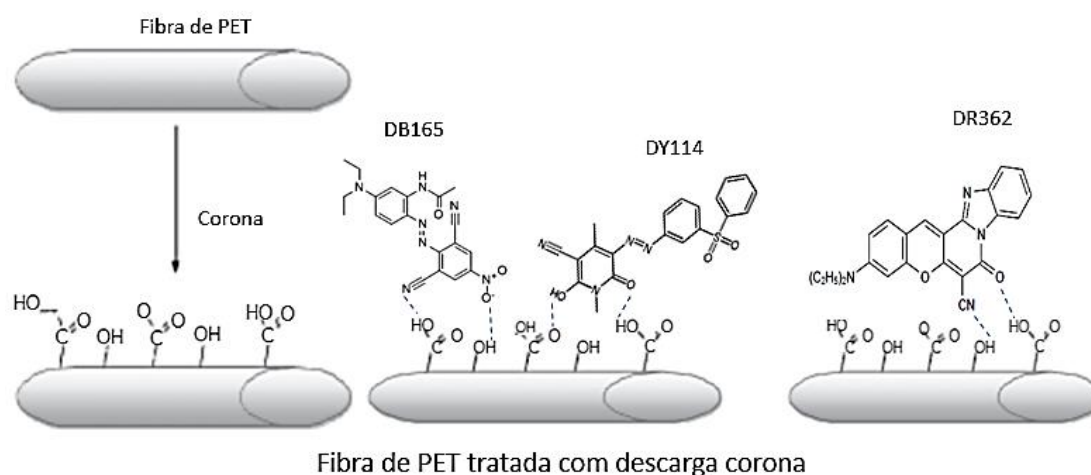
Como nas amostras tingidas com os corantes CI *Disperse Blue* 165 e CI *Disperse Yellow* 114, nas amostras tingidas com corante CI *Disperse Red* 362 também observa-se que os valores de ΔL são negativos, indicando que as amostras com descarga corona apresentam menor luminosidade em relação àquelas sem tratamento corona. Esses resultados da tabela 19, indicam que nesse caso também, o tratamento corona promove aumento da absorção de corante pelo tecido de poliéster.

Sendo assim, baseando-se nos resultados observados nas tabelas 17, 18 e 19 pode-se afirmar que o tratamento corona promove o aumento da absorção de corante pelo tecido de poliéster, e observaram-se esse comportamento para os três corantes e concentrações estudados nesse trabalho.

Acredita-se que o aumento de absorção de corante pelo tecido de poliéster aqui observado, está relacionado com o aumento de molhabilidade desse material, promovido pelo tratamento corona, e evidenciado pelos resultados de ensaios de hidrofiliidade, ângulo de contato e capilaridade (tópicos 4.1, 4.2 e 4.3). Isso porque, de acordo com Koh (2011) com maior molhabilidade, ocorre melhor interação entre o banho de tingimento e o tecido, aumentando assim o contato entre as fibras do tecido e o corante presente no banho.

De acordo com Dave et al. (2013) e Kamel et al. (2011), a absorção de corante pela fibra, pode ser favorecida também, pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos cromóforos do corante e os grupos oxigenados presentes na fibra após o tratamento corona, conforme sugere a figura 51.

Figura 51 - Interação entre fibra de poliéster tratada com descarga corona e corante disperso



Fonte: Adaptado de Dave et al. (2013)

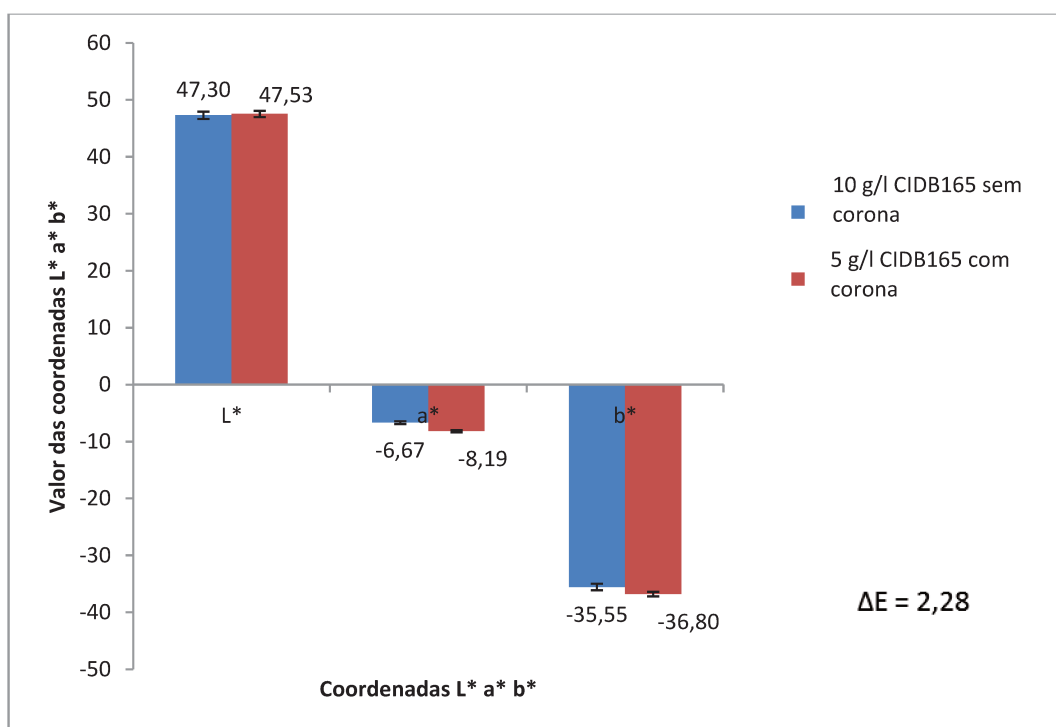
Visto que os resultados de medição de cores apresentados nesse tópico, mostram que o tratamento corona promove aumento de absorção de corante pelo tecido de poliéster, isso indica a possibilidade de redução da quantidade de corante necessária para obter uma determinada cor, em tingimento de poliéster pelo processo contínuo. Além de trazer economia para o processo (uso de menor quantidade de corante), a quantidade de corante descartada com o efluente também seria reduzida.

4.7.3 Redução de uso de corante

No sentido de elucidar a potencialidade do tratamento corona no que tange ao processo de tingimento de tecido de poliéster pelo processo contínuo, com corantes dispersos, realizou-se a medição de cor em amostras sem tratamento corona, tingidas com corantes *Cl Disperse Blue 165*, *Cl Disperse Yellow 114* e *Cl Disperse Red 362*, nas concentrações de 10 g/l e 20 g/l de corante, compararam-se os resultados com os obtidos nas medições em amostras com tratamento corona, tingidas com os mesmos corantes, porém, com a metade da concentração, ou seja, 5 g/l e 10 g/l respectivamente.

As figuras 52 e 53 apresentam os resultados da medição de cores (sistema CIELAB) em amostras tingidas com corante CI *Disperse Blue* 165, sendo que no eixo das abcissas (x) tem-se as coordenadas de cor $L^* a^* b^*$ e no eixo das ordenadas (y) tem-se os valores dessas coordenadas de cor.

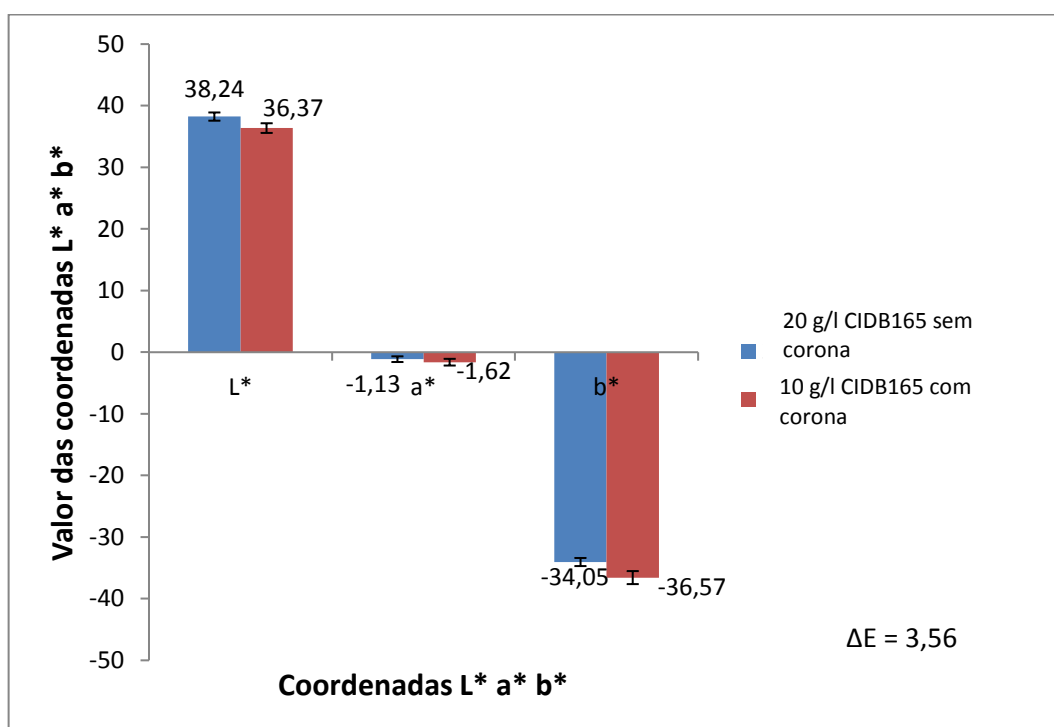
Figura 52 - Coordenadas CIE $L^*a^*b^*$ para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI *Disperse Blue* 165 nas concentrações 5 g/l e 10 g/l.



Observa-se na figura 52 que os valores de $L^* a^* b^*$ são bastante próximos para amostras com tratamento corona, tingidas com 5 g/l de corante e amostras sem tratamento corona, tingidas com 10 g/l de corante. Observa-se também que o valor de ΔL nesse caso é 0,23, que é imperceptível ao olho humano. Esses resultados indicam que a quantidade de corante absorvida pelas amostras tingidas nas duas condições de tingimento apresentadas (5 g/l e 10 g/l) são praticamente iguais, ou seja, o tratamento corona em tecido de poliéster proporciona a obtenção de uma cor que seria conseguida usando-se concentração de 10 g/l de corante,

usando-se a metade dessa concentração (5 g/l). Isso representa economia de 50% da quantidade de corante necessária para obter essa cor.

Figura 53 - Coordenadas CIE L*a*b* para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI *Disperse Blue* 165, nas concentrações 10 g/l e 20 g/l.

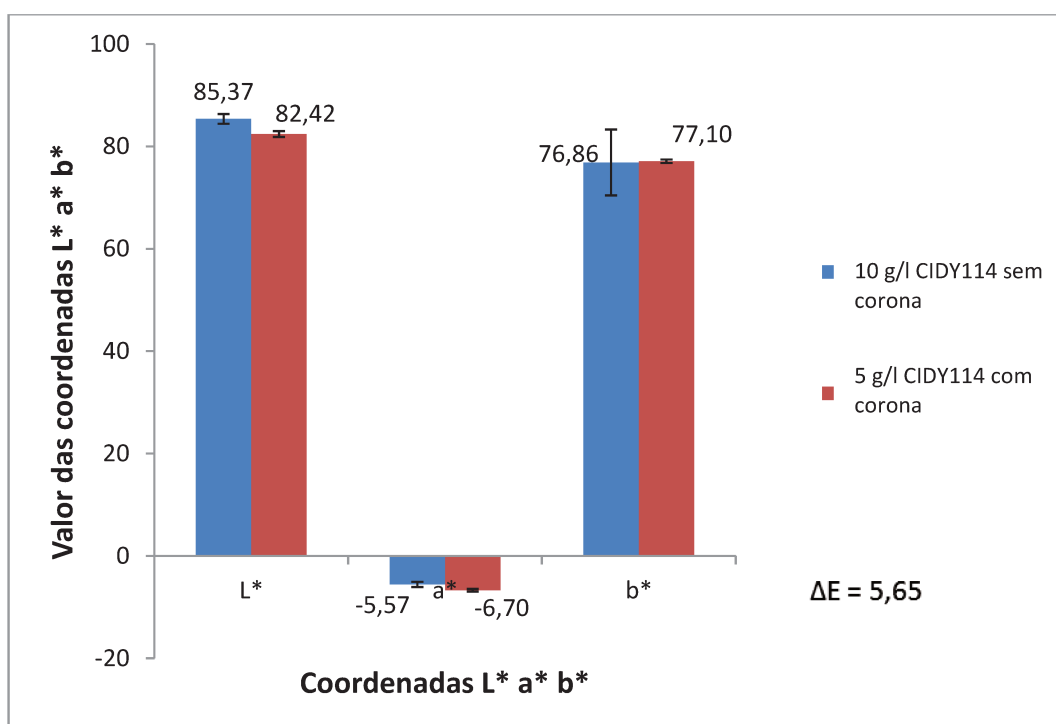


Observa-se na figura 53 que para as amostras com tratamento corona, tingidas com 10 g/l de corante e amostras sem tratamento corona tingidas com 20 g/l de corante, os valores das coordenadas L* a* b* são próximos e o valor de ΔL (diferença de luminosidade) é -1,87. Esses valores indicam o mesmo comportamento observado na figura 52, o que permite concluir que o tratamento corona em tecido de poliéster proporciona redução de 50% da concentração de corante CI *Disperse Blue* 165 usada para se obter a mesma cor que seria obtida com 20 g/l de corante, para amostras sem tratamento corona.

As figuras 54 e 55 apresentam os resultados da medição de cores em amostras tingidas com corante CI *Disperse Yellow* 114, sendo que no eixo das

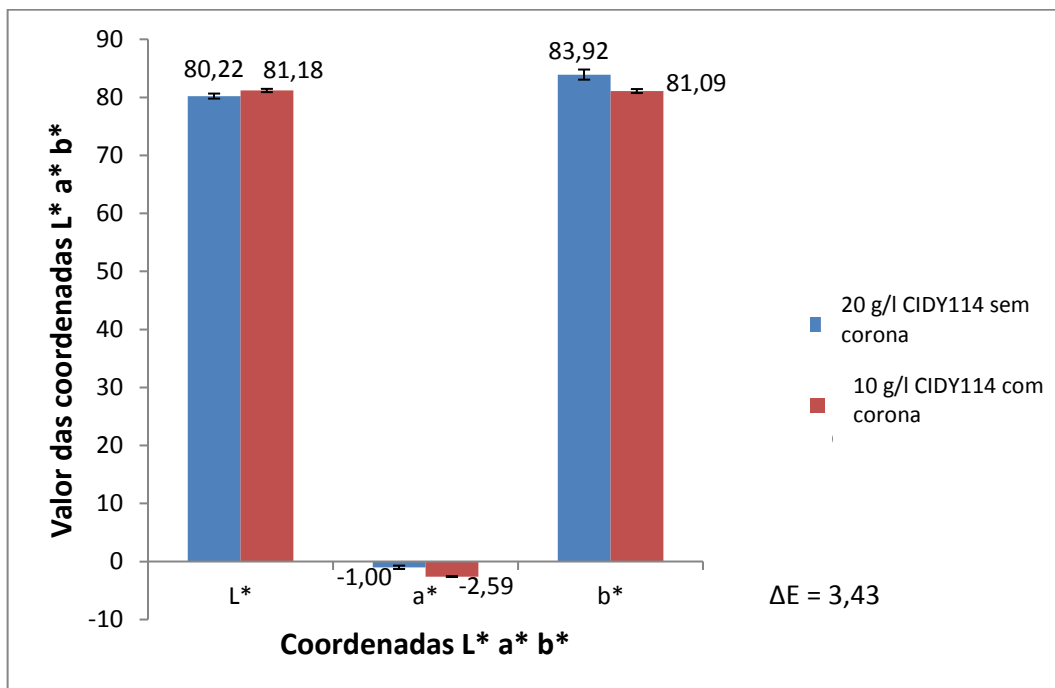
abscissas (x) tem-se as coordenadas de cor $L^* a^* b^*$ e no eixo das ordenadas (y) os valores dessas coordenadas de cor.

Figura 54 - Coordenadas CIE $L^*a^*b^*$ para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI *Disperse Yellow* 114, nas concentrações 5 g/l e 10 g/l.



Pode-se observar na figura 54 que as amostras com tratamento corona tingidas com 5 g/l de corante e amostras sem tratamento corona tingidas com 10 g/l de corante apresentam diferenças pequenas nos valores $L^* a^* b^*$, e o valor de ΔL é -2,95 (amostra com tratamento corona com maior concentração de corante na fibra), o que representa cerca de 50% de redução de uso de corante nesse caso também, como observado nos tingimentos com o corante CI *Disperse Blue* 165.

Figura 55 - Coordenadas CIE L*a*b* para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI *Disperse yellow* 114, nas concentrações 10 g/l e 20 g/l.



A figura 55 mostra que para as amostras com tratamento corona, tingidas com 10 g/l de corante e amostras sem tratamento corona tingidas com 20 g/l de corante CI *Disperse yellow* 114, os valores das coordenadas L* a* b* também são próximos e o valor de ΔL é 0,96 (não perceptível à visão humana). Isso indica que o tratamento corona em tecido de poliéster possibilita chegar à mesma cor obtida com 20 g/l de corante CI *Disperse yellow* 114, em tecido sem tratamento corona, usando concentração 10 g/l de corante, ou seja, redução de 50 % da quantidade de corante.

As figuras 56 e 57 apresentam os resultados da medição de cores em amostras tingidas com corante CI *Disperse Red* 362, sendo que no eixo “x” tem-se as coordenadas de cor L* a* b* e no eixo “y” tem-se os valores dessas coordenadas.

Figura 56 - Coordenadas CIE L*a*b* para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI *Disperse Red 362*, nas concentrações 5 g/l e 10 g/l.

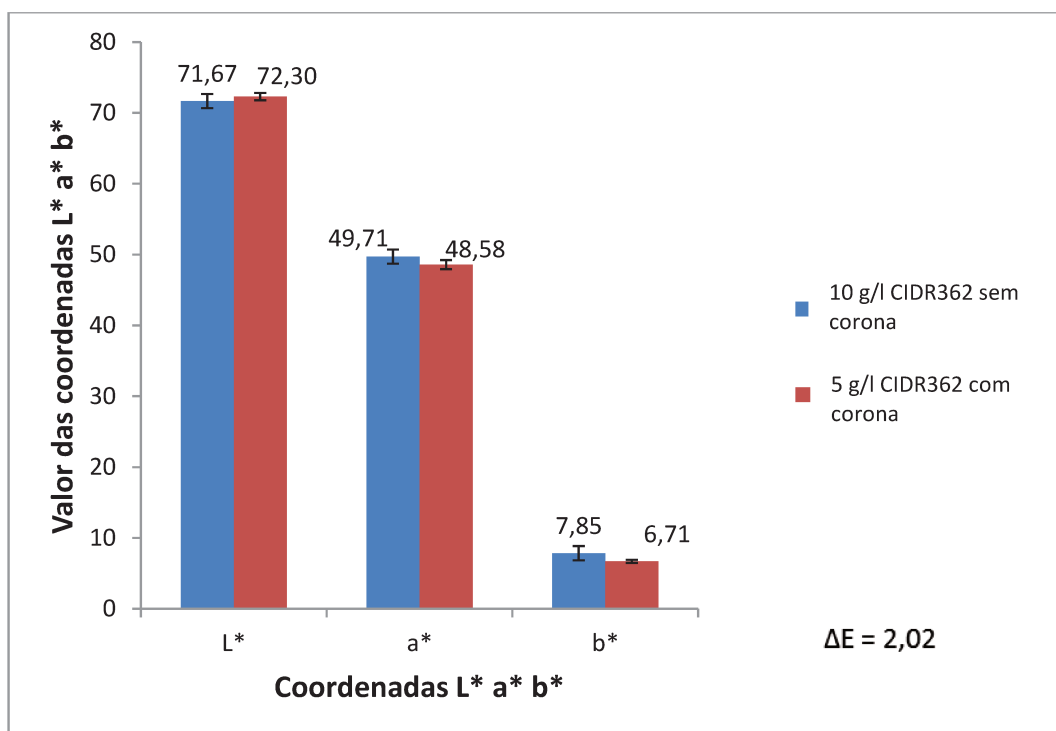
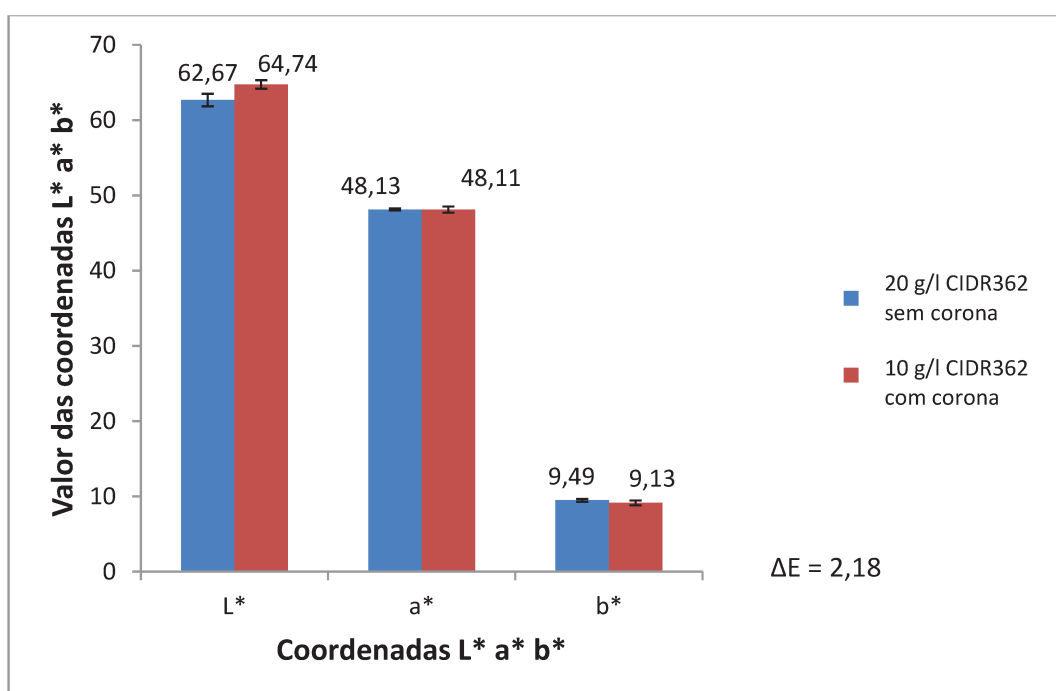


Figura 57 - Coordenadas CIE L*a*b* para amostras com e sem tratamento corona, tingidas com corante CI *Disperse Red 362*, nas concentrações 10 g/l e 20 g/l.



Pode-se observar nas figuras 56 e 57 o mesmo comportamento observado nas figuras 52 e 53 (tingimento com o corante *CI Disperse Blue* 165) e figuras 54 e 55 (tingimento com corante *CI Disperse Yellow* 114), ou seja, os valores das coordenadas são próximos, indicando que os pares de cores comparados são praticamente iguais.

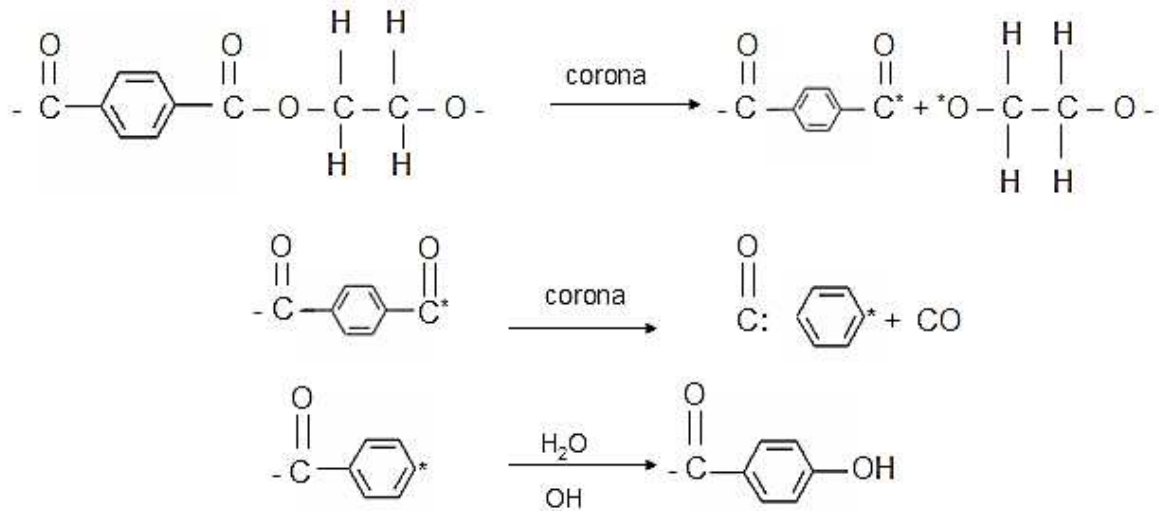
Observa-se que para as amostras com tratamento corona, tingidas com 5 g/l de corante *CI Disperse Red* 362 e amostras sem tratamento corona tingidas com 10 g/l do mesmo corante, os valores das coordenadas são próximos e o valor de ΔL é -1,14; E para as amostras com tratamento corona, tingidas com 10 g/l de corante e amostras sem tratamento corona tingidas com 20 g/l o ΔL é 0,36. Esses resultados indicam redução de cerca de 50% no uso de corante *CI Disperse Red* 362 em amostras tratadas com descarga corona em relação ao tingimento com o mesmo corante em amostras sem tratamento corona.

4.8 Mecanismo de modificação de superfície do PET

O tratamento corona em PET foi estudado por Dave et al. (2013), Gorenssek (2010) e Han (2014), e esses autores mostraram por meio de espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR), que o tratamento corona promove a formação de grupos carboxílicos e hidroxílicos na superfície desse material. E no nosso trabalho acreditamos que também ocorre a formação desses grupos oxigenados no tecido de PET, e isto se justifica pelo aumento da hidrofiliidade do tecido, diminuição do ângulo de contato e aumento da altura capilar, discutidos nos tópicos 4.1, 4.2 e 4.3.

Owens (1975) propôs um mecanismo de cisão de cadeia para formação de grupos fenólicos em PET, tratado por descarga corona, conforme mostra a figura 57, onde se vê que o tratamento corona promove quebra da cadeia polimérica do PET, e subsequente reação com espécies químicas presentes no ar, dando origem a grupos hidroxilos no material polimérico.

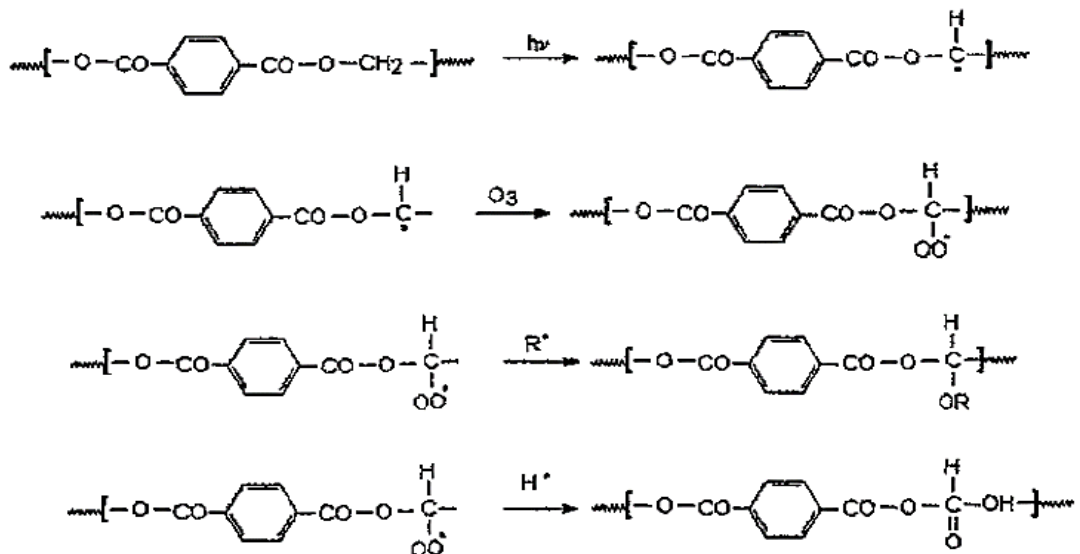
Figura 58 - Mecanismo de formação de fenol em filme de PET tratado por descarga corona



Fonte: OWENS (1975).

DING (2014) propôs mecanismo de formação de grupos carboxílico em PET tratado com descarga corona, conforme apresenta a figura 58.

Figura 59 - Mecanismo de formação de grupos carboxílicos



Com base nos resultados aqui obtidos e destes encontrados na literatura, pode-se inferir que a energia que incide na superfície do polímero durante a descarga corona provavelmente provoca cisão de cadeias na superfície, com subsequente retirada de átomos de hidrogênio e formação de radicais livres na superfície. Essas espécies ativas reagem com a superfície do polímero formando uma superfície oxidada.

4.9 Diagrama de produção têxtil

As figuras 60 e 61 apresentam diagramas da cadeia têxtil convencional (sem tratamento corona) e com tratamento corona respectivamente.

Figura 60 - Diagrama da cadeia têxtil

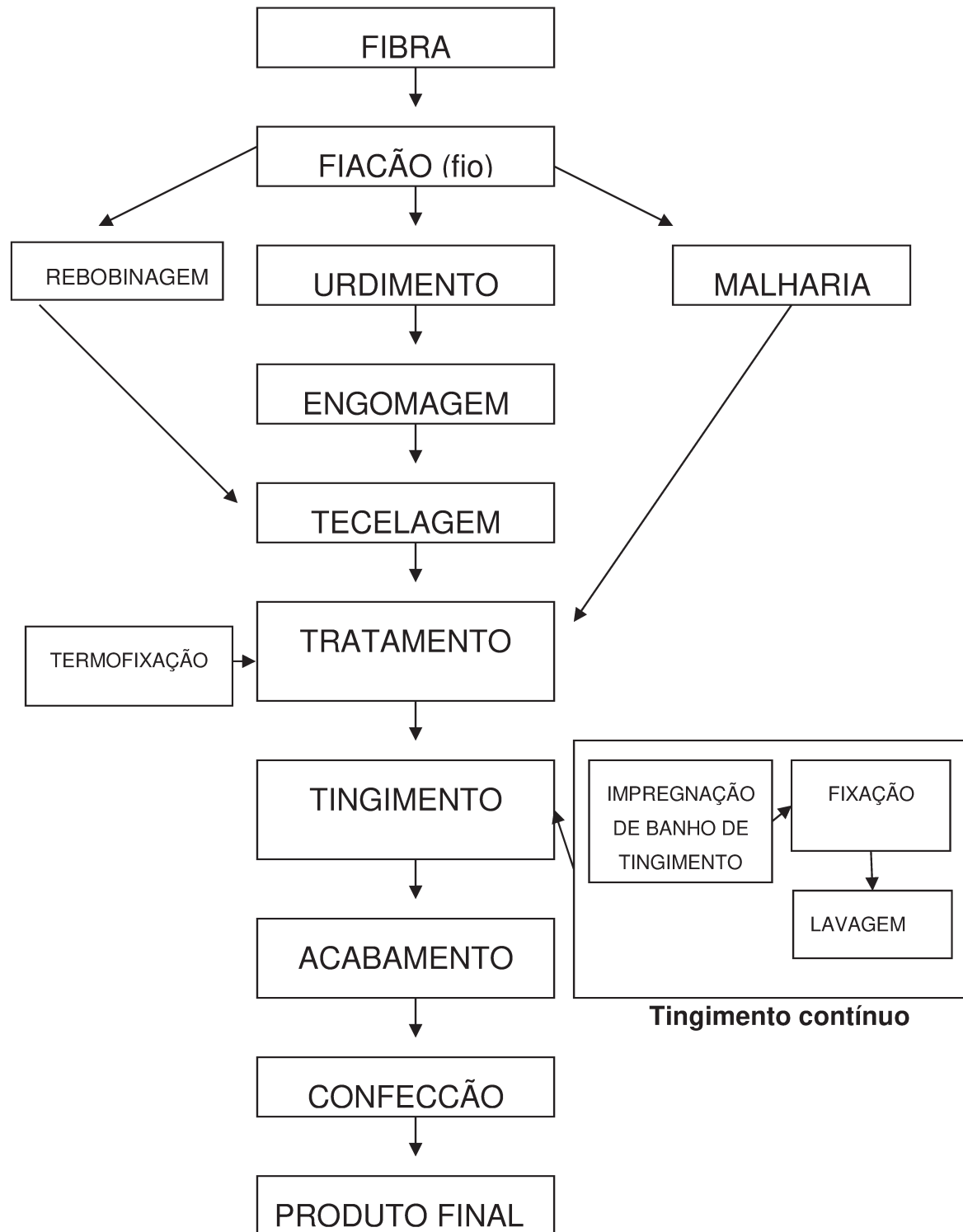
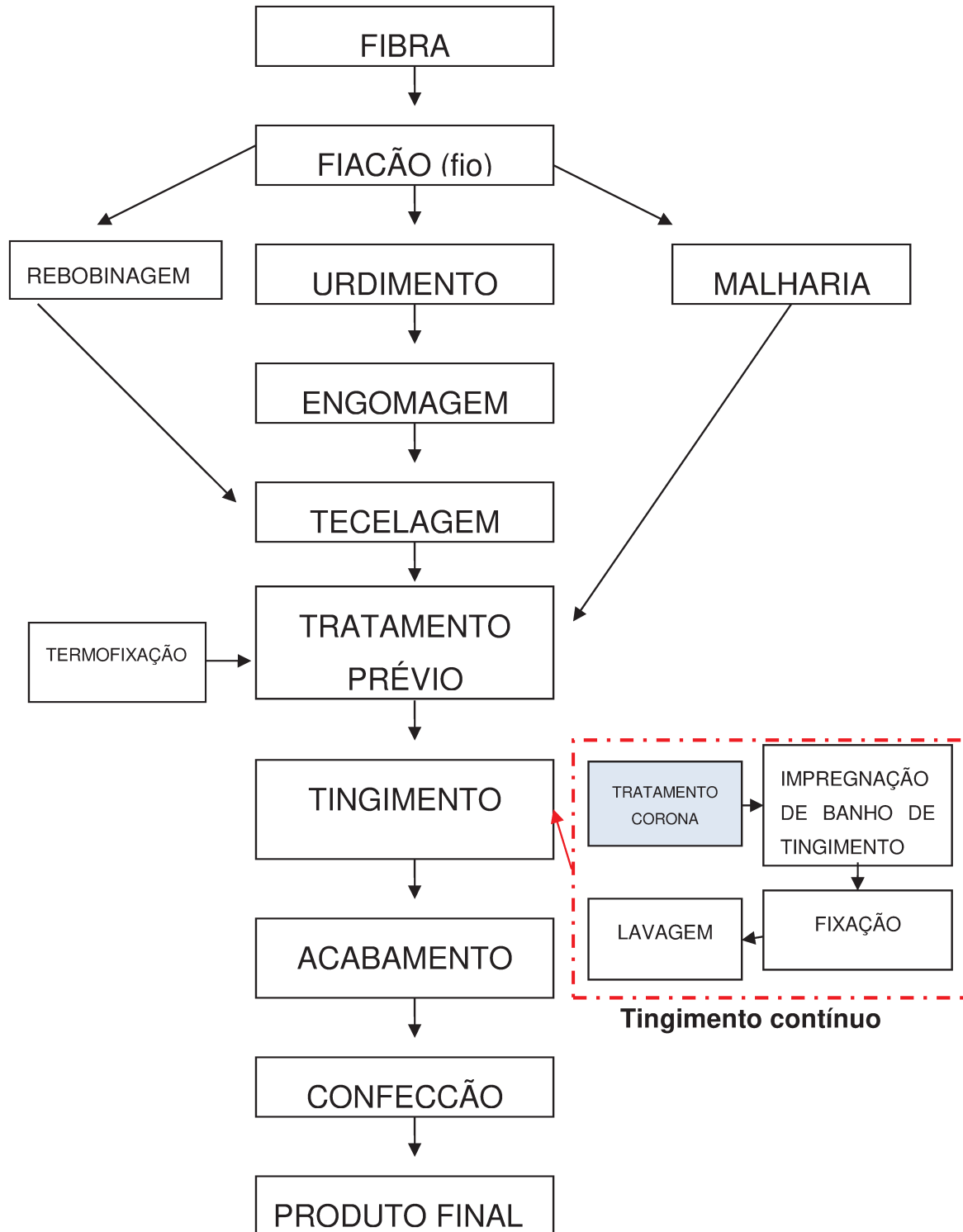


Figura 61 - Diagrama da cadeia têxtil com tratamento corona.



A figura 61 apresenta diagrama da cadeia têxtil com proposta de adaptação de uma estação de tratamento corona no processo de tingimento contínuo de tecido de poliéster.

Embora a tecnologia de tratamento corona, de maneira geral, seja bem conhecida, os efeitos de sua aplicação no segmento têxtil ainda estão sendo estudados bem como seu potencial de ganhos. Como se vê nesse trabalho, a inclusão de uma estação de tratamento corona no processo de tingimento contínuo, pode trazer vários benefícios ao tecido, resultando na diminuição do uso de corantes no processo de tingimento, o que traria redução de custos para esse processo.

5 Conclusões

Neste trabalho, envolvendo tecidos de poliéster utilizados na indústria têxtil, avaliou-se a aplicação do tratamento corona como alternativa ao beneficiamento deste tipo de tecido, especialmente no que tange ao processo de tingimento com os corantes dispersos CI *Disperse Blue* 165, CI *Disperse Yellow* 114 e CI *Disperse Red* 362, com diferentes concentrações (5g/l, 10g/l e 20g/l). Realizaram-se medidas em amostras de tecido, tanto no sentido da trama quanto urdume, com o objetivo de avaliar propriedades físico-químicas, como por exemplo, força para ruptura, percentual de alongamento, hidrofiliidade, microscopia eletrônica de varredura, colorimetria (CIELAB e CIELCH) e respectivas análises estatísticas, dentre outras medidas, para amostras de tecido de poliéster com e sem tratamento corona. De acordo com os resultados obtidos para tecido de poliéster, pode-se concluir que:

- O tratamento corona promove aumento da hidrofiliidade dos tecidos de poliéster sendo necessário apenas 2s de tempo de tratamento, e o mesmo efeito pode ser observado nos dois lados do tecido (frente e verso).
- Para tecido de poliéster destinado a processos de beneficiamento a úmido, os efeitos do tratamento corona na propriedade de hidrofiliidade desse material, tem duração de cerca de 5 horas.
- O tratamento corona promove diminuição do ângulo de contato de 101° para 0°, em tecido de poliéster;
- O tratamento corona ocorre simultaneamente nos dois lados do tecido.
- O tratamento melhora o espalhamento por capilaridade da solução de corante no tecido, sendo que nas amostras sem tratamento a altura capilar observada foi de 0 mm e após o tratamento, 65 mm no sentido da trama e 82 mm no sentido do urdume;
- O tratamento corona, nas condições aplicadas nesse trabalho, causa diminuição no valor da força de ruptura em 14% no sentido da trama e 10% no sentido do urdume, e diminui 12% o alongamento no sentido da trama e 10% no sentido da urdume;
- O tratamento corona aumenta a rugosidade da superfície das fibras de poliéster.

- O tratamento corona não promove modificações perceptíveis na cor do tecido antes do tingimento ($\Delta E = 0,81$).
- O tratamento corona melhora as propriedades tintoriais do tecido de poliéster, ou seja, melhora a absorção de corantes dispersos (CI Disperse Blue 165, CI Disperse Yellow 114, CI Disperse Red 362) em tingimento contínuo;
- O tratamento corona possibilita obtenção de cores com menor luminosidade (ΔL^* negativo) no tingimento pelo processo contínuo, indicando aumento de absorção de corante para os três corantes estudados, sendo que os valores médios de ΔL foram: $\Delta L = -10,29$ para CIDB165, $\Delta L = -4,5$ para CIDY114 e $\Delta L = -7,0$ para CIDR362.
- O tratamento corona proporciona redução de cerca de 50% no consumo de corantes (CI Disperse Blue 165, CI Disperse Yellow 114, CI Disperse Red 362) no tingimento por processo contínuo.

Com base em tais resultados e conclusões observa-se a grande potencialidade do uso do tratamento corona como alternativa no beneficiamento de tecidos de poliéster da indústria têxtil, destacando-se o curto tempo de tratamento corona (2 s) e o rendimento em cor mais escura (menor luminosidade) com cerca de metade do corante necessário em típico processo contínuo, o que diminuiria os custos do processo. Ao lado destes indicadores, cabe ressaltar que diminui a carga de corante no efluente.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Testar em processo de tingimento por esgotamento;
- Testar para outras cores de corantes dispersos;
- Testar para outras classes de corantes;
- Testar para outros materiais utilizados na indústria têxtil;
- Estudar efeitos causados nos valores da força para ruptura e % de alongamento.

6 Referências Bibliográficas

ABRAFAS – Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas; **Estatísticas**, ano 2016. [internet] Disponível em: <<http://www.abrafas.org.br>>, acessado em 18/08/2017.

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

ANGELO, S. S. **Plasma-surface interaction**. In: Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Germany, 2010.

ARAUJO, M. C.; MELO, E. M. **Manual de Engenharia Têxtil. V. 1 e 2**. Fundação Cauloste Gulbenkia. Lisboa. Portugal, 1984.

ASSIS, A. H. C. **Avaliação das Mudanças Ocorridas em Fibras de Poliéster Submetidas a Tratamento Alcalino e Enzimático**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba 2012.

ASTM D5946 – Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements

AWAJA, F.; GILBERT, M.; KELLY, G.; FOX, B.; PIGRAM, P.J. **Adhesion of polymers**. Progress in Polymer Science. v. 34, p. 948–968, 2009.

BARBOSA, M. C.; ROSA, S. E. S.; CORREA, A. R.; DVORSAK, P. GOMES, G. L. **Setor de fibras sintéticas e suprimento de intermediários petroquímicos**, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 20, p. 77-126, set. 2004.

BRZEZIŃSKI, S.; POŁOWIŃSKI, S.; KOWALCZYK, D.; KARBOWNIK, I.; MALINOWSKA, G. **Effect of the Corona Discharge Treatment of Polyester Fabrics on their Adhesive Properties**. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2009, Vol. 17, No. 4 (75) pp. 98-102.

BRIGGS, D.; RANCE, D. G.; KENDALL, C. R.; BLYTTIC, A. R. **Surface modification of poly (ethylene terephthalate) by electrical discharge treatment**. Polymer, vol 21, p. 895 -900, 1980.

BUYLE, G. **Tuning the Surface Properties of Textile Materials**. In: Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Germany, 2010.

CANEVAROLO Jr, S.V. **Ciência dos polímeros**. 3 ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CARVALHO, J.G.; SINEZIO, J.C.C. **Efeitos do Tratamento Corona nas Propriedades Mecânicas em Tecido de Poliéster**. Revista Química Têxtil, ISSN 0102-8235, Nº 121, Pg. 62 a 70, Dez/2015.

CARVALHO, J.G.; SINEZIO, J.C.C.; GIORDANO, J. B. **Medidas quantitativas de absorção de água em tecidos de algodão e poliéster antes e após tratamento corona**. Revista Química Têxtil, ISSN 0102-8235, Nº 108, p. 58-67, 2012.

CARVALHO, J.G.; SINEZIO, J.C.C. **Caracterização de tecido de poliéster pós tratamento corona**. In: 11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão. CD, 2011.

CHAN, C. M. **Polymer surface modificacion and characterization**. Munich: Hanser/Gardner Publications INC.,1994, p.285.

CHARTER NEX FILMS; **The impact of corona treatment on seal strength**, 2015. [Internet] Disponível em:< <http://charternex.com/resource-center/white-papers/impact-of-corona-treatment/>>. Acessado em: 09/11/2017.

CHATTERJEE, A., SINGH, P.; **Studies on Wicking Behaviour of Polyester Fabric**, Hindawi Publishing Corporation Journal of Textiles, vol 2014, Fev 2014.

CHEMICALBOOK; **Disperse Blue 165**, 2016. [internet] Disponível em: <http://www.chemicalbook.com/ProductList_en.aspx?kwd=Disperse%20blue%2016> Acessado em: 30/11/2017.

CHEMICALBOOK; **Disperse Yellow 114**, 2017. [internet] Disponível em: <http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3875498.htm>. Acessado em: 30/09/2017.

CRQ – Conselho Nacional de Química – IV Região. Química Viva. **Corantes e Pigmentos**. [internet] Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos> Acessado em 20/11/2015.

DAVE, H.; KIKANE, P.; CHADWANI, N.; NEMA, S. K. **Surface Modification of Polyester Fabric by Non-Thermal Plasma Treatment and Its Effect on Coloration Using Natural Dye**. Journal of Polymer Materials, Vol. 30, No. 3, July 2013, pg. 291-304.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura**, Aplicações e Preparação de Amostras. EDPUCRS, Porto Alegre, 2007.

Deutsches Institut für Normung. DIN 6174: **Colorimetric evaluation of colour coordinates and colour differences** according to the approximately uniform cielaab colour space. 2007, pg 10.

DING, L.; SHAO, L.; BAI, Y. **Deciphering the mechanism of corona discharge treatment of BOPET film**. Royal Society of Chemistry, April 2014.

ELABID, A. E. A.; ZHANG, J.; SHI, J.; GUO, Y.; DING, K.; ZHANG, J. **Improving the low temperature dyeability of polyethyleneterephthalate fabric with dispersive dyes by atmospheric pressure plasma discharge.** Applied Surface Science, Vol. 375, January 2016, Pg. 26–34.

GASI, F.; BITENCOURT, E. **Estudo das Propriedades de Conforto em Tecidos de Malha das Fibras de Poliéster e Poliamida 6.6:** Permeabilidade ao Vapor, Transporte de umidade e Proteção Ultravioleta. REDIGE – Revista de Inovação e Gestão Estratégica, vol 1, nº 1, 2010, pg 113 – 126.

GIORDANO, J. B. **Tratamento corona sobre superfícies têxteis.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007. Tese de Doutorado.

GONÇALVES, M. C. **Microscopia Eletrônica de Varredura,** in: CANEVAROLO Jr, S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2004, pg 165 – 175.

GORENSEK, M.; GORJANK, M.; BUKOSEK, V. **Functionalization of PET Fabric by Corona and Nano Silver.** Textile Research Journal, Vol 80, 2010, pg 253–262

GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis.** Revista Química Nova, Vol. 23, 2000, pg. 71-78.

GUILLÉN, J. G. **Nomes genéricos das fibras químicas normativas e legislação.** Revista Química Têxtil, ano XXVI, nº 70, pg. 29, Mar. 2003.

HAN, S. H.; KIM, B. J.; PARK, J. S. **Effects of the corona pretreatment of PET substrates on the properties of flexible transparent CNT electrodes.** Thin Solid Films Nº 572, 2014, Pg. 73–78.

HEGDE, R.; DAHIYAL, A.; KAMATH, M. G.; **Poliéster Fiber.** April, 2004. Disponível em: <http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Polyester%20fiber.htm>. Acessado em: 23/12/2015.

HOCKER, H. **Plasma Treatment of Textile Fibers.** Pure Appl. Chem., vol. 74, No. 3, p.423 – 427, 2002.

HOSSAIN, M. M.; HERRMANN, A. S.; HEGEMANN D. **Plasma hydrophilization on different textile structures.** Plasma Process. Polim. Vol. 3, p.299 – 307, 2006.

HUANG, W.; QIAN, H. **structural characterization of c.i. disperse yellow 114.** Dyes And Pigments, Nº 77, Aug 2007, pg 446 - 450 .

IMAIZUMI, A.; YOSHIKUMI, K.; FUJITA T. **The Effect of Solar Irradiation on the Fading of Nylon and Polyester Fabrics Dyed with Selected Disperse Dyestuffs on Radiant Energy Basis.** Environmental Technology, Vol. 25, pp 451-458, February 2004.

INFOESCOLA; **Espectro Eletromagnético**. [internet] Disponível em: <<http://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/>>, Acessado em 03/10/2014.

JOSEPH, P. D.; ZAHID, M.; DHANOA, J.; SOUZA, G. B. D.; GROOM, H; LAMBIE, M. **Potent Mutagenicity in the Ames Test of 2-Cyano-4-Nitroaniline and 2,6-Dicyano-4-Nitroaniline, Components of Disperse Dyes**. Environmental and Molecular Mutagenesis, Vol. 57, 2016, Pg 10-16.

KAMEL, M. M.; ZAWAHRY, M. M. E.; HELMY, H.; EID, M. A. **Improvements in the dyeability of polyester fabrics by atmospheric pressure oxygen plasma treatment**. The Journal of the Textile Institute, 102:3, Feb 2001, p. 220-231

KIM, H. R.; SONG, W. S. **Lipase Treatment of Polyester Fabrics**. Fibers and Polymers, Vol.7, No.4, 2006, Pg339-343.

KLEIN, A. G. **Industrial Color Physics**. Springer, New York, 2010, p.497.

KOH, J.; HAUSER, P. **Dyeing with Disperse Dyes, Textile Dyeing**. (Ed.), ISBN: 978-953-307-565-5, InTech, December, 2011. [internet] Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/textile-dyeing/dyeing-with-disperse-dyes>>. Acessado em: 05/03/2016.

KUEHNI, R. G. **Avaliação da Diferença Visual da Cor Valorizando as Condições**. Revista Química Têxtil, nº 94, Mar 2009, pg 6 -10.

KUEHNI, R. G. **Color – An Introduction to Practice and Principles**. Wiley-Interscience Publication, New York, 1997, p.186.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. **Processos Químicos Têxteis: Tingimento Têxtil – Volume III**. 2ª Edição, Universidade Federal do Rio Grande do Norte., 2008.

LOPES, S. A. **Estudos de Propriedades de Não Tecidos de Polipropileno Tratados por Descarga Corona e Plasma de Rádio Frequência**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2012. Dissertação de Mestrado

LOUZI, V. C. A. **Estudo do Efeito do tratamento Corona Aplicado a Monofilamentos de Polímeros Sintéticos**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2015. Dissertação de Mestrado.

LUDEWIG, H. **Polyester fibres chemistry and technology**. New York: Wiley-Interscience Publication, pg. 453, 1964.

MARISANTA. **100, 200, 1000 fios, O Que significa isso**. [internet] Disponível em: <<https://marisantablog.wordpress.com/2012/09/20/100-200-1-000-fios-o-que-significa-isto/>>. Publicado em 20 de setembro de 2012. Consultado em 03/03/2016.

MASKELL, B. R. **The effect of humidity on a corona discharge in air**. Technical Report 40106, Royal Aircraft Establishment, Jun 1970.

MATHER, R. R.; WARDMAN, R. H. **The chemistry of textile fibers**. Royal Society of Chemistry, 2nd Edition, 466 pg, 2015.

MEDEIROS, M. K. **Beneficiamento têxtil**. [internet] Disponível em: <http://www2.anhembibrasil.br/html/ead01/tecnol_textil/aula6.pdf> Consultado em: 05/09/2017.

MELO, C. G.; SOUZA, R. C.; ROSA, J. M. **Colorimetria: O Banco de Dados em Tinturaria**. Revista Química Têxtil, nº 95, Jun 2009, pg 36-47.

MENDES, L. H., Sinézio, J. C. C. **Efeitos do tratamento corona em filmes de Poliéster**. VI congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

MINITAB. **Conheça o Minitab 16**. [internet] Disponível em: <http://www.minitab.com/uploadedFiles/Documents/meetminitab/PT16_MeetMinitab.pdf> Consultado em: 10/08/2015.

MONREVAL, P. P. N. **Análise da Diferença de Cor Entre Exemplares de Cores Munsell**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007. Dissertação de Mestrado.

MUNDO DA COR. **CIELAB OU L* a* b***. [internet] Disponível em: <http://www.mundodacor.com.br/Docs/CIELAB_Lab.pdf>, Acessado em: 10/09/2014.

NBR 11912 – Determinação da resistência à tração e alongamento de tecido plano.

NBR 13000 – Determinação da hidrofiliabilidade do tecido.

NUNN, D. M. **The Dying of Synthetic Polimers and Acetate**. SDC, Brandford, 1979.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. Third edition, New York: Wiley-Interscience Publicacion, pg. 12-194, 1991.

OWENS, D.K. **The mechanism of corona and ultraviolet light-induced self-adhesion of poly(ethylene terephthalate) film**. Journal Applied Polymer Science, Vol.19, p.3315-3326, 1975.

PUBCHEM. **Solvent Red 196**. 2012, [internet] Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/104184>>. Acessado em: 20/12/2017.

RABOCKAI, T. **Físico-química de Superfície**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979, pg. 128.

- RIBEIRO, L. G. **Introdução à Tecnologia Têxtil I**. Editora SENAI, Rio de Janeiro, 1982.
- RODRIGUES, E. C. **Controle de Qualidade em Química Têxtil: Métodos Práticos**. Rio de Janeiro, SENAI/DN, SENAI/CETIQT, CNPq, IBICT, PADCT, TIB, 1997. 228P.
- ROMÃO, W.; SPINACE, M. A. S.; PAOLI, M. A. **Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem**. Polímeros vol.19 no.2 , São Carlos, June 2009
- ROUETTE, H. K. **Encyclopedia of Textile Finishing**. Woodhead Publishing. 2001. 3011p.
- SALEM, V. **Tingimento Têxtil. Apostila Curso de Tingimento Têxtil**. Módulo 1 Pg 144, Nov. 2000.
- SALEM, V. **Tingimento Têxtil, Fibras, Conceitos e Tecnologias**. Editora: Edgard Blucher, 1ª Edição, Pg 300, Jan 2010.
- SAVILLE, B. P. **Physical testing of textiles**. Woodhead Publising Limited. Cambridg, England, 1999.
- SCHEIRS, J.; LONG, T. E. **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**. John Wiley & Sons Ltd, England 2003.
- SCHEIBLI, P.; SPERISSEN, G.; BIANCO, M. **Method Of Dyeing Polyester**. US 2014/0041134 A1, Feb. 13, 2014.
- SELLIN, N. **Análise da superfície de polímeros Pós-tratamento corona**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP 2001. Tese de Doutorado.
- SHAW, D. J., **Introduction to Colloid & Surface Chemistry**. Butterworth Heinemann, 4ª Ed., 1992, Oxford, 306p.
- SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4ª Edição, Gunabara Dois: Rio de Janeiro, 1980, p.717.
- SILVA, G. B. **Colorimetria – Propagação de erros e cálculo de incerteza de medição nos resultados espectrofotométricos**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica –PUC, Dissertação de Mestrado, 2004.
- SINÉZIO, J.C.C. **Novo Triodo Corona e Sua Aplicação nas propriedades elétricas do Polímero PVDF**. Tese de doutorado, Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo – São Carlos, 1990.
- SMILE, C. B. **Critical Evaluation of Wicking in Performance Fabrics**. Georgia: School of Polymer, Textile, and Fiber Engineering. Thesis Presented to The Academic Facility for the Degree Master of Science, December 2004

SMITH, R. E. **Surface Treatment discussion**. Diversified Enterprises, 2017. Disponível em https://www.accudynetest.com/surface_treatment.html. Acessado em 07/02/2017.

TAKAIDE, A.; HARUTA, M.; SHIROTA, K.; YAMAMOTO, T.; SUZUKI, M. **Ink Jet Textile Printing System And Method Using Disperse Dyes**>. USO05631684A, May 20, 1997.

TAKKE V. ; BEHARY, N; PERWUELZ, A.; CAMPAGNE C. **Surface and Adhesion Properties of Poly(ethylene glycol) on Polyester(polyethylene terephthalate) Fabric Surface: Effect of Air-Atmospheric Plasma Treatment**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 122, 2621–2629 (2011).

VIDART, J. M. M. **Simulação da Difusão de Corantes Reativos em Fibras de Algodão**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2013. Dissertação de Mestrado.

WASHBURN, E. W. **The dynamics of capillary flow**. Physical Review, vol. 17, no. 3, pp. 273–283, 1921.

WERNER, J. S.; SPILLMANN, B. P. **Cores ilusórias & o cérebro**. Scientific American Brasil, Março, 2014. [internet] Disponível em: <http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/cores_ilusorias___e__o_cerebro.html> Acessado em 22/08/2014.

X-RITE. **A guide to understanding color communication**. X-Rite Incorporated, 2007. [internet] Disponível em: <http://tqmsystems.nl/uploads/Understand_Color_en.pdf> Acessado em: 27/05/2017.

XU, W.; LIU X. **Surface modification of polyester fabric by corona discharge irradiation**. European Polymer Journal, vol. 39, p.199 –202, 2003.

YOSHIDA, W. C. P. S.; OUCHI, J. T.; SANTOS, J. F.; QUINDICI, M. L. Z. **Colorimetria**. in: FAZENDA, J. M. R. Tintas – Ciência e tecnologia. 4ª Ed., Editora Blucher, São Paulo, 2009, pg. 445 – 493.

ZHU, C. Z.; TAKATERA, M. **Measurement of In-plane Capillary Water Flow of Fabrics by Thermocouples**. [internet] Disponível em: <<http://www.wseas.us/e-library/conferences/2013/Milan/MECH/MECH-16.pdf>>. Consultado em 11/11/2015.

ZISMAN, W. A. **Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution**. U. S. Naval Research Laboratory, Washington, January, 1964.