MAURICIO LOPES GONDIM

**Estudo comparativo do ângulo de contato em tecidos de malha de poliamida
tratados com plasma**

Versão original

Dissertação apresentada à Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências pelo Programa de Pós-graduação em Têxtil e Moda.

Área de Concentração:

Materiais e Processos Têxteis

Orientadora:

Profa. Dra. Regina Aparecida Sanches

São Paulo

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

CATALOGAÇÃO-NA-PUBLICAÇÃO

(Universidade de São Paulo. Escola de Artes, Ciências e Humanidades. Biblioteca)

Gondim, Mauricio Lopes

Estudo comparativo do ângulo de contato em tecidos de malha de poliamida tratados com plasma / Mauricio Lopes Gondim ; orientadora, Regina Aparecida Sanches. – São Paulo, 2016

68 p. : il

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda, Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo.

Versão original

1. Indústria têxtil. 2. Tecidos (Indústria têxtil) - Fabricação. 3. Plasma (microeletrônica). 4. Poliamida. I. Sanches, Regina Aparecida, orient. II. Título.

CDD 22.ed. – 677

Nome: GONDIM, Mauricio Lopes

Título: Estudo comparativo do ângulo de contato em tecidos de malha de poliamida tratados com plasma

Dissertação apresentada à Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda.

Área de Concentração:

Materiais e Processos Têxteis

Aprovado em: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Julgamento: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Julgamento: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Julgamento: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Não existe nada mais prático que uma boa teoria.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradecimento especial ao professor e co-orientador Fernando Gasi pelo precioso apoio do início ao fim desse trabalho onde se incluem reuniões de direcionamento, análise de resultados, contato com apoiadores e dicas de condução.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Regina Sanches por me aceitar como seu orientando e pela ajuda na condução e conclusão das análises.

À Rhodia Poliamida pelo aprendizado de 25 anos, indispensável ao andamento da pesquisa.

Ao amigo Fábio Valveson pela permissão e incentivo na realização do curso.

Ao amigo Fabiano Casaca pela disponibilidade em ajudar tanto em pesquisa como na análise de resultados.

À Direção da CHT Química pela permissão em dar continuidade ao curso.

Ao Itamar Feitosa e equipe por todo apoio nas análises laboratoriais e interpretação dos resultados.

À Arioli e particularmente a Marino Basoni, técnicos sem os quais seria impossível a conclusão das análises.

À minha esposa Maria Luiza e aos meus filhos Maíza e Evandro pelo incentivo e compreensão em todo o tempo ausente, mesmo que algumas vezes essa ausência acontecesse estando em casa, para que o trabalho fosse concluído.

RESUMO

GONDIM, Mauricio Lopes. **Estudo comparativo do ângulo de contato em tecidos de malha de poliamida tratados com plasma**. 2016. 68f. Dissertação (Mestrado em Têxtil e moda) – Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. Versão original.

Dentre as técnicas de modificação de propriedades das superfícies aplicadas na indústria, o tratamento por plasma é amplamente utilizado. Diversos estudos têm sido realizados, sobretudo na última década, analisando artigos têxteis de diferentes fibras quanto a melhoria das funcionalidades. O objetivo deste trabalho é estudar comparativamente as propriedades de umectação de tecidos de malha de poliamida 6.6 com elastano antes e após aplicação de descarga plasmática de dupla barreira dielétrica. As malhas foram fabricadas utilizando-se como matérias-primas fios de poliamida e de elastano. Os tecidos receberam a aplicação do tratamento de plasma, com potências de 1,2 e 1,5 kW. Foram realizadas três leituras de ângulo de contato dinâmico: logo após o tratamento, 2 horas após o tratamento e 24 horas após o tratamento. Foi feita uma única leitura em uma das amostras antes de submetê-la ao tratamento (controle). No tingimento das amostras foram utilizados corantes ácidos e reativos e realizados ensaios de solidez à lavagem e solidez da cor à lavagem doméstica. Observou-se uma redução significativa no valor do ângulo de contato das amostras tratadas com plasma, aumentando a capacidade de absorção do tecido de malha.

Palavras-chave: Descarga Plasmática, Dupla Barreira Dielétrica, Poliamida 6.6, Ângulo de Contato

ABSTRACT

GONDIM, Mauricio Lopes. **Comparative Study Of The Contact Angle In Knitted Fabrics Of Polyamide Treated With Plasma**. 2016. 68p. Dissertation (Master of Science) – School of Arts, Sciences and Humanities, University of São Paulo, São Paulo, 2016. Original version.

Among the surfaces of the property modifying techniques used in the industry, plasma treatment is widely used. Several studies have been conducted, especially in the last decade, analyzing textiles articles of different fibers and improved features. The target of this job is study comparatively the wetting properties of polyamide 6.6 knitted fabrics with spandex before and after application of plasma discharge double dielectric barrier. The knitting were produced using as raw materials polyamide yarn and elastane. Fabrics received application of plasma treatment with potencies of 1.2 and 1.5 kW. three readings dynamic contact angle were made: immediately after treatment, 2 hours after treatment and 24 hours after treatment. a single reading was done on a sample before submitting it to treatment (control). In the dyeing of the samples were used acids and reactive dyes and performed strength tests to washing and color fastness to domestic laundering. a significant decrease was observed in the value of the contact angle of the samples treated with plasma, increasing the absorption capacity of the knitting fabric.

Key Words: Plasma discharge, Double Dielectric Barrier, Polyamide 6.6, Contact Angle.

Lista de Figuras

Fig.1- Mostra parte integrante do equipamento de plasma utilizado nas aplicações industriais.....	17
Fig. 2-Esquema de funcionamento de um plasma DBD.....	19
Fig. 3-Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície	20
Fig. 4-Panorama da Cadeia Produtiva Têxtil e de Confecções e a Questão da Inovação.....	22
Fig. 5-Fibras têxteis.....	23
Fig. 6-Tecido Plano: entrelaçamento Tela	24
Fig. 7-Malha: Entrelaçamento Laçada.....	25
Fig. 8-Reação de obtenção da poliamida 6.6.....	27
Fig. 9-Processo de fiação da poliamida	28
Fig.10-Fotos microscópicas da poliamida.....	28
Fig.11-Peso específico em g/cm.....	29
Fig.12-Mecanismo de tingimento da poliamida com corantes ácidos.....	30
Fig.13-Bloqueio dos grupos amínicos por corantes tri e monosulfonados	31
Fig.14-Imagem de uma Rama ParaTermofixação	33
Fig.15-Equipamento de Plasma Labo.....	36
Fig.16-Equipamento para medição do ângulo de contato dinâmico.....	37
Fig.17-Equipamento para tingimento em laboratório utilizado.....	38
Fig.18-Gráfico do processo de tingimento das amostras com corante Reativo.....	40
Fig.19-Gráfico do processo de tingimento das amostras com corante ácido.....	40
Fig.20-Gráfico box plot.....	42
Fig.21-Distribuição de referência.....	45
Fig.22-Representação gráfica da distribuição t-student para testar a hipótese H_0	46
Fig.23-Cartas de controle das amostras que receberam tratamento de plasma com potência 1,2 kW.....	48
Fig.24-Cartas de controle das amostras que receberam tratamento de plasma com potência 1,5 kW.....	48
Fig.25-Box plot – Ângulo de contato dinâmico.....	50
Fig.26-Ângulo de contato dinâmico da amostra não tratada.....	52
Fig.27-Ângulo de contato dinâmico medido logo após o tratamento (1,5kW).....	52
Fig.28-Ângulo de contato dinâmico medido duas horas após o tratamento (1,5kW).....	53
Fig.29- Ângulo de contato dinâmico medido vinte e quatro horas após o tratamento (1,5kW).....	53
Fig.30-Valor inicial do ângulo de contato da amostra "A" (t_0).....	54
Fig.31-Ângulo de contato dinâmico medido logo após o tratamento (1,2kW).....	55
Fig.32-Ângulo de contato dinâmico medido duas horas após o tratamento (1,2kW).....	56
Fig.33-Ângulo de contato dinâmico medido vinte e quatro horas após o tratamento (1,2kW).....	56
Fig.34-Valor inicial do ângulo de contato da amostra "B" (t_0).....	57
Fig.35-Gráfico radar–localização de cor, BEZAKTIV- S2G- AZUL- Amostra B.....	60
Fig.36-Gráfico de refletância em função do comprimento de onda, BEZAKTIV- S2G-AZUL- Amostra B.....	60

Fig.37-Gráfico radar-localização de cor, BEZAKTIV- S2G- AZUL- Amostra C.....	60
Fig.38-Gráfico de refletância em função do comprimento de onda, BEZAKTIV- S2G- AZUL- Amostra C.....	60
Fig.39-Gráfico radar-localização de cor, BEMACID E-TL-VERMELHO - Amostra B.....	61
Fig.40-Gráfico de refletância em função do compr. de onda, BEMACID E-TL-VERMELHO-Amostra B.....	61
Fig.41-Gráfico radar-localização de cor, BEMACID E-TL-VERMELHO - Amostra C.....	61
Fig.42-Amostras tintas com corante ácido: (a)com tratamento por plasma; (b)sem tratamento.....	61
Fig.43-Gráfico de refletância em função do compr. de onda, BEMACID E-TL-VERMELHO-Amostra C.....	62
Fig.44-Amostras tintas com corante reativo: (a)com tratamento por plasma; (b)sem tratamento.....	62

Lista de Tabelas

Tab. 1-Condições orientativas para termofixação em rama.....	34
Tab. 2-Dados dos materiais.....	35
Tab. 3-Dados do tratamento.....	36
Tab. 4-Especificações do equipamento Plasma Labo.....	37
Tab. 5-ALT-ECO especificações.....	38
Tab. 6-Receitas para tingimento utilizadas.....	39
Tab. 7-Resumo da tabela ANOVA para análise dos resultados.....	43
Tab. 8- Valores experimentais de medição do ângulo de contato.....	47
Tab. 9-Resumo da tabela ANOVA para testar a repetibilidade do sistema de medição das amostras que receberam o tratamento de plasma com potência de 1,2 kW	49
Tab. 10-Resumo da tabela ANOVA para testar a repetibilidade do sistema de medição das amostras que receberam o tratamento de plasma com potência de 1,5 kW	49
Tab. 11-Resultado do grau de solidez – Corante BEZAKTIV- S2G- AZUL.....	58
Tab. 12-Resultado do grau de solidez – Corante BEMACID E-TL-VERMELHO.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Fig. - Figura.

Torr - Torrent.

Tab. - Tabela.

AC - Corrente contínua.

DC - Corrente alternada.

DBD - Dupla barreira dielétrica.

BISFA - Bureau International pour la Standardisation de la Rayonne et Fibres Synthétiques.

PT - Preparação para tingimento.

g - Grama.

cm³ - Centímetro cúbico.

KW - Kilowatt

KHz - Kilohertz

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 TECNOLOGIA DE PLASMA	16
2.2 DESCARGA PLASMÁTICA DE DUPLA BARREIRA DIELÉTRICA	18
2.3 CONCEITO DE ÂNGULO DE CONTATO	20
2.4 CADEIA TÊXTIL	21
2.4.1 FIBRAS TÊXTEIS	23
2.4.2 FABRICAÇÃO DA POLIAMIDA	25
2.4.3 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DA POLIAMIDA 6.6	28
2.4.4 TINGIMENTO DA POLIAMIDA COM CORANTES ÁCIDOS	30
2.4.5 TINGIMENTO DA POLIAMIDA COM CORANTES REATIVOS	31
2.5 ELASTANO	32
2.6 PREPARAÇÃO TÊXTIL	32
2.7 TERMOFIXAÇÃO	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 MATERIAIS	35
3.1.1 FIOS UTILIZADOS	35
3.2 MÉTODOS	35
3.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	35
3.2.2 APLICAÇÃO DO PLASMA	36
3.2.3 MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DINÂMICO	37
3.2.4 BENEFICIAMENTO DOS TECIDOS	38
3.2.5 SOLIDEZ DA COR	40
3.3 ESTUDO ESTATÍSTICO	41
3.3.1 ESTUDO DE REPETIBILIDADE E A REPRODUTIBILIDADE (R&R)	41
3.3.2 BOX PLOT	42
3.3.3 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	43
3.3.4 PLANEJAMENTO TOTALMENTE ALEATORIZADO	45

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 ESTUDO DE REPETIBILIDADE E A REPRODUTIBILIDADE (R&R)	47
4.1.1 CARTAS DE CONTROLE	47
4.1.2 ANÁLISE DOS DADOS	48
4.1.3 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	49
4.1.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	50
4.2 BOX PLOT	50
4.2.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS	50
4.3 PLANEJAMENTO TOTALMENTE ALEATORIZADO	51
4.3.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS	51
4.4 GRÁFICOS PARA VERIFICAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DINÂMICO	51
4.4.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS	54
4.4.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS	57
5. CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS	65

1. INTRODUÇÃO

Estudar as características das fibras (propriedades físicas e químicas) é fundamental para se estabelecer uma relação com as propriedades de conforto do produto acabado. A modificação das propriedades de superfícies cria possibilidades ilimitadas para o desenvolvimento de novos produtos para indústria têxtil, melhorando o conforto e a funcionalidade do tecido.

Estudos recentes mostraram que o tratamento da superfície da poliamida 6.6 com descargas plasmáticas surge como inovação tecnológica, pois altera as propriedades físicas e químicas desse material apresentando vantagens como maiores índices de solidez e melhor esgotamento do banho de tingimento promovendo qualidade, diminuição dos custos de processo e aumento dos níveis de sustentabilidade energética e ambiental (SOUTO, 1996).

A aplicação de descarga plasmática sobre tecidos de poliamida 6.6, ainda em escala laboratorial, tem apresentado excelentes resultados como aumento de solidez a lavagem e fricção quando utilizados corantes ácidos e diretos atingindo-se um novo patamar de qualidade (OLIVEIRA, 2009).

As aplicações de plasma para a melhoria do poder de umectação de diferentes substratos têxteis são reconhecidas há muitos anos. Água-forte, limpeza e ativação da superfície geralmente resultam em melhoria das propriedades hidrofílicas dos artigos textéis (KALE, 2010).

Na física e na química, o plasma é considerado um gás parcialmente ionizado contendo elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas. A ionização dá-se pela introdução de energia em todo o gás através da corrente elétrica direta, rádio frequência ou fontes de energia de micro-ondas (INAGAKI et al., 1997; INAGAKI et al., 1999).

Com relação ao estado térmico do gás, existem dois tipos de plasma: o quente e o frio. Plasmas quentes, caracterizados por uma temperatura média entre 1500 a 3500°C, são usados no tratamento superficial de materiais metálicos para aumentar a dureza das ligas metálicas. Os plasmas frios com temperatura inferior a 100°C são mais frequentemente utilizados no tratamento de materiais com baixo ponto de fusão. Nos materiais poliméricos, o plasma frio é empregado para melhorar as propriedades de superfície, como molhabilidade e adesão, através da interação das espécies reativas com a superfície (CAIAZZO, 1996). O efeito do tratamento por plasma sobre um determinado

material é caracterizado pelo tipo de reação química entre a sua superfície e os gases presentes no plasma e as mudanças que ocorrem na superfície dependem da composição química do polímero e dos gases usados (D'AGOSTINO, 1999).

Em geral, o tratamento de um polímero com plasma produz mudanças significativas na molhabilidade e adesão, devido às alterações na composição química, ângulo de contato, peso molecular e morfologia da camada superficial. Os efeitos do tratamento com plasma, mesmo que a intensidade da atividade das espécies reativas na superfície seja alta, afetam apenas uma camada superficial (aproximadamente entre 50 Å e 10 µm de espessura) (COOPES et. al, 1982).

Há dois processos de interesse no estudo do plasma, à baixa pressão (aproximadamente de 1 torr) e à pressão atmosférica. Plasma à pressão atmosférica tem como exemplo típico, o tratamento por Descarga Corona (COOPES et. al, 1982). A Descarga Corona em ar atmosférico consiste de íons carregados positivamente, elétrons, espécies excitados ou metaestáveis de oxigênio e nitrogênio. As energias das partículas (1-20 eV) são suficientes para quebrar ligações C-C e C-H (2,54 eV e 3,79 eV, respectivamente) e gerar radicais livres na superfície do polímero, os quais podem reagir com átomos de oxigênio e formar grupos polares, principalmente, CO, C=O, C-O (FRALEY e MEKA, 1994).

O ângulo de contato representa um fator importante no processo de absorção, estudar o seu comportamento nos tecidos de malha após o tratamento com descarga plásmática, possibilita um melhor entendimento das mudanças das propriedades de superfície.

1.1 OBJETIVO

Esta pesquisa tem por objetivo estudar comparativamente as propriedades de umectação de tecidos de malha de poliamida 6.6 com elastano antes e após aplicação de descarga plasmática de dupla barreira dielétrica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TECNOLOGIA DE PLASMA

O plasma é um gás ionizado contendo íons livres e de movimentos aleatórios. É geralmente quase neutro eletricamente, isto é, a densidade das partículas carregadas negativamente é igual à densidade das partículas carregadas positivamente. As cargas elétricas se movem livremente estimuladas por campos magnéticos; em baixas frequências o plasma funciona como um condutor, mas em frequências suficientemente altas sua resposta é mais característica de um meio isolante (dielétrico). Quando apenas fracamente ionizado (situação mais comum para aplicações industriais) um plasma também contém espécies neutras, como átomos e moléculas (CHABERT, 2011).

O plasma é, de longe, a condição mais comum de matéria visível no universo, tanto em massa como em volume. As estrelas são feitas de plasma e a maior parte do espaço entre as estrelas é ocupada por plasma. Há grandes diferenças entre estes plasmas: o núcleo de estrelas é muito quente e muito denso enquanto plasmas no meio interestelar são frios e leves. Contrastes similares também se aplicam a plasmas artificialmente produzidos na Terra. Na primeira classe estão os meios de comunicação totalmente ionizados encontrados na investigação sobre a fusão termonuclear controlada para geração de energia, onde o desafio é confinar um plasma que é suficientemente quente e denso, por tempo suficiente para que núcleos leves se fundam, liberando enormes quantidades de energia. A outra classe, os plasmas frios, são fracamente ionizados e também são chamados de plasmas de baixa temperatura - inclui aqueles usados em várias aplicações industriais de iluminação para processamento de semicondutores. Plasmas de baixa temperatura são facilmente produzidos por descargas elétricas através de gases, utilizando fontes que vão desde correntes contínuas (DC) até frequências de micro-ondas (GHz) (BRAITHWAITE, 2011).

A Figura 1 mostra parte integrante do equipamento de plasma utilizado nas aplicações industriais.

Figura 1 – Equipamento para aplicação de plasma em tecidos.

Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

Ao trabalhar em modo de corrente contínua e com eletrodos emissores, descargas atmosféricas de pressão tendem a operar em regime de corrente alta. A corrente é transportada por um caminho em que há um plasma com suas partículas constituintes carregadas e neutras em equilíbrio quase térmico (todas as espécies que constituem o meio possuem aproximadamente a mesma temperatura). Os exemplos familiares podem ser vistos nos arcos dos maçaricos eléctricos para solda e corte. Arcos não são adequados para o tratamento de superfícies delicadas porque o gás neutro fica muito quente. No entanto, o aquecimento demasiado do gás pode ser evitado nas descargas atmosféricas, se as condições que permitem um equilíbrio térmico forem inibidas, levando a uma classe geral dos chamados "plasmas não térmicos", no qual os elétrons possuem temperaturas similares aos íons e átomos do gás. Uma maneira de fazer isso é com uma descarga plasmática de dupla barreira dielétrica (DBD), em que eletrodos são cobertos por um material dielétrico (isolante), de modo que a acumulação de carga na superfície extingue automaticamente a descarga antes da formação de um arco. Estas descargas operam com impulsos repetitivos e curtos. As descargas são fracas, mas a densidade eletrônica local e temperatura são suficientes para dissociar e ionizar uma fração pequena, mas significativa do gás (CHABERT, 2011).

2.2 DESCARGA PLASMÁTICA DE DUPLA BARREIRA DIELÉTRICA

Existem plasmas densos e quentes e outros menos densos e frios. Na primeira classe estão os meios de comunicação totalmente ionizados e a fusão termonuclear controlada para geração de energia, onde o desafio é confinar um plasma que é suficientemente quente e denso, por tempo suficiente para que núcleos leves se fundam, liberando enormes quantidades de energia (ULRICH, 2003).

A outra classe, os plasmas frios, fracamente ionizados também chamados de plasmas de baixa temperatura, inclui os utilizados em várias aplicações industriais como iluminação e processamento de semicondutores. Plasmas de baixa temperatura são facilmente produzidos por descargas elétricas até em frequências de microondas (GHz).

As primeiras investigações sobre o plasma de dupla barreira dielétrica (DBD) que também é chamada de descarga silenciosa, foram conduzidas pela Siemens em 1857 com sua investigação dirigida para a geração de ozônio. Isso foi conseguido submetendo-se um fluxo de oxigênio ou ar atmosférico num espaço estreito entre dois tubos de vidro coaxiais que possuíam um campo elétrico de corrente alternada de grande amplitude. O diferencial desse equipamento é que os eletrodos estavam posicionados fora da câmara, sem contato com o plasma. Werner Von Siemens considerou sua configuração de descarga para geração de ozônio como uma de suas invenções mais importantes (ULRICH, 2003).

Uma vez desenvolvida, uma ampla gama de plasmas passou a ser produzida. A alta tensão utilizada, até 20kV, passa entre dois eletrodos separados por cerca de 1cm. Um ou ambos os eléctrodos são cobertos por um isolante como vidro ou cerâmica, que atua como uma barreira dielétrica impedindo a formação de arcos. Um grande número de micro descargas são distribuídas aleatoriamente e são chamadas “serpentinhas”, mas a sua natureza aleatória cria um risco significativo de tratamento desigual. Através da otimização das condições do processo (a potência aplicada, a distância entre os eléctrodos, o tempo de tratamento, etc.) uma descarga mais homogênea pode ser criada de modo que o tecido é tratado de maneira mais uniforme (ROTH, 1995).

O uso de plasmas para a modificação de superfícies é uma tecnologia bem estabelecida, iniciada cerca de 40 anos atrás. As aplicações dessa tecnologia para substratos têxteis começaram em 1980 e, embora tenha ocorrido uma quantidade considerável de pesquisas realizadas para alteração das matérias têxteis por meio de tratamentos de plasma, houve pouca absorção pela indústria têxtil. Além disso, até recentemente, os tratamentos de plasma em escala industrial não eram realmente viáveis.

O processo é atrativo porque é ambientalmente correto, não envolve a utilização de água ou solventes orgânicos, e é versátil pelas modificações que pode fazer em superfícies têxteis. As prováveis razões para a indústria não investir nessa tecnologia são: o alto custo de capital do equipamento e do fato de que alguns dos efeitos, certamente aqueles em que a reatividade da superfície é modificada através da introdução de novos grupos funcionais, não são permanentes. De fato, alguns efeitos podem ser perdidos depois de apenas um dia (SOUTO, 1996).

Plasmas são misturas gasosas de íons, radicais, elétrons, fótons e moléculas neutras excitados na forma de radiação. Raios UV de alta energia são misturas complexas, portanto, de espécies reativas capazes de interagir com os materiais expostos a eles. O plasma pode ser criado em temperatura, mas a temperatura necessária (cerca de 1000K) destruiria os têxteis e a maioria dos outros materiais. Uma alternativa consiste em criar o plasma a baixa temperatura utilizando uma descarga elétrica. A descarga elétrica é passada através de um gás de processo, mas os gases são isolantes em vez de condutores, de modo que alta voltagem é necessária. Quando as moléculas do gás são quebradas, ele conduz eletricidade. As várias espécies formadas no plasma interagem com o substrato têxtil e embora toda a superfície sofra essa ação (penetração de 100nm), o volume do material permanece inalterado (MATHER; WARDMAN, 2011). A figura 2 mostra o esquema de funcionamento do equipamento.

Figura 2 - Esquema de funcionamento de um plasma DBD
Fonte: Nicola Tesla Institute

2.3 CONCEITO DE ÂNGULO DE CONTATO

A propriedade que uma superfície possui de permitir que um líquido espalhe-se ou não sobre ela é conhecido como molhabilidade. Os estudos da molhabilidade compreendem uma série de conceitos ligados a quase todos os ramos da física.

Uma gota de água apresenta um formato diferente para cada superfície que se espalha, pois o modo como o volume de água de uma gota se acomoda depende das interações entre a água e o a superfície do material em que foi depositada. É, portanto, possível medir o ângulo com que uma gota fica na superfície e com isto caracterizar a superfície. Ele influencia como a água fica numa superfície, determinando assim a molhabilidade da mesma. Uma modificação química na superfície, por reação ou adsorção, pode ser usada para aumenta ou diminuir a molhabilidade, de acordo com a necessidade, influenciando assim na molhabilidade do sólido pelo líquido.

A molhabilidade também pode ser alterada com o tempo; por exemplo, um material hidrofóbico que ficou muito tempo em contato com a água tem sua molhabilidade modificada, pois o mesmo “acostumou-se” com a água. Isto ocorre porque mesmo uma adsorção física pequena de água na superfície do sólido altera a molhabilidade do material, tornando-o menos hidrofóbico.

Do ponto de vista macroscópico, a molhabilidade de uma superfície é caracterizada por um parâmetro chamado ângulo de contato (θ), que é uma medida do quanto a água pode espalhar-se sobre a superfície. O ângulo de contato (θ) é medido entre a linha que tangencia a gota nas imediações da superfície e a linha horizontal que compreende a superfície (EZEQUIEL BURKARTER, 2010). A figura 3 mostra o ângulo de contato (θ).

Figura 3 - Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície
Fonte: Ogeda, 2012

Átomos e moléculas de um líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Dessa forma, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esse motivo que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial.

Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas.

Sendo assim, γ_S como apresentado na figura acima é a energia de superfície do sólido apenas quando este se encontra no vácuo. A diferença é denominada pressão de espalhamento p_e ($p_e = \gamma_S - \gamma_{SV}$, onde γ_{SV} seria a energia de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor). Todavia, é assumido que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é desprezível. Com isto, $\gamma_{SV} = \gamma_S$, representa a energia de superfície do sólido em uma atmosfera qualquer. Também nesta figura, γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido. Considerando que a gota esteja em equilíbrio, tem-se a equação 1 (Young):

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (\text{eq.1})$$

onde :

γ_S - energia de superfície do sólido no vácuo.

γ_{SL} - energia da interface sólido-líquido.

γ_{LV} - tensão superficial do líquido

(θ) - ângulo de contato

2.4 CADEIA TÊXTIL

A cadeia têxtil tem início com a matéria-prima (fibras têxteis), que é transformada em fios na fiação, seguindo para a tecelagem ou malharia, onde se fabrica o tecido plano ou tecido de malha, respectivamente. Em seguida esses materiais seguem para o acabamento onde são lavados, tintos/estampados e amaciados para finalmente chegar à confecção.

Nas fases descritas ocorre a interface com a indústria química devido à utilização de insumos químicos e a indústria de bens de capital que fornece as máquinas e equipamentos utilizados no processamento.

Após confeccionados os produtos chegam ao consumidor em forma de artigos de vestuário, artigos para o lar (cama, mesa, banho, decoração e limpeza) e também artigos industriais (filtros de algodão, componentes para o interior de automóveis, embalagens, entre outros).

Nos elos da cadeia têxtil ocorre a interface com a indústria química devido à utilização de insumos químicos e a indústria de bens de capital que fornece as máquinas

e equipamentos utilizados no beneficiamento dos materiais (AUDACES, 2014). A figura 4 mostra a cadeia têxtil.

Figura 4 - Panorama da Cadeia Produtiva Têxtil e de Confecções e a Questão da Inovação
Fonte: <http://www.bndes.gov.br>

2.4.1 FIBRAS TÊXTEIS

As fibras têxteis podem ser distribuídas como mostra a figura 5:

Figura 5 – Fibras têxteis
Fonte: Alântara; Daltan (1995)

Segundo Aguiar Neto (1996), fibra têxtil é um termo genérico utilizado para designar vários tipos de materiais naturais ou artificiais que se caracterizam por um comprimento ao menos 100 vezes superior a sua largura ou diâmetro. As demais características são elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão, resistência à tensão, absorção e alongamento.

As fibras naturais podem ser de origem animal, vegetal ou mineral, sendo as mais utilizadas a lã, seda, algodão e linho. São encontradas já prontas na natureza, sendo necessário apenas extraí-las.

As não naturais se dividem em artificiais e sintéticas.

As fibras artificiais foram desenvolvidas com o intuito de melhorar algumas características das fibras naturais e à medida que suas aplicações foram crescendo, se tornaram essenciais, principalmente devido ao crescimento da população mundial, com exigência de confecção em menor tempo e materiais mais baratos, diminuindo dessa forma a dependência da produção agrícola (VASCONCELOS, 2012).

As fibras sintéticas são produzidas a partir de compostos químicos simples, em geral derivados de petróleo, através de reações de policondensação. As mais comuns são poliamida, elastano, poliéster e acrílico.

Os tecidos produzidos a partir das fibras naturais, artificiais e sintéticas atuam como agentes de proteção formando uma barreira entre a superfície cutânea e o ambiente, cobrindo em torno de 90% da superfície do corpo humano (GASI, 2010).

Os fios e fibras têxteis podem ser entrelaçados por diferentes processos originando:

Tecidos planos são obtidos pelo entrelaçamento de dois planos de fios, em ângulo reto, sendo um plano no sentido longitudinal, chamado urdume, e outro no sentido transversal, chamado trama. A figura 6 ilustra o entrelaçamento dos fios de um tecido plano (tela).

Figura 6 – Tecido Plano: entrelaçamento Tela
Fonte: <http://www.audaces.com/br>

Tecidos de malha são estruturas que resultam do entrelaçamento de um único grupo de fios entre si por meio de laçadas no sentido da largura do tecido (sentido horizontal). As agulhas da máquina são alimentadas por um único fio ou grupo de fios, e as malhas são formadas sucessivamente.

A malha por trama pode ser circular (produzida com formato de tubo) ou retilínea (malha aberta, geralmente com largura variável entre 1,40 cm e 1,60 cm, fabricada em máquinas planas) (GASI, 2010).

A figura 7 mostra a evolução dos fios para formação do tecido de malha (trama).

Figura 7 – Malha: Entrelaçamento Laçadas
Fonte: <http://www.audaces.com/br>

2.4.2 FABRICAÇÃO DA POLIAMIDA

Poliamidas são polímeros obtidos a partir da policondensação de monômeros cuja ligação das moléculas ocorre através da formação de grupos amida. A poliamida foi a primeira fibra sintética a ser produzida em escala industrial e a única existente antes da segunda guerra mundial.

A história das fibras poliamídicas iniciou-se no começo do século 20. Em 1899, 1902 e 1904, S. Gabriel, Th. M. Maass, A. Manasse e J. Von Braun começaram a estudar a formação dos anéis do ácido amino capróico, descobrindo que 20 a 30% desse material convertia-se em caprolactama (RHODIA 2007).

Em 1929 W. H. Carothers começou a trabalhar para o grupo químico DuPont Nemours & Co., no campo das policondensações e formação de anéis de compostos bifuncionais. Teve conhecimento do trabalho de H. Staudinger sobre teoria das macromoléculas na segunda metade dos anos 20 e procurou-o para testar o conceito de sintetização de grandes moléculas (FILIPPINI FANTONI, 2012).

Os resultados dos trabalhos de W. H. Carothers foram documentados em várias publicações. Ele estabeleceu, de fato, a policondensação de um grande número de compostos bifuncionais formando também alguns tipos de fibras por fusão de polímeros, não conhecidos até aquela data (1930).

Em 1935 sintetizou a poliamida a partir da hexametilenodiamina e ácido adípico. Devido ao ilimitado número de matérias-primas a base de benzeno e fenol, a poliamida foi selecionada para promover uma série de desenvolvimentos e foi patenteada em 09 de

abril de 1937. No desenvolvimento inicial, os estágios subsequentes foram chamados de “processo nylon”. Fios produzidos em testes receberam o nome de Fibra 6.6. Em 1938 a DuPont publicou os resultados das primeiras pesquisas e pequenas escalas de produção começaram no mesmo ano. Em 1939 viu-se o início da produção industrial de *nylon*, como a fibra foi chamada (FILIPPINI FANTONI, 2012).

A marca NYLON foi introduzida como marca pela Dupont e tentava traduzir a fineza do filamento, isto é, uma libra desse fio tinha comprimento equivalente à distância de Nova Iorque (NY) a Londres (LON) e não foi registrada propositadamente para facilitar a sua massificação (DEOPURA et al., 2008).

Sem conhecer os trabalhos de Carothers, desde 1928 P. Schlack estava empenhado, nos laboratórios científicos I.G. Farben AG, na planta de “Aceta” em produzir uma fibra sintética e também, entre outros projetos, com a polimerização da caprolactama.

Embora, em seus documentos publicados em 1930, W. H. Carothers tenha anunciado a descoberta da polimerização da E caprolactama indiferente ao uso de um catalizador, testes conduzidos por ele e J. G. Berchet no policondensado ácido 6 amino capróico levaram apenas a um polímero com baixo grau de polimerização com o qual nenhuma fibra poderia ser fiada, P. Schlack trabalhou nisto sem saber das publicações. Em 29 de janeiro de 1938, teve sucesso na formação do anel da caprolactama com ácido amino capróico usando hipoclorito como catalizador e tornou-o um polímero linear. Foi o nascimento da poliamida 6.

A produção da poliamida 6 iniciou-se em 1939 e no fim desse ano monofilamentos chegaram ao mercado sob o nome de “Perluran”, posteriormente chamado Perlon L. Produção em larga escala de filamentos Perlon começaram em 1943 na planta localizada em Landsberg. A planta em construção em Premnitz não teve a produção do Perlon devido ao início da guerra. A produção de fios de poliamida 6 foi restabelecida em Thuringian e na planta de Schwarza após testes em pequena escala de produção que já ocorriam desde 1945. Em Bobinger a produção iniciou-se em 1949 e em Oberbruch em 1950 (DEOPURA et al., 2008).

As primeiras meias de *nylon* chegaram ao mercado americano em 1940. A produção foi concentrada predominantemente no uso militar absorvida na confecção de paraquedas e como reforço nos pneus de aeronaves, mas foi estendido para aplicações civis e industriais após a guerra. Ao final da guerra a produção de *nylon* já atingia 15.000 ton/ano.

Existe atualmente uma grande variedade de poliamidas com diferentes marcas comerciais, no entanto as poliamidas 6 e 6.6 são, de longe, as de maior produção mundial. Segundo Deopura et al. (2008), há como regra geral, dois tipos de poliamida: as poliamidas XY e as poliamidas Z. Nas XY, X refere-se ao número de carbonos no diácido de monômero. Nas Z, este se refere ao número de átomos de carbono do monômero.

Assim a poliamida 6.6 é obtida através da hexametilenodiamina $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ e do ácido adípico $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, ambos com 6 átomos de carbono. Já a poliamida 6 é obtida a partir da caprolactama, $\text{OC}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}$, com 6 átomos de carbono.

A Figura 8 apresenta a reação química para obtenção da poliamida 6.6.

Figura 8 - Reação de obtenção da poliamida 6.6

Fonte: <http://alunosonline.uol.com.br/>

As fibras de poliamida constituem uma das quatro mais importantes famílias de fibras químicas junto com celulósicas, poliésteres e acrílicas (LYER; MAMMRL; WOLFGANG, 1997).

A poliamida é fiada em processo de fiação por fusão. O polímero é fundido na extrusora e a seguir bombeado para as fieiras pela bomba de título. Após a saída das fieiras os filamentos entram em contato com o ar frio solidificando-se. A seguir são estirados através de *godets* e enrolados em bobinas. A figura 9 ilustra o fluxo resumido desse processo.

Figura 9 - Processo de fiação da poliamida
Fonte: Rhodia (2207)

2.4.3 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DA POLIAMIDA 6.6

As fibras de poliamida fabricadas no Brasil normalmente possuem secção transversal redonda ou trilobal, conforme ilustrado na figura 10.

Figura 10 - Fotos microscópicas da poliamida
Fonte: Rhodia (2007)

A poliamida 6.6 é derivada da reação de condensação do ácido adípico com hexametilenodiamino.

Polímero: $(-OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-)_n$

Representação simplificada:

A tenacidade da poliamida é muito elevada, muito maior que a as fibras naturais da ordem de 40 a 85 g/tex (SILVA SÁ, 2002). O alongamento, o qual depende da estiragem realizada é também notável, pois atinge de 16 a 32%. A sua elasticidade é elevada, podendo ser alongada até 8% do seu comprimento inicial, voltando a readquirir a dimensão inicial (RHODIA, 2007).

Quando comparadas com as fibras naturais ou regeneradas (Figura 11), as fibras de poliamida são mais leves. O peso específico que apresentam é de 1,14 g/cm³, enquanto que, por exemplo, o algodão apresenta um peso específico de 1,50 g/cm³ (RHODIA, 2000).

Peso específico em g/cm ³				
1,50	1,50	1,50	1,38	1,14
Algodão	Linho	Viscose	Poliéster	Poliamida

Figura 11 – Peso específico em g/cm³
Fonte: Rhodia (2007)

A fibra de poliamida possui ainda uma ótima resistência a abrasão, o que pode ser comprovado pelo seu emprego generalizado nos calcanhares de meias. Além disso os artigos de poliamida apresentam uma secagem rápida, retém apenas 15% de água em relação a seu peso e possuem condutividade calorífica extremamente baixa (RHODIA, 2000).

Com relação à ação do calor existe uma diferença de comportamento entre a poliamida 6 e a poliamida 6.6. A primeira quando exposta ao calor, funde a uma

temperatura de 220°C, já a última necessita de uma temperatura de 260°C para amarelecer e fundir completamente.

As poliamidas não são atacadas pelos ácidos e álcalis fracos, são solúveis no ácido sulfúrico e fórmico a 40% e são insolúveis nos solventes orgânicos (RHODIA 2007).

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

Outra propriedade que também é atribuída a baixa retenção de umidade da poliamida é a elevada resistência elétrica que proporciona a formação e retenção de cargas elétricas nas fibras ou no vestuário com ela confeccionado, ocasionando o inconveniente de atrair partículas e poeira (FOURT E HOLLIES, 1970).

2.4.4 TINGIMENTO DA POLIAMIDA COM CORANTES ÁCIDOS

O mecanismo de tingimento das fibras poliamídicas com corantes ácidos (Figura 12) está relacionado com dois parâmetros fundamentais: conteúdo dos grupos amínicos terminais da fibra e conteúdo de grupos sulfônicos do corante.

Figura 12 – Mecanismo de tingimento da poliamida com corantes ácidos
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

A reação ocorre em meio de ácido orgânico ($4,5 > \text{pH} < 5,5$). A maior ou menor saturação da fibra depende da porcentagem dos grupos amínicos terminais (AEG) e estes, nas fibras poliamídicas são em número limitado.

A saturação depende também, do número de grupos sulfônicos existentes no corante que reagirão como os grupos amínicos terminais.

Quanto maior o número de grupos sulfônicos na molécula de um corante, menor a saturação: uma molécula de corante ocupará mais de um grupo amínico terminal, logo, um corante trissulfônico ocupa 3 grupos amínicos terminais. Neste caso, a fibra será saturada com menos corante do que o caso de um mono ou disulfonado.

Quanto menor a porcentagem de terminais amínico na fibra, mais baixa é a saturação (Ex.: poliamida 6,6 tem menor saturação do que a 6) – (Opacos Rhodia 2005 – 08).

Quanto mais grupos sulfônicos tem o corante, maior a tendência do corante ficar no banho (pode ocorrer solubilização).

Por isso, quando são combinados corantes mono e trissulfônico na mesma receita, há a tendência do corante monossulfônico montar primeiro na fibra, ocupar os grupos amínicos (que são limitados) e bloquear a montagem do corante trissulfônico, que permanece no banho, a figura 13 ilustra o processo.

Figura 13 – Bloqueio dos grupos amínicos por corantes tri e monossulfonados
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

2.4.5 TINGIMENTO DA POLIAMIDA COM CORANTES REATIVOS

São corantes que possuem um grupo eletrofílico e tem capacidade de formar ligação covalente com grupos amina nas poliamidas e hidroxila e tióis existentes nas fibras celulósicas (GUARATINI, 1999).

Os corantes reativos também se subdividem em grupos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazina e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos.

A composição molecular de um corante tem como base duas cadeias principais: a cadeia formada pelo grupo cromóforo, responsável pela cor e a cadeia funcional, responsável pela ligação com as fibras do tecido. De acordo com as características de sua estrutura química e o método pelo qual se fixa à fibra têxtil é que se determina a classificação de um corante (KUNZ, 2002).

Devido ao seu baixo custo, facilidade de produção, possibilidade de obtenção de cores variadas e facilidade de fixação nas fibras por meio de ligações covalente os corantes reativos são aplicados em grande escala na indústria têxtil (LENHARD et al., 2006).

2.5 ELASTANO

Fibra elástica constituída de pelo menos 85% de massa de poliuretano segmentada, e que, esticada até atingir o triplo do seu comprimento inicial, recupera-se rapidamente quando a força de tração deixa de existir (HICKS, 1965). A fibra de elastano é muito utilizada em composições com outras fibras têxteis: algodão, poliamida, poliéster, etc. A este grupo pertencem aquelas fibras que, devido à sua estrutura são altamente deformáveis; podendo se alongar mais de 500% de seu comprimento inicial até o rompimento. Após a deformação, o elastano retrai-se imediatamente, quase por completo, voltando ao seu comprimento original. Os fios elásticos texturizados são excluídos dessa classe, pois devem sua elasticidade a uma modificação física posterior.

Segundo a norma ISO 1043, os produtores de fibras químicas europeus, agrupados na BISFA (Bureau International pour la Standardisation de la Rayonne et Fibres Synthétiques), chegaram a um acordo sobre uma definição normalizada para o elastano, que recebe a abreviação de EL.

Segundo (VASCONCELOS, 2012), a fibra possui um alongamento que varia de 400 a 700% do comprimento inicial; é capaz de recuperar o comprimento original mesmo após ciclos repetidos de alongamento e retração e perde resistência em temperaturas elevadas, acima de 110°C.

2.6 PREPARAÇÃO TÊXTIL

A poliamida 6,6 requer a aplicação de óleo de ensimgem com concentrações da ordem de 0,6% a 0,8% sobre fios lisos e em torno de 2,5% sobre fios texturizados para obter lubrificação e comportamento antiestático dos filamentos (RHODIA, 2007).

Atualmente, com a evolução do mercado de insumos para limpeza dos materiais têxteis, boa parte das tinturarias não fazem o pré-tratamento do *nylon* e muitos problemas na tinturaria são devidos a uma má preparação.

É necessário e oportuno purgar os tecidos como operação preliminar, com a finalidade de eliminar substâncias estranhas que possam estar presentes nos fios e que interferirão no processo de tingimento (Ex.: ensimagem, óleo de máquina).

2.7 TERMOFIXAÇÃO

Consiste em submeter a poliamida às temperaturas elevadas em calor seco com o objetivo de proporcionar estabilidade dimensional ao artigo.

A Termofixação influencia diretamente as propriedades tintoriais, portanto é necessário efetuá-la nas condições adequadas e mais uniformes possíveis, pois altera a cristalinidade da fibra, de modo que a poliamida termofixada possua maior ou menor afinidade que a não termofixada.

Figura 14 - Imagem de uma Rama ParaTermofixação
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

Segundo o autor, as condições indispensáveis para boa termofixação são:

- Rama com enrolamento de tecidos uniformes;
- Termostato de fácil regulagem e distribuição de calor nos campos, o mais uniforme possível;
- Checagem periódica das temperaturas dos campos com termômetros de precisão;
- Campo de resfriamento na saída da rama. O enrolamento quente permite que ainda ocorram alterações na estabilidade do artigo (operação muito importante e indispensável para se obter regularidade no tingimento).

A tabela 1 mostram os parâmetros utilizados para termofixação em rama:

Poliamida	Tempo (Seg.)	Temperatura (°C)
6,6 texturizada	45-60	180-190
6,6 lisa	45-60	180-200

Tabela 1 – Condições orientativas para termofixação em rama

Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

A aplicação do tratamento de plasma foi feita sobre tecido de malha composto por poliamida 6.6 com elastano, fabricado em tear circular com 38 agulhas por polegada com gramatura de 180 g/m². O mesmo tecido, sem tratamento de plasma, foi utilizado como referência para avaliação dos resultados.

Com o intuito de verificar os efeitos práticos do aumento da interação do líquido com a superfície têxtil, foi feito o tingimento do material exposto ao plasma na potência de 1,5 kW, com duas classes corantes utilizadas para a poliamida, sendo um corante reativo azul e um corante ácido vermelho.

A Tabela 2 relaciona as informações referentes a composição e fabricação do tecido utilizado neste trabalho bem como as características dos corantes.

TECIDO	MEIA-MALHA
COMPOSIÇÃO (%)	92 PA / 8 ELASTANO
MAQUINÁRIO (agulhas/polegada)	38
GRAMATURA (g/m ²)	180
CORANTE REATIVO	AZUL BEZAKTIV S-2G
CORANTE ÁCIDO	VERMELHO BEMACID E-TL

Tabela 2 – Dados dos materiais
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

3.1.1 FIOS UTILIZADOS

Microfibras de poliamida 6.6 – título 80f68 X 1 dtex texturizada opaca e Elastano 20 denier

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os tecidos de malha receberam o tratamento denominado "Preparação para Tingimento": foi preparado um banho com 1,0 g/L de detergente, 1,0 g/L de barrilha e relação de banho 1:10, permanecendo durante 20 minutos a 60°C.

Após enxágue e secagem do tecido, foram cortadas seis amostras que receberam o tratamento de plasma. Os corpos de prova possuem dimensões 25 X 60 cm.

As seis amostras foram embaladas e enviadas à empresa Arioli, fabricante do equipamento de aplicação do plasma, na Itália.

3.2.2 APLICAÇÃO DO PLASMA

A tabela 5 mostra os dados do tratamento por descarga corona em ar Atmosférico. Os corpos de prova foram divididos em dois grupos de três amostras, o primeiro grupo recebeu o tratamento A (1,5 kW) e o segundo grupo recebeu o tratamento B (1,2 kW). O tratamento foi realizado no lado direito do tecido.

AMOSTRA	Condição do tratamento de plasma		
	Gás do processo	Potência (Kw)	lado tratado
A	Ar	1,5	frente
B	Ar	1,2	frente

Tabela 3 - Dados do tratamento
Fonte: <http://www.arioli.biz>

A figura 15 mostra o equipamento utilizado no tratamento dos tecidos de malha.

Figura 15 - Equipamento de Plasma Labo
Fonte: <http://www.arioli.biz>

Segundo o fabricante Arioli, o equipamento pode trabalhar com os seguintes gases comumente usados para tratamentos de plasma:

- quimicamente inerte (por exemplo, hélio e argônio).
- reativo e não polimerizável (por exemplo, amoníaco, ar atmosférico e nitrogênio).
- reativo polimerizável (por exemplo, tetrafluoroetileno, hexametildissiloxano ...)

A tabela 4 mostra as especificações gerais do equipamento:

Velocidade de trabalho (m/min) 5 a 30	5 a 30
Gerador de potência (Kw)	1,5
Ciclo de tempo (ms)	50 a 2000
Frequência de trabalho (Khz)	30 a 80
Massa (Kg)	250
Medidas (mm)	1460x780x1650

Tabela 4 - Especificações do equipamento Plasma Labo

Fonte: <http://www.arioli.biz>

3.2.3 MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DINÂMICO

Para medição do ângulo de contato foi utilizada a Norma Interna da Empresa Arioli, elaborada com referência aos FUNDAMENTOS DA ADESÃO – L. Lee, ISBN 0-306-43470-9 e MOLHABILIDADE – Berg, ISBN 0-8247-9046-4.

Foram realizados os ensaios de medição do ângulo de contato dinâmico nas três amostras que receberam o tratamento A e nas três amostras que receberam o tratamento B. Foi utilizado o método de gota e água destilada como um solvente de teste. Em cada amostra dos tratamentos A e B foram realizadas três leituras de ângulo de contato dinâmico: logo após o tratamento, 2 horas após o tratamento e 24 horas após o tratamento. Foi realizada uma única leitura em uma das amostras antes de submetê-la ao tratamento (controle).

A figura 11 mostra o equipamento utilizado para medição do ângulo de contato dinâmico foi o modelo FTA 1000:

Figura 16 - Equipamento para medição do ângulo de contato dinâmico

Fonte: First Ten Angstroms

3.2.4 BENEFICIAMENTO DOS TECIDOS

O tingimento das amostras foi realizado em equipamento para laboratório ALT-ECO fabricado pela Mathis (Figura 17) e especificações técnicas conforme Tabela 5. Este equipamento, que utiliza o tingimento por esgotamento, é composto por canecas pré aquecidas por resistências e resfriadas por ar forçado.

Figura 17 – Equipamento para tingimento
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

Características técnicas	Especificações
Aquecimento, kW	3,7
Rotação das canecas, rpm	30 - 60
Gradiente de temperatura, °C/min	0,3 – 4,0
Dimensões, mm	540 x 550 x 650
Peso líquido	75 kg

Tabela 5 – ALT-ECO especificações
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

Com o objetivo de verificar se a aplicação da carga de plasma, assim como observado nos testes de ângulo de contato, auxiliaria também na montagem de corantes sobre a fibra, foram realizados tingimento nas amostras utilizando corantes ácidos e reativos.

Os corantes ácidos são divididos em 3 subclasses e seis grupos (I a VI), segundo suas propriedades técnicas de tingimento (Ex.: dependência de pH, poder de subida em meio neutro, afinidade, poder tintorial, migração etc.).

Nesse trabalho optou-se pela utilização de um corante deste grupo por ter saturação média e boa migração e consequentemente excelente poder de igualização. Devido a esta saturação são recomendados para intensidades claras até médias.

Possuem boa cobertura de barramentos químicos, especialmente pelo processo Igualizante Anti-Barra.

Nas intensidades médias é necessário o uso no tratamento posterior de fixador para corantes ácidos, para melhorar a sua solidez úmida.

Os corantes reativos devido à sua reatividade permitem o tingimento em temperaturas mais baixas. Em contrapartida é necessário um maior controle da fixação sobre a fibra para evitar a falta de uniformidade no tingimento (OLIVEIRA, 2009).

O corante reativo azul utilizado no tingimento da poliamida testada é de grupo cromóforo vinilsulfona / fluortriazina.

Os tingimentos foram realizados com duplicata de experimentos, nos tecidos que obtiveram melhor ângulo de contato (descarga de 1,5 kW), conforme receita descrita na Tabela 6. As letras colocadas na tabela são utilizadas para identificar etapas nos gráficos de tingimento, o regulador de pH (letra B) tem a função de manter o pH alinhado com a % de corante.

Item		Tingimento com corante ácido	Tingimento com corante reativo
A	Igualizante	SARABID IPD – 1,0%	SARABID IPD – 1,0%
A	Corantes	VERMELHO BEMACID E-TL	AZUL BEZAKTIV S-2G
B	Regulador de pH - 4,5	NEUTRACID NVM 200	NEUTRACID NVM 200
C	Tempo de enxágue água corrente	10 min	10 min

Tabela 6 - Receitas para tingimento utilizadas
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

O processo de tingimento realizado nas amostras está representado pelas figuras 18 e 19 e tabelas 5 e 6, de acordo com o tipo de corante.

Figura 18– Gráfico do processo de tingimento das amostras com corante Reativo
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

Figura 19 – Gráfico do processo de tingimento das amostras com corante ácido
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

3.2.5 SOLIDEZ DA COR

A avaliação da solidez a lavagem foi realizada usando como referência a norma técnica NBR-ISO-105-C06:2010. A solidez à lavagem caseira foi obtida por meio de medições espectrofotométricas, realizadas por equipamento Datacolor 650®, nesta avaliação utilizou-se como referência a escala cinza, com variação 1 a 5, segundo ABNT

NBR ISO 105-A02 para alteração de cor (AT) e a ABNT NBR ISO 105-A03 para a transferência de cor (TC).

Para avaliar a alteração da cor foi utilizado espectrofotômetro com objetivo de quantificar a intensidade colorística em duplicata de medições. Esta intensidade é medida segundo a Equação de Kubelka-Munk (eq. 2) que determina o valor (K/S) com base nas coordenadas CIE $L^*a^*b^*$, sistema tridimensional desenvolvido pelo *Comission Internacionale de L'Eclairage (CIE)*.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R^2)}{2R} \quad (\text{eq.2})$$

Sendo:

K=Coeficiente de absorção do corante

S= Coeficiente de espalhamento

R= Refletância da amostra tinta

3.3 ESTUDO ESTATÍSTICO

Primeiramente, foi realizado um estudo de R&R (repetitividade e reprodutividade) destinado a analisar a capacidade e o desempenho de sistemas de medição. Para a análise dos resultados foram utilizadas as cartas de controle (médias e amplitude) e a análise de variância (ANOVA).

Em seguida, foi montado um planejamento totalmente aleatorizado para verificar se a potência de aplicação de plasma irá influenciar significativamente no valor do ângulo de contato dinâmico. Para a análise dos resultados foram utilizados o box plot e a comparação de duas médias.

O intervalo de confiança usado para testar a significância dos resultados experimentais foi de 95% (valor $p = 0,05$).

3.3.1 ESTUDO DE REPETIBILIDADE E A REPRODUTIBILIDADE (R&R)

Segundo Cercal et al. (2009), a estabilidade de um sistema de medição refere-se ao seu desempenho ao longo do tempo e pode ser avaliada utilizando-se cartas de controle. As cartas foram utilizadas com o objetivo de verificar a variabilidade do próprio sistema de medição (causas comuns) ou de detectar variações (causas especiais) na característica em estudo.

A repetibilidade e a reprodutibilidade são os dois componentes de precisão em um sistema de medição. A repetibilidade é a capacidade de um operador consistentemente repetir a mesma medição da mesma parte, usando o mesmo medidor, sob as mesmas condições. A reprodutibilidade é a capacidade de um medidor, usado por múltiplos operadores, de reproduzir consistentemente a mesma medição da mesma peça, sob as mesmas condições (PEDOTT; FOGLIATTO, 2012).

Segundo Chui et al. (2004), existem várias maneiras de se estimar a variabilidade de processos produtivos, dentre elas está o modelo da análise de variância com um fator ou com múltiplos fatores que decompõe as variâncias em repetitividade e reprodutibilidade.

Segundo Brandão (2013), a soma da estimativa da variância de repetitividade (σ_r^2) e da reprodutibilidade (σ_R^2) fornece a estimativa da variância de R&R ($\sigma_{R\&R}^2$), que representa a exatidão do processo de medição e é definida pela equação 3:

$$\sigma_{R\&R}^2 = \sigma_r^2 + \sigma_R^2 \quad (\text{eq.3})$$

3.3.2 BOX PLOT

O box plot é um gráfico que fornece informações sobre a localização, dispersão, simetria, comprimento da cauda (bigode) e ajuda a identificar a existência de valores discrepantes (*outliers*) em um conjunto de dados. Indica de forma simples os valores que poderão ser utilizados como pontos de corte em uma pesquisa, pois os valores atípicos podem afetar de forma adversa as decisões a serem tomadas a partir da análise dos valores que não forem devidamente desconsiderados.

Segundo Triola (2008), o box plot é um retângulo, que indica o intervalo de confiança da média, seus segmentos horizontais delimitam os valores que são homogêneos entre si, ou seja, que tem um comportamento que segue a curva normal. O retângulo é alinhado verticalmente com duas semi-retas, uma em cada um dos lados opostos do retângulo. A altura do retângulo é definida pelos quartis Q1 (25% dos dados) e Q3 (75% dos dados). Uma linha secciona o retângulo na altura da mediana Q2 (50% dos dados). Os valores discrepantes são normalmente apresentados por asteriscos, círculos ou quadradinhos. Um exemplo de representação do gráfico box plot pode ser observado na figura 20:

Figura 20 - Gráfico box plot.
Fonte: www.ebah.com.br

3.3.3 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

Segundo Pedott e Fogliatto (2012), o método de análise mais usado em estudos de R&R é a Análise de Variância. A ANOVA permite decompor a variabilidade do sistema de medição e avaliar a interação entre os componentes. A estimativa da variabilidade do sistema é determinada pelo cálculo do erro aleatório, obtido com as replicações. O erro de medição é composto pela dispersão do instrumento, pelo efeito do avaliador e pelo erro aleatório, devido às replicações.

Segundo Montgomery e Runger (2003), um estudo clássico de R&R utiliza a ANOVA de dois fatores. Os resultados da ANOVA são normalmente apresentados em uma tabela, conforme mostra a tabela 7.

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F_0
Entre tratamentos	SS_{Trat}	$(a-1)$	$SS_{\text{Trat}}/(a-1)$	$F_0 = \frac{SS_{\text{Trat}} / (a-1)}{SS_E / (N-a)}$
Erro (dentro dos tratamentos)	SS_E	$(N-a)$	$SS_E/(N-a)$	
Total	SS_T	$(N-1)$		

Tabela 7 - Resumo da tabela ANOVA para análise dos resultados
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

a) Soma de quadrados total (SS_T)

O termo análise de variância é calculado a partir da divisão da variabilidade total em seus componentes, que dividida pelo número de graus de liberdade (N-1) fornece a variância da amostra conforme mostra a equação 4:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 \quad (\text{eq.4})$$

b) Soma de quadrados entre tratamentos ($SS_{\text{Trat.}}$)

A soma dos quadrados devidos aos tratamentos (dentro dos tratamentos) tem (a-1) graus de liberdade e pode ser determinada pela expressão 5:

$$SS_{\text{Trat.}} = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2 \quad (\text{eq.5})$$

c) Soma de quadrados dentro dos tratamentos (SS_E)

A soma dos quadrados devido ao erro (dentro dos tratamentos), tem (N-a) graus de liberdade e pode ser calculada pela equação 6:

$$SST = SST_{\text{Trat.}} + SSE \quad (\text{eq.6})$$

d) Quadrado médio entre tratamentos ($QM_{\text{Trat.}}$)

É a estimativa da variância entre os tratamentos e pode ser calculado a partir da expressão 7:

$$QM_{\text{Trat.}} = \frac{SS_{\text{Trat.}}}{(a-1)} \quad (\text{eq.7})$$

e) Quadrado médio dentro dos tratamentos ($QM_{\text{Dentrotrat.}}$)

É uma estimativa da variância dentro de cada um dos tratamentos e pode ser calculado pela equação 8:

$$QM_{\text{Dentrotrat.}} = \frac{SS_E}{(N-a)} \quad (\text{eq.8})$$

f) Razão F

Para a análise estatística das hipóteses apresentadas utiliza-se a razão F_0 , que é uma distribuição F Snedecor (figura 21) com (a-1) e (N-a) graus de liberdade e é calculada pela expressão 9.

Se a hipótese H_0 for aceita, as médias dos tratamentos são estatisticamente iguais. Se a hipótese H_0 for rejeitada, existe pelo menos dois tratamentos com médias diferentes.

$$F_0 = \frac{SS_{Trat} / (a - 1)}{SS_E / (N - a)} \quad (\text{eq.9})$$

Figura 21 - Distribuição de referência
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

Na ANOVA do estudo de R&R, o primeiro fator é a “peça” e o outro fator o “avaliador”. A variabilidade de um sistema de medição é decomposta em variação do equipamento (repetitividade), variação dos avaliadores (reprodutibilidade), variação do sistema de medição (R&R), variação total do estudo e variação da peça ou processo (BRANDÃO, 2013).

3.3.4 PLANEJAMENTO TOTALMENTE ALEATORIZADO

Nesse planejamento, os resultados são obtidos a partir de ensaios realizados de forma aleatória, sem a definição exata de uma variável de influência. Quando um procedimento experimental é totalmente aleatorizado os resultados obtidos formam uma amostra aleatória extraída de uma distribuição normal (MONTGOMERY, 2009).

O teste de hipóteses é uma técnica utilizada na análise dos resultados provenientes de ensaios experimentais.

Segundo Guerra (1982), o teste de hipóteses representa uma regra de decisão que permite aceitar ou rejeitar uma hipótese questionada, decisão que é tomada em função dos valores obtidos em uma amostra. Desta forma, admite-se inicialmente, um valor hipotético para o parâmetro populacional desconhecido e, baseado em informações retiradas da amostra aceita-se ou não esse valor. As hipóteses iniciais são:

Hipótese nula (H_0): é a hipótese testada. Admite-se que a diferença observada entre o teste estatístico amostral e o parâmetro populacional é devida apenas ao acaso, ou seja, essa diferença não é significativa.

Hipótese alternativa (H_1): é qualquer hipótese diferente da hipótese nula, ou seja, é aquela que será aceita caso o teste H_0 seja rejeitado. Aceitando-se a hipótese H_1 , conclui-se que a diferença analisada é significativa.

Sendo μ_1 e μ_2 as médias de duas amostras distintas, tem-se o teste de Hipótese:

$H_0: \mu_1 = \mu_2$ (hipótese nula)

$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ (hipótese alternativa)

Este procedimento consiste em selecionar uma amostra aleatória, realizar um teste estatístico e através do teste de hipóteses, rejeitar ou não a hipótese nula. Essa rejeição é baseada num conjunto de valores denominado região crítica ou região de rejeição.

Segundo Montgomery (2009), se as variâncias das populações são iguais e desconhecidas, deve-se assumir que as populações são normalmente distribuídas. Neste caso, a hipótese nula será testada usando-se a variância da amostra S_p , como estimativa de σ^2 . O valor de teste t_0 será dado pela equação 10, com (n_1+n_2-2) graus de liberdade.

$$t_0 = \frac{y_1 - y_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad S_p = \sqrt{\frac{n_1 - 1}{n_1 + n_2 - 2} S_1^2 + \frac{n_2 - 1}{n_1 + n_2 - 2} S_2^2} \quad (\text{eq.10})$$

Cálculo do nível de significância: O nível de significância (valor α) é a soma das áreas à esquerda e à direita do critério t na curva de distribuição de referência, conforme mostra o gráfico da figura 22.

Figura 22 - Representação gráfica da distribuição t-student para testar a hipótese H_0
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

É usual considerar como referência o valor 0,05 para comparar o nível de significância. Se o valor de $\alpha/2$ for menor que 0,025, rejeita-se H_0 , caso contrário aceita-se H_0 . Portanto, a hipótese nula será rejeitada se $|t_0| > t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$. Este valor de nível de significância não de ser usado em todos os casos. É preciso considerar os riscos associados a cada decisão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise dos resultados experimentais foi feita através do software Minitab utilizando as ferramentas estatísticas: análise de variância (ANOVA), R&R, o teste de Tukey e o box plot.

A tabela 8 mostra os valores individuais, as médias e desvios padrão obtidos nos ensaios de medição do ângulo de contato dinâmico nas malhas que receberam o tratamento A (1,2 kW) e o tratamento B (1,5 kW). A 1ª leitura foi realizada logo após a aplicação do plasma, a 2ª foi realizada 2 horas após a aplicação do plasma e a 3ª leitura foi realizada 24 horas após a aplicação do plasma. Para cada tratamento foram realizadas 3 réplicas (amostra 1, amostra 2 e amostra 3).

		1° AMOSTRA		2° AMOSTRA		3° AMOSTRA	
		POTENCIA 1,2 kW	POTENCIA 1,5 kW	POTENCIA 1,2 kW	POTENCIA 1,5 kW	POTENCIA 1,2 kW	POTENCIA 1,5 kW
ÂNGULO DE CONTATO	1ª LEITURA	51°	44°	56°	40°	54°	40°
	2ª LEITURA	54°	48°	55°	44°	58°	39°
	3ª LEITURA	53°	41°	58°	47°	56°	42°

Tabela 8: Valores experimentais de medição do ângulo de contato

Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

4.1 ESTUDO DE REPETIBILIDADE E A REPRODUTIBILIDADE (R&R)

4.1.1 CARTAS DE CONTROLE

Primeiramente foi verificada a estabilidade do sistema de medição através da análise das cartas de controle.

As figuras 23 e 24 mostram as cartas das médias ($\bar{x}$) e da amplitude (R) para os tratamentos que receberam a descarga de plasma com potências de 1,5 kW e 1,2 kW.

Figura 23: Cartas de controle das amostras que receberam tratamento de plasma com potência 1,2 kW:

Figura 23: Cartas de controle (1,2 kW)
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

Figura 24: Cartas de controle das amostras que receberam tratamento de plasma com potência 1,5 kW

Figura 24: Cartas de controle (1,5 kW)
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

4.1.2 ANÁLISE DOS DADOS

Todos os pontos tanto nas cartas de controle das médias quanto nas cartas de controle das amplitudes estão dentro dos limites de controle, indicando que o sistema está sob controle estatístico.

No presente estudo foi avaliada apenas a repetibilidade do sistema de medição, pois o operador não efetua a medição, sua função é somente posicionar o tecido no equipamento para medição do ângulo de contato dinâmico.

4.1.3 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

A ANOVA foi utilizada para avaliar o erro de medição e outras fontes de variabilidade dos dados pertinentes ao sistema de medição.

Teste de hipótese para testar a variabilidade do sistema de medição

$$H_0: \sigma_r^2 = 0$$

$$H_1: \sigma_r^2 > 0$$

Para um nível de significância de 0,05 (intervalo de confiança de 95%): se o valor $p \geq 0,05$, a hipótese H_0 é aceita e se o valor $p < 0,05$, a hipótese H_0 é rejeitada.

As tabelas 9 e 10 mostram a análise de variância usada para verificar a repetibilidade do sistema que realizou a medição do ângulo de contato dinâmico, para análise dos resultados foi utilizado um intervalo de confiança de 95% ($p=0,05$).

Tabela 9 - Resumo da tabela ANOVA para testar a repetibilidade do sistema de medição das amostras que receberam o tratamento de plasma com potência de 1,2 kW

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F0	Valor p
Amostras	2	6,889	3,444	0,574	0,591
Repetibilidade	6	36,000	6,000		
Total	8	42,889			

Tabela 9: Resumo da tabela ANOVA (1,2 kW)
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

Tabela 10 - Resumo da tabela ANOVA para testar a repetibilidade do sistema de medição das amostras que receberam o tratamento de plasma com potência de 1,5 kW

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F0	Valor p
Amostras	2	9,556	4,778	0,398	0,688
Repetibilidade	6	72,000	12,000		
Total	8	81,556			

Tabela 10: Resumo da tabela ANOVA (1,2 kW)
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

4.1.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os valores de p , tanto para as amostras que receberam o tratamento de plasma com potência de 1,2 kW quanto para as que receberam a aplicação de plasma com potência de 1,5 kW, são menores que 0,05. Portanto, nos dois casos, a hipótese H_0 é aceita. A análise da reprodutibilidade do sistema de medição não foi realizada, pois neste caso, o operador somente posiciona o tecido no equipamento, ou seja, não há interferência do operador na medição.

4.2 BOX PLOT

A Figura 25 mostra o gráfico box plot com a comparação dos valores experimentais de ângulo de contato dinâmico que receberam a aplicação de plasma com a potência de 1,2 kW e com potência de 1,5 kW.

Figura 25: Box plot – Ângulo de contato dinâmico
Fonte: Mauricio Lopes Gondim, 2016

4.2.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Não foram encontradas inconsistências (*outliers*) nos dados coletados. O box plot mostra que os valores dos ângulos de contato dinâmico medidos nos tecidos que receberam a aplicação de plasma com potência de 1,5kW são diferentes dos valores medidos nos tecidos que receberam a aplicação de plasma com potência de 1,2kW, sugerindo que a potência de aplicação do plasma influencia nos valores do ângulo de contato da gota depositada sobre a superfície têxtil.

4.3 PLANEJAMENTO TOTALMENTE ALEATORIZADO

A comparação de duas médias foi usada para verificar se as médias dos valores experimentais dos ângulos de contato dinâmico nas malhas que receberam o tratamento de plasma com potência de 1,2 kW são estatisticamente iguais aos valores médios de ângulo de contato dos tecidos que receberam o tratamento de plasma com potência de 1,5 kW. Para análise dos resultados foi utilizado um intervalo de confiança de 95% ($p=0,05$).

A partir dos resultados obtidos nos ensaios físicos foram calculadas a média (y_1) dos valores individuais obtidos nos ensaios de medição do ângulo de contato dinâmico nas malhas que receberam o tratamento de plasma com potência de 1,2 kW, a variância (S_1^2) dos valores experimentais e o número de ensaios realizados (n_1), a média (y_2) dos valores individuais obtidos nos ensaios de medição do ângulo de contato dinâmico nas malhas que receberam o tratamento de plasma com potência de 1,5 kW, a variância (S_2^2) dos valores experimentais e o número de ensaios realizados (n_2):

$$y_1 = 54,89^\circ, S_1 = 2,31^\circ \text{ e } n_1 = 9$$

$$y_2 = 42,78^\circ, S_2 = 3,19^\circ \text{ e } n_2 = 9$$

$$t_0 = \frac{54,89 - 42,78}{7,75 \sqrt{\frac{1}{9} + \frac{1}{9}}} \Rightarrow t_0 = 9,03$$

4.3.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Da distribuição t-Student tem-se que $t_{0,025,16}$ é igual a 2,120, como $t_{0,025,16} < t_0$ há uma evidência muito forte de que a hipótese H_0 seja falsa, ou seja, os tecidos que receberam descarga de plasma com potência de 1,2 kW possuem maiores valores de ângulo de contato dinâmico que os tecidos que receberam a descarga de plasma com potência de 1,5 kW.

4.4 GRÁFICOS PARA VERIFICAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DINÂMICO

Os gráficos seguintes mostram os valores do ângulo de contato ($^\circ$) da gota depositada sobre a superfície têxtil em função do tempo (ângulo de contato dinâmico). O valor do quadro (t_0) da gota depositada, representa o valor inicial do ângulo de contato.

A figura 26 mostra o gráfico do ângulo de contato da amostra não tratada

Figura 26 - Ângulo de contato dinâmico da amostra não tratada
Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

A figura 27 mostra o gráfico do ângulo de contato da amostra medido logo após ter recebido o tratamento de plasma com potência 1,5 kW

Figura 27 - Ângulo de contato dinâmico medido logo após o tratamento (1,5Kw)
Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

A figura 28 mostra o gráfico do ângulo de contato da amostra medido 2 horas após ter recebido o tratamento de plasma com potência 1,5 kW

Figura 28 - Ângulo de contato dinâmico medido duas horas após o tratamento (1,5Kw)
Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

A figura 29 mostra o gráfico do ângulo de contato da amostra medido 24 horas após ter recebido o tratamento de plasma com potência 1,5 kW

Figura 29 - Ângulo de contato dinâmico medido vinte e quatro horas após o tratamento (1,5Kw)
Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

4.4.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS

A figura 30 mostra os valores iniciais (t_0) do ângulo de contato dinâmico do tecido que não recebeu tratamento com plasma e dos tecidos que receberam a descarga de plasma com potência de 1,5kW, medidos logo após o tratamento, duas horas após o tratamento e 24 horas após o tratamento.

Valor inicial do ângulo de contato da gota da amostra "A" (t_0) (1,5kW).

Figura 30 - Valor inicial do ângulo de contato da amostra "A" (t_0)
Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

Os valores experimentais mostram que o melhor resultado foi atingido na leitura realizada logo após a descarga de plasma (47° de ângulo de contato). Nessa condição há um aumento na velocidade de penetração do líquido, indicando maior facilidade de absorção de umidade, facilidade de absorção dos corantes (figuras 14 e 15), gerando menor tempo de tingimento e consequentemente, menor consumo de energia.

Na leitura realizada após 2 horas (83° de ângulo de contato) embora o tecido ainda mantenha parte do efeito obtido com a descarga plasmática, observa-se uma perda significativa da condição observada imediatamente após o teste.

A leitura realizada após 24 horas (109° de ângulo de contato), mostra que a descarga de plasma perde quase que completamente seu efeito, pois o valor do ângulo de contato medido se aproxima muito do valor do ângulo de contato da amostra que não recebeu o tratamento com plasma.

As figuras 31, 32 e 33 mostram os gráficos dos valores do ângulo de contato ($^\circ$) da gota depositada sobre a superfície têxtil em função do tempo (ângulo de contato dinâmico). O valor do quadro (t_0) da gota depositada, representa o valor inicial do ângulo de contato.

A figura 31 mostra o gráfico do ângulo de contato da amostra medido logo após ter recebido o tratamento de plasma com potência 1,2 kW

Figura 31 - Ângulo de contato dinâmico medido logo após o tratamento (1,2 kW)
 Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

A figura 32 mostra o gráfico do ângulo de contato da amostra medido 2 horas após ter recebido o tratamento de plasma com potência 1,2 kW

Figura 32 - Ângulo de contato dinâmico medido duas horas após o tratamento (1,2Kw)
Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

A figura 33 mostra o gráfico do ângulo de contato da amostra medido 24 horas após ter recebido o tratamento de plasma com potência 1,2 kW

Figura 33 - Ângulo de contato dinâmico medido vinte e quatro horas após o tratamento (1,2Kw).
Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

4.4.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS

A figura 34 mostra os valores iniciais (t_0) do ângulo de contato dinâmico do tecido que não recebeu tratamento com plasma e dos tecidos que receberam a descarga de plasma com potência de 1,2kW, medidos logo após o tratamento, duas horas após o tratamento e 24 horas após o tratamento.

Valor inicial do ângulo de contato da gota da amostra "B" (1,2Kw)

Figura 42 - Valor inicial do ângulo de contato da amostra "B" (t_0).
Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

Os valores experimentais mostram que o melhor resultado foi atingido na leitura realizada logo após a descarga de plasma (52° de ângulo de contato). Nessa condição há um aumento na velocidade de penetração do líquido, indicando maior facilidade de absorção de umidade, facilidade de absorção dos corantes (figuras 14 e 15), gerando menor tempo de tingimento e consequentemente, menor consumo de energia.

Na leitura realizada após 2 horas (99° de ângulo de contato) embora o tecido ainda mantenha parte do efeito obtido com a descarga plasmática, observa-se uma perda significativa da condição observada imediatamente após o teste.

A leitura realizada após 24 horas (118° de ângulo de contato), mostra que a descarga de plasma perde quase que completamente seu efeito, pois o valor do ângulo

de contato medido se aproxima muito do valor do ângulo de contato da amostra que não recebeu o tratamento com plasma.

4.5 SOLIDEZ DA COR

A avaliação dos tecidos tratados por plasma e tingidos foi realizada com base nas seguintes análises: determinação da força colorística e solidez à lavagem doméstica, descritas detalhadamente a seguir.

Os resultados da análise da força colorística, obtidos com o uso de um espectrofotômetro, estão apresentados nas Tabelas 11 e 12 de acordo com o corante.

1° Leitura					
Amostra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	Força colorística (K/S)
B ₁	-6,25	-0,25	-4,73	7,84	174,14%
C ₁	-1,37	-0,22	-0,95	1,68	113,26%
2° Leitura					
Amostra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	Força colorística (K/S)
B ₂	-5,82	-0,44	-4,53	7,39	168,71%
C ₂	-1,46	-0,05	-1,13	1,85	113,74%

Tabela 11 – Resultados corante BEZAKTIV- S2G- AZUL¹
Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

Analisando as coordenadas colorimétricas é possível identificar que após o tingimento a amostra B e C, quando compradas a amostra tinta sem tratamento por plasma, tiveram um aumento da força colorística para as duas amostras tratadas com plasma. Este aumento ocorreu nas duas potências de tratamento, sendo que o tratamento por plasma de 1,5 kW obteve o maior aumento da força colorística.

¹ Nota: *Coordenadas CIE L*a*b

As variações (Δ) são as diferenças entre os valores obtidos nas amostras analisadas (tratadas por plasmas) e o padrão que foi estabelecido (sem tratamento)

Amostra B- Plasma a 1,5 kW

Amostra C- Plasma a 1,2 Kw

Fonte: autor

1° Leitura					
Amostra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	Força colorística (K/S)
B ₁	-4,06	1,57	3,39	5,52	149,76%
C ₁	-4,24	1,85	3,65	5,90	153,59%
2° Leitura					
Amostra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	Força colorística (K/S)
B ₂	-4,21	1,67	3,56	5,77	152,35%
C ₂	-4,72	1,78	3,96	6,41	160,11%

Tabela 12 – Resultados corante BEMACID E-TL-VERMELHO²
 Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

Analisando as coordenadas colorimétricas é possível identificar que após o tingimento a amostra B e C, quando compradas a amostra tinta sem tratamento por plasma, tiveram um aumento da força colorística para as duas amostras tratadas com plasma. Este aumento ocorreu nas duas potências de tratamento. Comparando os resultados do corantes o BEMACID E-TL-VERMELHO , obteve o maior aumento da força colorística.

² Nota: *Coordenadas CIE L*a*b

As variações (Δ) são as diferenças entre os valores obtidos nas amostras analisadas (tratadas por plasmas) e o padrão que foi estabelecido (sem tratamento)

Amostra B- Plasma a 1,5 kW

Amostra C- Plasma a 1,2 kW

Completando as análises da localização da cor, os gráficos radar e da linha de refletância são ferramentas que identificam as coordenadas colorimétricas (L^* , a^* e b^*) possibilitando saber o quanto o tingimento foi efetivo.

Figura 35 – Gráfico radar-localização de cor, BEZAKTIV- S2G- AZUL- Amostra B³

Figura 36 – Gráfico de refletância em função do comprimento de onda, BEZAKTIV- S2G- AZUL- Amostra B⁴

Figura 37 – Gráfico radar-localização de cor, BEZAKTIV- S2G- AZUL- Amostra C⁵

Figura 38 – Gráfico de refletância em função do comprimento de onda, BEZAKTIV- S2G- AZUL- Amostra C⁶

Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

Comparando os gráficos das Figuras 35, 36, 37 e 38 é possível identificar que o tingimento com BEZAKTIV- S2G- AZUL, gerou um distanciamento na curva de refletância

³ Fonte : CIE - Lab

⁴ Ibidem

⁵ Ibidem

⁶ Ibidem

maior na amostra B, que a amostra C, o que mostra que a concentração de corante Azul foi mais acentuada na amostra B.

Figura 39 – Gráfico radar-localização de cor, BEMACID E-TL-VERMELHO - Amostra B⁷

Figura 40 – Gráfico de refletância em função do comprimento de onda, BEMACID E-TL-VERMELHO - Amostra B⁸

Figura 41 – Gráfico radar-localização de cor, BEMACID E-TL-VERMELHO - Amostra C⁹

Figura 42 – Gráfico de refletância em função do comprimento de onda, BEMACID E-TL-VERMELHO - Amostra C¹⁰

O tingimento com o corante BEMACID E-TL-VERMELHO mostra que a diferença na concentração de corante entre as amostra B e C não foi acentuada, fato que faz as curvas de refletância ficarem próximas (Figuras 39, 40, 41 e 42).

⁷ Fonte : CIE - Lab

⁸ Ibidem

⁹ Ibidem

¹⁰ Ibidem

As Figuras 43 e 44 ilustram as amostras tintas com os corantes anteriormente identificados. É possível identificar visualmente que o tratamento por plasma permitiu a maior fixação de cor, para os dois corantes utilizados.

Figura 43 – Amostras tintas com corante ácido: (a)com tratamento por plasma; (b)sem tratamento

Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

Figura 44 – Amostras tintas com corante reativo: (a)com tratamento por plasma; (b)sem tratamento

Para melhor visualização dos resultados das análises das amostras de poliamida, as Tabelas 8 e 9 destinam-se à relacionar os valores do grau de solidez, para os corantes BEZAKTIV- S2G- AZUL e o BEMACID E-TL-VERMELHO o respectivamente.

Tipo da amostra	Potência do tratamento kW	Lavagem caseira - NBR -ISO-105-C01	
		AC ¹¹	TC ¹²
Sem tratamento- A	N/A	4-5	4-5
Com tratamento- B	1,5	4-5	4-5
Com tratamento -C	1,2	4-5	4-5

Tabela 8- Resultado do grau de solidez – Corante BEZAKTIV- S2G- AZUL
Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

Tipo da amostra	Potência do tratamento kW	Lavagem caseira - NBR -ISO-105-C01	
		AC ¹³	TC ¹⁴
Sem tratamento- A	N/A ¹⁵	4	2
Com tratamento- B	1,5	4	1-2
Com tratamento -C	1,2	4	1-2

Tabela 9- Resultado do grau de solidez – Corante BEMACID E-TL-VERMELHO
Fonte : Mauricio Lopes Gondim, 2016

¹¹ AC – Alteração de cor

¹² TC – Transferência de cor

¹³ AC – Alteração de cor

¹⁴ TC – Transferência de cor

¹⁵ N/A- Não aplicado

Os tecidos tratados e tintos com corante BEZAKTIV- S2G- AZUL mantiveram a nota de alteração de cor na escala cinza do tecido não tratado. Estes resultados referem-se à solidez à lavagem doméstica para AC e para TC, o que corresponde uma boa solidez. Os tecidos tratados e tintos com corante BEMACID E-TL-VERMELHO mantiveram a solidez à lavagem doméstica do tecido não tratado para AC.

5. CONCLUSÃO

Os resultados indicam que poucos minutos após o tratamento com plasma na potência de 1,5 Kw e ângulo de contato de 47° há um aumento na velocidade de penetração do líquido, indicando maior facilidade de absorção de umidade, incorrendo em menor tempo para o tingimento e consequentemente, menor consumo de energia.

Ao longo de 2 horas, o método de análise utilizado mostra o aumento do tempo necessário para a completa absorção da gota depositada, indicando perda na eficiência do tratamento inicial. Em paralelo, o valor médio do ângulo de contato obtido na primeira medição sofre um aumento, atingindo cerca de 85 °.

Após 24 horas de tratamento, o ângulo de contato retornou a valores iniciais perto de 115 °. Essa característica indica que as modificações de superfície induzidas pelo plasma sobre o tecido de malha não são permanentes, embora as análises estatísticas indiquem que a perda de eficiência mantém um padrão, repetindo-se quando refeito.

Os resultados obtidos nas análises das amostras onde o plasma foi aplicado com potência de 1,2 Kw seguem parâmetros similares aos obtidos na potência de 1,5 Kw, embora com valores dos ângulos de contato obtidos menos expressivos.

Os tingimentos realizados logo após submissão do tecido de malha à descarga plasmática mostram ganhos de rendimento em relação ao tecido não tratado, mas novos estudos devem ser realizados a fim de entender o motivo da perda de rendimento da aplicação ao longo do tempo já que, devido à logística interna de uma produção, nem sempre é possível levar um artigo têxtil diretamente ao tingimento logo após um tratamento prévio, seja ele qual for.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas, ABNT NBR ISO 105-A02. **Têxteis - ensaios de solidez da cor - parte A 02: escala cinza para avaliação da alteração da cor.** Rio de Janeiro, 2006. 3p.

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas, ABNT NBR ISO 105-A03. **Têxteis - ensaios de solidez da cor - parte A 03: escala cinza para avaliação da transferência da cor.** Rio de Janeiro, 2006. 2p.

ARIOLI SPA. **Equipamentos para beneficiamento têxtil.** Disponível em: <http://www.arioli.biz>. Acesso em dez. 2015.

AUDACES. **Tipos de tecido: plano x tecido malha.** Disponível em: <http://www.audaces.com/br/producao/falando-de-producao/2016/01/22/tipos-de-tecido-plano-x-tecido-malha>. Acesso em fev. 2016.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação.** Disponível em: www.bndes.gov.br. Acesso em: mar. 2015.

BRANDÃO, N. A. L. **Repetitividade e reprodutibilidade na validação de métodos para testes de germinação de sementes de espécies florestais.** Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia - Programa de Pós-graduação em Agronomia, 2013.

BURKINSHAW, S. M - **Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing**, Chapman & Hall, 1ª Edição – 1995

BURKARTER, Ezequiel : **Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno**, Universidade Federal do Paraná, 2010.

CAIAZZO, F., CANONICO, P., NIGRO, R., TAGLIAFERRI, V. **Electrode Discharge for Plasma Surface Treatment of Polymeric Materials.** Journal of Materials Processing Technology, v.58, p.96-99. 1996.

CERCAL et. al, **Sistemática para a análise de sistemas de medição (msa): estudo aplicado em uma empresa fornecedora de produtos para a indústria automotiva.** XXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Salvador (BA), 2009.

CHUI, Q.S.H.; BISPO, J.M.A.; IAMASHITA, C.O. **O papel dos programas interlaboratoriais para a qualidade dos resultados analíticos.** Química Nova, São Paulo, v.27, n.6, p.993-1003, 2004.

COOPES, I. H., GIFKINS, K.J. **Gas Plasma Treatment of Polymer Surfaces.** J. Macromolecules Science Chem., v.A17(2, p.217-226. 1982.

_____, I. H., GIFKINS, K.J. **Gas Plasma Treatment of Polymer Surfaces.** J. D'AGOSTINHO, R. **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers.** London: Ed. Academic Press, INC. 1990.

Dielectric-barrier Discharges: **Their History, Discharge Physics**, and Industrial Applications Ulrich Kogelschatz- 2003

DEOPURA, B. L. (Ed.) et al. **Polyamide Fibers. Polyester and Polyamides**. Cambridge : CRC, 2008. Cap. 2. p. 41- 60.

EBAH/MATEMÁTICA. **Box plot**. Disponível em: www.ebah.com.br. Acesso em: dez. 2015.

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

FILIPPINI Fantoni, Roberto, **Como a poliamida substituiu a seda: uma história da descoberta da poliamida 66**.

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 22, núm. 1, 2012, pp. 1-6

FOURT, Lyman; HOLLIES, Norman. **Clothing comfort and function**. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., 1970, p. 31 - 45.

FIRST TEN ANGSTROMS. **Equipamentos para laboratório**. Disponível em: www.firsttenangstroms.com. Acesso em: nov.2015.

GUARATINI, Cláudia C. I. e ZANONI, Maria Valnice B. - Departamento de Química Analítica - Instituto de Química – UNESP – 1999 – p. 2.

GUERRA, M.J. **Estatística Indutiva**. Livraria Ciência e Tecnologia Editora. São Paulo, 1982.

HICKS, E. M., Ultee, A. J., DROUGAS, J., **Spandex elastic fibers**, SCIENCE, vol. 147, 1965.

INAGAKI, N.; TASAKA, S.; INOUE, T. Surface modification of aromatic polyamide film by plasma graft copolymerization of glycidylmethacrylate for epoxy adhesion. Laboratory of **Polymer Chemistry**, Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5 Johoku, Hamamatsu, 432 Japan, Nov., 1997.

_____, N.; TASAKA, S.; UMEHARA, T. **Effects of surface modification by remote hydrogen plasma on adhesion in poly(tetrafluoroethylene)/copper composites**. J. Appl. Polym. Sci., v. 71, n. 13, p. 2191-2200, 1999.

KUNZ, Airton e ZAMORA, Patricio Peralta. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis** - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba – PR – 2002 - p. 79

KIRAN H. Kale and A. N. Desai. **Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Textiles Using non Polymerising Gases – The Bombay Textile Research Association LBS Marg**. Ghatkopar, Mumbai 400 086 India.

LENHARD, Daiane C.; SANTOS, Alessandra Z.; TAVARES, Célia R.G.; GOMES-DA-COSTA, Sandra M. **Textile Effluent and Dyes Decolorization By Laccase and Fungus**. Environmental Engineering and Management Journal, V.5, p. 881-889, 2006

LYER, Chandrasekhar; MAMMRL, Bernd; WOLFGANG, Schäch. **Máquinas circulares: teoría y práctica de la tecnología del punto**. Albstadt (Alemanha): Meisenbach GmbH, Maschen-Industrie, 1997.

MATHER, Robert R.; WARDMAN, Roger H. **Chemistry of Textile Fibres - Royal Society of Chemistry – Chapter Enhancement of Fibre Performance by Surface Modification** - United Kingdom – 2011

MATHIS. **Equipamentos para laboratório**. Disponível em: www.mathis.com.br. Acesso em: fev. 2016.

MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey. 2009.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, K. G. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey. 1994.

OLIVEIRA, Fernando R. - **Tingimento da Poliamida 6.6 com Corantes Ácidos, Reactivos e Directos Após Modificação Superficial com descarga Plasmática de Dupla Barreira**, Dielétrica (DBD); Mestrado em Química Têxtil – Universidade do Minho; 2009 **Physics of Radio-frequency Plasma** - Chabert, Pascal; Braithwaite, Nicholas - Cambridge University Press -2011

PEDOTT, A. H.; FOGLIATTO, F. S. **Estudos de repetitividade e reprodutividade para dados funcionais**. Revista Produção, v. 23, n. 3, p. 548-560, 2012.

RHODIA POLIAMIDA. **A poliamida 6.6 e suas aplicações no vestuário**. Material didático interno. Santo André: Rhodia, 2000, slds. 1-41.

ROTH, J. R. 1995, **Industrial Plasma Engineering – Principles**; Volume 1; Publicado no Instituto de Física de Bristol e Filadélfia, ISBN 0-75030318-2.

RHODIA POLIAMIDA. *Sal Nylon*. **Material didático interno**. Santo André: Rhodia, 2000.

SHAW, D. J., **Introdução à Química de Colóides e Superfícies**; Editora Edgard Blucher/Edusp, 1ª Ed., 1975, S.P.;

SOUTO, A. P., Carneiro, N., Knott, J. 1996, **Influence du Traitement CORONA** dans la Cuticule du Cotton; 17^o Congress IFATCC, Vienne, Austria.

TRIOLA, M. F. **Introdução à estatística**. 10^a. Edição. Rio de Janeiro: LTC EDITORA, 2008.

VASCONCELOS, Fernando Barros, **Influência dos parâmetros de regulação de máquina nas características físicas de malhas de poliamida/elastano**, p. 41-42. 2012