

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Activação e Funcionalização de Superfícies Têxteis através de Descargas Plasmáticas

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Maria José da Silva Machado

CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP



Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Fernando Pereira

Orientador na empresa: António Vieira

Julho de 2008

Agradecimentos

Gostaria de expor o meu agradecimento a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, tanto na vertente de desenvolvimento tecnológico como na amizade e apoio prestado por todos aqueles que me rodeiam.

Agradeço ao meu Orientador na FEUP, Professor Fernando Pereira, pelo contributo essencial ao desenvolvimento deste trabalho, em especial à componente crítica, fulcral na procura de novos conceitos e de enriquecimento do conhecimento pessoal.

Agradeço ao meu Orientador no CeNTI, Engenheiro António Vieira, pelas condições oferecidas para a realização deste projecto, desde o seu desenvolvimento à sua conclusão. Agradeço amistosamente a disponibilização de instalações e de meios para a construção técnica dos resultados apresentados.

Gostaria também de agradecer a todos os meus colegas de trabalho, conjunto de massa crítica no CeNTI, por todas as apreciações e comentários valiosos ao discernimento desta tese. Gostaria de deixar um especial agradecimento à Carla Silva, ao Bruno Jarrais, à Carina Machado e ao Miguel Ribeiro pela incansável atenção prestada e pelo excelente apoio técnico.

Gostaria também de agradecer o contributo das pessoas que fizeram com que todas as fases este trabalho se concluíssem, ao Engenheiro José Morgado do Citeve pela disponibilização de infra-estruturas e pela sabedoria partilhada, ao Sr. Manuel Carvalho pelo apoio técnico na realização de tratamentos convencionais e à Alexandra por toda a partilha jovial de conceitos.

Por fim, àqueles que paralelamente viveram este desenvolvimento em todos os seus mais meticulosos momentos, ao meu marido Rui e toda a minha família, pais e irmãos. Certamente que, mesmo não o sabendo, foram o motor da minha motivação ao longo deste trabalho.

O meu Muito Obrigada a todos.

Resumo

O tratamento de superfícies têxteis, por descargas plasmáticas, tem sido alvo de inúmeros trabalhos e projectos de entidade de I&D+i juntamente com as indústrias do Sector Têxtil, especialmente em países desenvolvidos. Dada a forte integração da indústria têxtil em Portugal, existe a necessidade de promover informação acerca da aplicação desta tecnologia de tal forma que a implementação desta no seio empresarial seja facilitada pela sua sustentabilidade económica e ambiental. Os aumentos de fiscalização e limitações ambientais, assim como dos custos de água e de produtos químicos gera a necessidade de alternativas mais limpas, como é o plasma.

Neste trabalho pretendeu-se conformar a utilização do tratamento plasmático em fibras naturais, na lã e no algodão, de modo a substituir por completo as fases de pré-tratamento de cada fibra, procurando garantir o mesmo nível de qualidade dos processos posteriores. Na lã promoveu-se um efeito anti-encolhimento e, no algodão, um aumento da hidrofiliidade de modo a facilitar o processo de tingimento. Este processo apenas recorreu à utilização de energia e gases técnicos, para promover o mesmo efeito que os pré-tratamentos convencionais, dependentes de enormes quantidades de água, de produtos químicos, de tempo e de energia. Os resultados foram analisados por medição do ângulo de contacto e da energia superficial, por análise da composição química por FTIR, da morfologia por SEM e, por fim, por medição da intensidade da cor, por medição do K/S e da diferença de cor entre as amostras, através do DE, nas amostras de algodão e da estabilidade dimensional, nas amostras de lã.

Dos ensaios realizados comprovou-se o forte potencial da tecnologia plasma à pressão atmosférica, onde os resultados atingidos, obviamente correlativos a trabalho futuro para comprovação de dependências entre diversos parâmetros do tratamento plasmático, demonstram claramente que um processo a seco poderá promover os mesmo efeitos que os processos convencionais, promovendo conjuntamente uma conservação das características naturais das fibras da lã e do algodão.

Palavras Chave: Plasma, algodão, lã, hidrofiliidade, anti-encolhimento

Abstract

Textile surface engineering, towards plasma treatment, is being widely applied in studies and projects among R&D+i entities and industrial companies, from developed countries. From the strong implementation of textile industry in Portugal, there is a need of promoting information to companies about this new technology in order to provide its accomplishment on the industrial field, conjugating economical and environmental sustainability. The increasing of environmental requirements and limitations, as well the cost increasing of water and chemical products, leads to the need of alternative clean technologies, like plasma.

This work aimed to accomplish the implementation of plasma treatment in natural textile fibres, like wool and cotton, with the intention of substitute entirely the pre-treatment of each fibre processing, with the guaranty of the same quality level on further processes. In wool there was a promotion of anti-shrinkage effect and, in cotton, an increasing of hydrophilicity to assist the dye uptake of these fibres. The plasma process was only dependent on energy and technical gases to promote the same effect of conventional processes, dependent on large quantities of water, chemical products, time and energy. The results were analyzed by contact angle measurement and surface energy, chemical composition by FTIR, morphology by SEM, color intensity by K/S determination, color difference among samples by DE measurements for dyed cotton and dimensional stability of treated wool.

From the samples, it was evident the high potential of plasma technology at atmospheric pressure, where obtained results, obviously dependent on further work in the proofing of plasma parameter dependences, clearly demonstrate that this dry process can provide the same effects than conventional ones, with the conservation of inherently characteristics from wool and cotton.

Key-words: *Plasma, cotton, wool, hydrophilicity, anti-shrinkage*

Índice

Índice	1
Índice de Figuras.....	2
Índice de Tabelas	2
1 Introdução.....	4
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	4
1.2 Contributos do Trabalho.....	5
1.3 Organização da Tese	6
2 Estado da Arte	7
2.1 A Indústria Têxtil.....	7
2.1.1 A Indústria Têxtil em números.....	7
2.1.2 Os Processos Têxteis.....	7
2.1.3 Os Têxteis Técnicos e Funcionais	8
2.2 As fibras naturais - composição, estrutura e processamento convencional	10
2.2.1 O Algodão.....	10
2.2.2 A Lã.....	12
2.3 A Tecnologia Plasma.....	13
2.3.1 Introdução.....	13
2.3.2 Plasma Atmosférico.....	15
2.3.3 Plasma a Baixa Pressão	17
2.3.4 Efeitos do plasma nas propriedades físicas e químicas de substratos têxteis.....	17
2.3.5 Aplicações da tecnologia	21
3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	25
3.1 Tratamento de lã por descargas plasmáticas à pressão atmosférica	25
3.1.1 Enquadramento.....	25
3.1.2 Materiais e Métodos	26
3.1.3 Resultados e Discussão	28
3.2 Tratamento de Algodão Encolado, por descargas plasmáticas à pressão atmosférica	34

3.2.1	Enquadramento.....	34
3.2.2	Materiais e Métodos	35
3.2.3	Resultados e Discussão	37
4	Conclusões	42
5	Avaliação do trabalho realizado.....	44
5.1	Objectivos Realizados.....	44
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	44
5.3	Apreciação final	44
	Referências	45

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Consumo de têxteis técnicos, por aplicação, na Europa Ocidental (Euratex 2006).</i>	9
<i>Figura 2 - Representação esquemática de uma fibra de algodão (Agrawal 2005).</i>	11
<i>Figura 3 - Esquema da morfologia de uma fibra de lã (Kan et al. 2008).</i>	12
<i>Figura 4 - Efeitos do plasma em substratos têxteis.</i>	18
<i>Figura 5 - Exemplificação de mecanismo de adsorção/desorção (Graham 2007).</i>	19
<i>Figura 6 - Fotografia da degradação provocada pelo plasma, gerando pinhole.</i>	30
<i>Figura 7 - Imagens SEM eo: (a) controlo, (b) da amostra 1, (c) da amostra 2 e (d) da amostra 3.</i>	31
<i>Figura 8 - Gráfico FTIR das amostras tratadas com plasma e do controlo.</i>	33
<i>Figura 9 - Gráfico resultante da análise por FTIR, das amostras tratadas com plasma e do controlo.</i> .	39
<i>Figura 10 - Fotografia das amostras tratadas e da amostra descolada, tingidas por um processo convencional.</i>	41

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Possíveis modificações das propriedades de superfícies têxteis (Aitex 2006)</i>	18
<i>Tabela 2 - Condições de tratamento dos substratos de lã, por descarga plasmática</i>	26
<i>Tabela 3 - Condições de ensaio relativas à norma TM31 da Woolmark</i>	27
<i>Tabela 4 - Valores de ângulos de contacto para as amostras tratadas e não-tratadas</i>	29
<i>Tabela 5 - Resultados das alterações dimensionais relativas à norma TM31 da Woolmark, das amostras de lã tratadas e do controlo</i>	29
<i>Tabela 6 - Condições de tratamento plasmático à pressão atmosférica, nas amostras de algodão</i>	35

Tabela 7 - Resultados das amostras tratadas e da amostra não tratada (controlo), relativos ao ângulo de contacto da água e respectiva energia superficial 37

Tabela 8 - Resultados das amostras tratadas e da amostra descolada por processos convencionais, relativos aos valores de K/S e respectivo DE (diferença de cor) 40

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

A Indústria Têxtil em Portugal, representante de 2% do PIB e cerca de 13% das exportações em 2005, revela ser uma área produtiva com um forte peso na economia nacional. Não obstante, esta área é de grande preocupação devido à ameaça do incremento das importações dos países asiáticos, dos elevados consumos de água e produtos químicos dos processos tradicionais e da ténue diferenciação dos produtos num mercado cada vez mais exigente. Por esta razão, os benefícios que possam ser encontrados em novos processos e novas formas de construção de produtos são extremamente valorizados, não só por entidades de Investigação & Desenvolvimento e Inovação (I&D+i), como por empresas e até entidades financiadoras. Desta forma, a procura por soluções inovadoras, economicamente e ambientalmente sustentáveis é uma constante nos objectivos da massa empresarial do país. Dentro de variadas soluções inovadoras já existentes no mercado, existe um conjunto destas ainda por ser implementada no meio industrial em Portugal. Uma destas soluções inovadoras é a utilização do tratamento plasmático em superfícies têxteis, ainda em fase de demonstração no seio empresarial, ao contrário do que acontece em outros países europeus, como a Alemanha e França, onde esta tecnologia já faz parte do parque de máquinas das empresas, sinónimo do lema de inovação empresarial já implementado.

Considerando a sedenta inovação nas indústrias têxteis em Portugal e visando a aplicação de sustentabilidade económica e ambiental nestas, a escolha de um tratamento plasmático como projecto de implementação foi uma confirmação de objectivos já identificados pelo CeNTI anteriormente. Desta forma, e conjugando as duas maiores sub-indústrias têxteis de fibras naturais, a algodoeira e a laneira, o projecto apresentado oferece uma solução de tratamento de substratos têxteis naturais por processos ambientalmente favoráveis, sem consumo de água e de químicos. Assim, o acompanhamento do estilo *Eco* europeu, baseado na utilização de fibras naturais com baixo tratamento químico, que se tem vindo a arquitectar, é viável, criando a oportunidade das empresas têxteis portuguesas de fornecer produtos a este nicho de mercado, cada vez mais forte. Não só a componente de mercado e negócio é apresentada, mas também a redução interna de custos de energia, tempo e recursos.

Mediante o enquadramento do projecto nas prioridades das empresas e dos consumidores dos produtos criados por estas, o planeamento de trabalho de I&D+i deverá ser executado. No trabalho em questão, visou-se o enfoque nas sub-indústrias já identificadas, pelo que os substratos-alvo de investigação foram a lã e o algodão. Relativamente ao tratamento

plasmático destes substratos, propôs-se a implementação desta tecnologia de tratamento no processo convencional têxtil, de modo a substituir por completo as fases de pré-tratamento de ambos os substratos. Fez-se variar alguns parâmetros de processo plasmático, como o tipo de eléctrodos, o tempo de tratamento e a mistura de gases técnicos essenciais à promoção do plasma. Na lã pretende-se substituir o processo de pré-tratamento convencional baseado em compostos clorados para evitar o encolhimento da fibra nas fases de manutenção do produto (lavagem e secagem domésticas). O tratamento plasmático pretende atingir os mesmos resultados no efeito anti-encolhimento, sem recorrer a químicos nem à modificação das características fulcrais da lã, como é o toque. Já no algodão, o processo que se pretende substituir no tratamento convencional é, da mesma forma, o pré-tratamento do algodão, onde normalmente se remove a camada hidrofóbica destas fibras, normalmente amido, utilizado em fases de construção das estruturas têxteis para evitar a quebra das fibras. Neste caso, o tratamento plasmático pretende hidrofilar a superfície, mantendo a mesma qualidade dos processos a jusante, em especial do tingimento.

Em ambos os tratamentos, a caracterização realizada foi química e física, complementada com a realização de processos de lavagem e tingimento, na lã e no algodão, respectivamente.

1.2 Contributos do Trabalho

O trabalho realizado no âmbito da Tese de Mestrado, desenvolvida na disciplina de Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial, levada a cabo no CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, gerou conhecimento e massa crítica nesta Instituição. A entidade empresarial teve como finalidade enquadrar este trabalho nos objectivos propostos para o ano corrente, que se cingiam à realização de provas de conceito na utilização de um equipamento industrial de tratamento plasmático à pressão atmosférica, adquirido pelo CeNTI à empresa Sigma Technologies Incorporation. Desta forma, com a realização de ensaios baseados no *know-how* de ambas as empresas, os resultados de aplicações de um tratamento inovador estão a servir, e servirão, de base de trabalho para projectos futuros, especialmente para com empresas do ramo têxtil, já interessadas na parceria com o CeNTI para formalizar o enquadramento de I&D+i nas suas empresas, tanto em processos como nos seus produtos. Dado que as indústrias laneira e algodoeira são bastante fortes em Portugal, a obtenção de resultados nesta área com a aplicação de processos inovadores, com um consumo de água nulo e com qualidade final semelhante aos processos convencionais, aproxima estas empresas da necessidade de implementar modificações processuais nas suas instalações. Desta forma, o CeNTI encontra-se munido de informação sustentada em factos científicos para comprovar a eficiência dos tratamentos plasmáticos em

substratos têxteis, ou para justificar outros projectos na mesma área para colmatar as dificuldades encontradas na realização deste projecto.

1.3 Organização da Tese

O trabalho realizado foi baseado na aplicação de descargas plasmáticas como tratamento superficial, em fibras têxteis naturais, a lã e o algodão. Desta forma, é feito um levantamento do estado da arte relativamente à Indústria Têxtil no Capítulo 2, de modo a discernir a importância de investigação e desenvolvimento nesta área, especialmente em Portugal. Por isso, no Capítulo 2.1, a quantificação dos mercados é essencial, assim como o levantamento dos processos mais vigentes nesta área. Com base nestes dois núcleos de informação, a contextualização de um novo mercado, o dos têxteis técnicos e funcionais, sustentado em nichos muito específicos e com produtos de alto valor acrescentado, impõe o mote de funcionalização e sustentabilidade ambiental e económica. Da referência já realizada às fibras naturais, não dependentes do negócio do petróleo como a maior parte das fibras sintéticas, é feita no Capítulo 2.2 uma apresentação detalhada da estrutura e composição destas, assim com o ciclo de processos de tratamento, desde o estado inicial, até ao consumidor. Nestes processos são referenciados e relevados aqueles que tendem cada vez mais a ser alvo de optimização, devido a elevados consumos energéticos, de tempo e, não despendendo, de produtos químicos e água. Desta forma, o tratamento plasmático é apresentado como a solução para estes casos. A descrição de processos plasmáticos, tipologia, efeitos nos substratos em estudo e aplicações da tecnologia são abordados no Capítulo 2.3.

No Capítulo 3 são apresentados dois trabalhos relativos à lã e ao algodão, nos Capítulos 3.1 e 3.2, respectivamente. Nestas abordagens, os resultados são apresentados em 4 fases: enquadramento, materiais e métodos, resultados e discussão. A conclusão geral do projecto, na vertente da conjugação dos resultados apresentados no Capítulo 3, é apresentada no Capítulo 4. Da mesma forma, todas as anotações e observações coniventes ao longo da tese são agregadas no Capítulo 5, entre outras notas, findando com o trabalho futuro e a apreciação final.

2 Estado da Arte

2.1 A Indústria Têxtil

2.1.1 A Indústria Têxtil em números

A Indústria Têxtil e de Vestuário (ITV) Portuguesa é uma das actividades com maior tradição na estrutura industrial nacional. Tendo-se estabelecido as primeiras fábricas em Portugal no século XVIII, assumiu, desde cedo, o papel da maior indústria em termos de emprego e internacionalização.

Mediante o estudo apresentado no início de 2008, pela ATP - Associação Têxtil e do Vestuário Portuguesa (ATP 2007), o peso da ITV na economia nacional revela a grande dependência de Portugal relativamente a este sector industrial. De facto, em 2005 a ITV representava 2,0% do PIB, 25,5% do emprego da Indústria Transformadora e 13,4% das exportações. Em termos relativos, verifica-se que a exportação de vestuário malha representa cerca de 40,2%, o vestuário tecido 20%, os têxteis-lar 15,4% e os têxteis técnicos cerca de 2,9% (ATP 2007).

A região Norte representa aproximadamente 80% da actividade económica da ITV nacional, qualquer que seja o indicador escolhido com destaque para o volume de negócios e para o emprego. Em 2003, 79,0% do pessoal ao serviço da têxtil nacional e 79,9% dos efectivos afectos à confecção eram relativos ao Norte de Portugal (ATP 2007).

Esta concentração é fundamental para facilitar processos de circulação de bens, informação e conhecimento, predominantemente de natureza informal permitindo que um tecido empresarial, constituído predominantemente por empresas de pequena dimensão, consiga manter uma forte orientação exportadora e uma posição significativa nos mercados internacionais.

2.1.2 Os Processos Têxteis

Mediante as estruturas, o tipo de substrato e os resultados que se querem obter, os processos produtivos têxteis poderão ser combinados de modo a cumprir com o resultado pretendido. De uma maneira geral, os processos produtivos a que uma fibra têxtil poderá ser submetida são(Citeve 2004):

- Fiação
- Tecelagem
- Preparação

- Tinturaria
- Estamparia
- Acabamentos
- Confeccção

Os primeiros dois processos, assim como o último, recorrem somente a processos mecânicos, enquanto que os processos de Preparação, Tinturaria e Acabamentos (conjunto de processos denominado de Ultimação) são aqueles que utilizam grandes quantidades de reagentes químicos, água e energia, para serem desenvolvidos. Também, quantidades elevadas de águas residuais e efluentes são descarregadas, sendo uma área de grande preocupação no âmbito de impacto ambiental.

A ultimação têxtil, ou enobrecimento têxtil, é o conjunto de operações a que um substrato é submetido após a seu fabrico, até estar preparado para a construção do artigo final, a confeccção, quando seja necessário. As operações da ultimação têxtil são descritas como se seguem:

- Tratamento Prévio ou Preparação: conjunto de operações a que um artigo é submetido por forma a estar apto a ser tingido, estampado ou a receber um acabamento;
- Tingimento: operação destinada a colorir uniformemente o substrato têxtil;
- Estamparia: consiste na aplicação dum motivo colorido no material têxtil;
- Acabamento: efectuado após a preparação, tingimento ou estampagem, destina-se a tornar o substrato têxtil mais adequado ao fim a que se destina, através de processos químicos e mecânicos.

A ultimação é o conjunto de processos que permite a diferenciação de um substrato têxtil, através do seu valor acrescentado, por introdução de uma ou mais funcionalidades.

2.1.3 Os Têxteis Técnicos e Funcionais

Actualmente, para as mais diversas aplicações dos têxteis convencionais, não se pode dizer que haja alternativa em termos de substrato. Já o contrário, não se poderá afirmar para os têxteis técnicos. Cada vez mais, os têxteis estão a demarcar aplicações que anteriormente eram primordialmente reservadas aos sectores da Siderurgia ou dos Plásticos, como é o caso das aplicações no Sector Automóvel, Aeronáutica, Construção Civil, Electrónica ou até na área Médica (Euratex 2006). Devido ao crescimento populacional mundial, e ao aumento de

necessidades de protecção ambiental e de saúde, têm-se criado novos mercados para a indústria têxtil devido à sustentabilidade da matéria-prima usada, em termos ecológicos e económicos. Por isso, e cada vez mais, o artigo têxtil não se dedica só às áreas de vestuário e têxteis-lar, mas abrange uma infinidade de aplicações, em especial na área técnica e funcional, como se pode verificar na Figura 1.

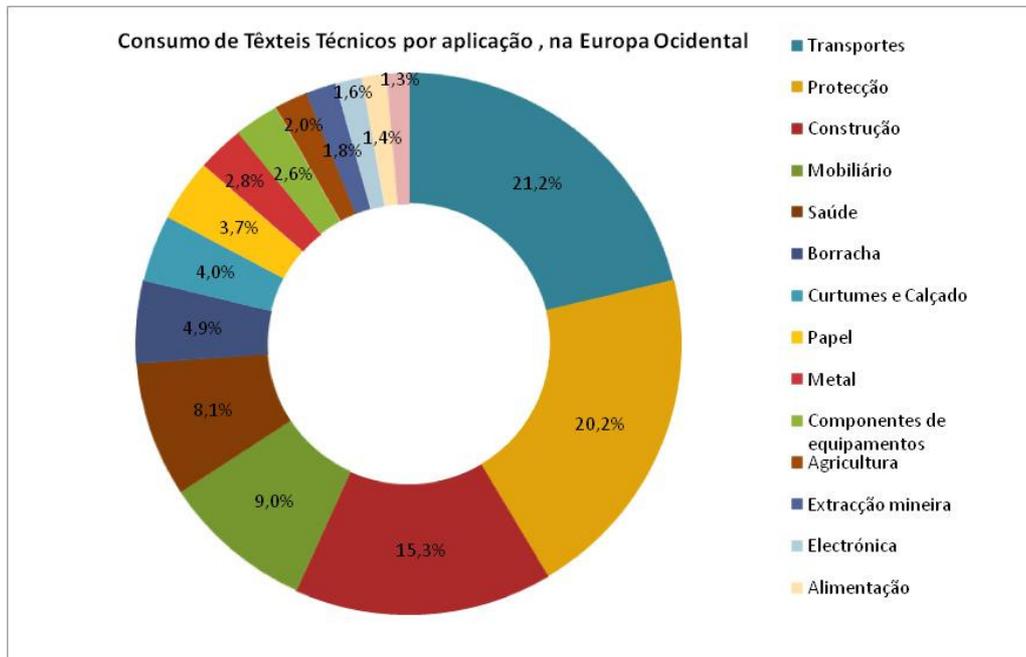


Figura 1 - Consumo de têxteis técnicos, por aplicação, na Europa Ocidental (Euratex 2006).

Os têxteis técnicos continuam a estimular a Europa na sua vertente engenharia, transportes e construção. Prevê-se que a produção de têxteis para aplicações técnicas na Europa Ocidental cresça 15% no período de 2005 e 2010 (Rigby 2005). Este crescimento é explicado pela substituição de outros materiais por têxteis, em especial na área da construção civil.

É notório que os consumidores requerem cada vez mais o têxtil como algo que responda a outros factores que não somente a protecção básica e o aspecto estético. Têm surgido têxteis com variadas propriedades funcionais que variam desde a protecção UV, anti-microbiana, gestão da temperatura e da humidade, retardância à chama e repelência a líquidos e sujidades. Em alguns casos, a multifuncionalidade pode ser alcançada, trazendo novos desafios e benefícios para o futuro. Muitas destas funcionalidades, e a própria agregação de funcionalidades que gera a multifuncionalidade, são produto de modificações de superfícies, como fibras, fios e estruturas 2D (como tecidos, não-tecidos e malhas), e combinação de materiais inovadores, orgânicos e inorgânicos.

Os processos de funcionalização mais valorizados na Indústria Têxtil são (Euratex 2006):

- Incorporação de aditivos funcionais na massa de fibras sintéticas de modo a garantir permanência da funcionalidade;
- Incorporação de aditivos funcionais na superfície têxtil, através de processos que garantam maior permanência dos tratamentos através de reacções, como o plasma;
- Revestimento funcional de superfícies têxteis, por técnicas de evaporação do material a depositar.

A funcionalização de têxteis tem sido aliada à nanotecnologia já que, os processos acima referidos, empregam materiais à nano-escala, ou geram nano-estruturas na superfície têxtil.

2.2 As fibras naturais - composição, estrutura e processamento convencional

As fibras têxteis são divididas em dois grandes grupos, as fibras naturais e as não-naturais. As fibras naturais poderão ser de dois tipos (Rei 2001):

- Fibras Celulósicas: têm origem vegetal, como o algodão, o linho, a juta, o ramie e o sisal.
- Fibras Proteicas: têm origem animal, como a lã, a alpaca, o mohair, a caxemira, a angorá e a seda.

Das fibras supramencionadas, o algodão e a lã, tidas como as mais referidas na tipologia de fibras naturais, serão as fibras focadas neste trabalho.

2.2.1 O Algodão

O algodão é uma das fibras de maior consumo mundial, representando 38% do consumo de têxteis (International Cotton Advisory Committee 2005). Em termos de consumo mundial, o consumo de algodão chega a 27 milhões de toneladas anualmente, daí este volume ser também reflexo da quantidade de algodão tratado, e da quantidade de água e outros recursos alocados a este processo (International Cotton Advisory Committee 2005).

O algodão é uma fibra vegetal cuja qualidade é ditada normalmente pelas seguintes características: comprimento da fibra, finura, maturação, resistência e impurezas. O algodão tem uma secção transversal em forma de um círculo achatado ou feijão, para o algodão maduro, ou forma de U, para o caso de o algodão ser imaturo (Rei 2001). Dado que a secção transversal dita a qualidade que um tingimento ou um acabamento irá ter, e que quanto mais circular for esta secção melhor será o resultado, processa-se normalmente o algodão num

banho alcalino (processo denominado por mercerização), para que a secção transversal se torne redonda. A figura seguinte demonstra esquematicamente a estrutura de uma fibra de algodão.

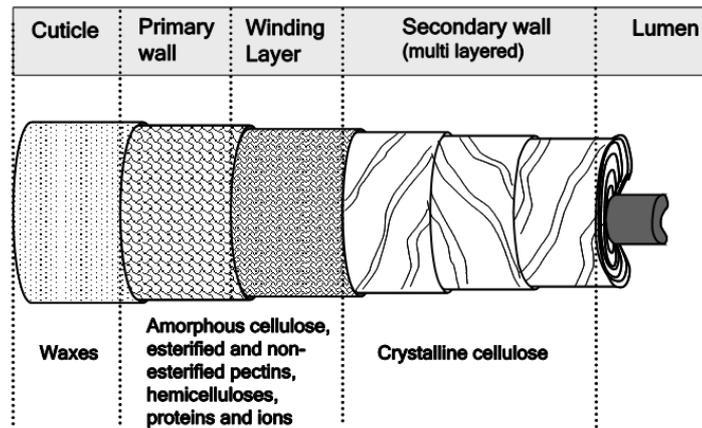


Figura 2 - Representação esquemática de uma fibra de algodão (Agrawal 2005).

Os defeitos no algodão são originados normalmente durante os processos de acabamentos, tinturaria e estamparia, tendo origem em factores mecânicos, químicos e biológicos e, finalmente, má execução ou mesmo inexistência das operações de tratamento prévio (Rei 2001). O tratamento prévio no algodão é essencial para limpar a superfície têxtil e uniformizar os tratamentos posteriores, como o tingimento e o acabamento. O tratamento prévio corresponde a operações de:

- Gasagem (chamuscagem) - queima do pêlo proeminente para regulação da superfície;
- Desencolagem/Desensimagem - eliminação dos agentes encolantes (normalmente amido);
- Mercerização/Caustificação - modificação da morfologia das fibras;
- Fervura - eliminação das restantes impurezas e aumento da hidrofiliidade da fibra;
- Branqueamento - eliminação da cor natural da fibra.

Todos estes processos, à excepção da gasagem, são grandes consumidores de água e produtos químicos, originando efluentes de grande volume (RECET 2007). Apenas a encolagem é um processo de operação impreterível, dado que os encolantes, em que a sua função é proteger as fibras das agressões mecânicas nas fases de tecelagem, têm características hidrofóbicas que bloqueiam os processos de tingimento e acabamentos. Alternativas a qualquer um destes processos são dirigidas para processos sem água, os chamados processo a seco, como é o caso do tratamento plasma.

2.2.2 A Lã

A produção mundial de lã, de acordo com estimativas, subiu no último ano 2%, atingindo 1,2 milhões de toneladas (Portugal Têxtil 2008).

A lã, uma das mais importantes fibras naturais animais, é considerada uma fibra de excelência, devido às suas notáveis propriedades: toque suave, lustre, respirabilidade e isolamento térmico. No entanto, o seu processamento acarreta problemas técnicos inerentes ao encolhimento (feltragem), à pouca afinidade tintorial e *pilling*, normalmente denominado por borbotos. Estes problemas estão associados a uma única razão: a presença de uma cutícula à base de escamas na superfície da fibra (ver Figura 3) (Kan *et al.* 2008).

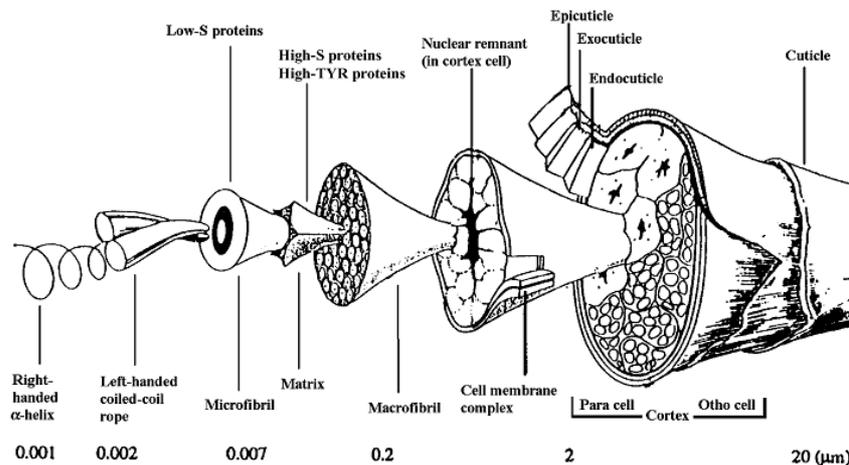


Figura 3 - Esquema da morfologia de uma fibra de lã (Kan *et al.* 2008).

A cutícula é uma estrutura em escamas, sendo a grande responsável pelo encolhimento da lã em processos a molhado devido ao movimento direccionado que têm, funcionando também como barreira a processos de difusão. O facto de a lã encolher em processos a molhado causa grandes constrangimentos no seu processamento e posteriormente na sua utilização pelo consumidor final. A solução para proporcionar resistência ao encolhimento de produtos de lã é a própria degradação das escamas, por processos físicos (abrasão mecânica, térmica ou ultrasónica) ou químicos (oxidação, tratamento enzimático e com ozono) (Bereck 1989; Kan *et al.* 2008). Um dos processos mais comuns é o Chlorine-Hercosett, cujo objectivo é aumentar a energia superficial das cutículas de forma a aplicar eficazmente uma resina (Hercosett 125), que evita a interacção das escamas de fibras adjacentes e consequentemente a feltragem durante processos de lavagem, através da utilização de cloro. Devido ao impacto negativo destes processos, pela geração de compostos organoclorados

(AOX) (Silva 2005), outros processos têm sido procurados como alternativa, como é o caso do tratamento plasmático.

2.3 A Tecnologia Plasma

2.3.1 Introdução

O plasma é referido globalmente como o 4º estado da matéria, conceito sugerido por Sir William Crooks em 1879 e mais tarde referenciado por Irving Langmuir pela primeira vez como “plasma”, para uma experiência de descarga eléctrica em tubos com gás (Kan *et al.* 2007). O plasma é considerado uma mistura gasosa ionizada (i.e. contém electrões, iões e partículas atómicas neutras e/ou moléculas), com partículas de cargas opostas com carga eléctrica quase nula (Denes *et al.* 2004). O processo de ionização poderá ocorrer quando as moléculas de um determinado gás são expostas a uma radiação com uma carga energética elevada ou a campos eléctricos. Durante este processo, os níveis de energia das partículas aumentam significativamente, que resulta numa libertação de electrões e de partículas com carga.

Em qualquer estado sólido da matéria, um aumento da energia traduz-se num processo de mudança de fase e, dependendo da estrutura molecular, do peso molecular e da temperatura, o sistema transforma-se em sólido, líquido ou gasoso, ou numa mistura destes. As ligações existentes na matéria ditam o tipo de ocorrência a nível químico onde, por exemplo, numa estrutura com diversas ligações de pontes de hidrogénio, ocorrerá facilmente quebra da cadeia aquando da aplicação de energia. Noutro tipo de estruturas mais complexas, como é o caso da celulose, não ocorre fusão mas sim uma decomposição térmica a elevadas temperaturas. Já nos compostos inorgânicos, ao contrário dos orgânicos, existem no estado sólido, líquido e gasoso devido à estabilidade térmicas destes materiais. À pressão atmosférica, e a temperaturas que rondem os 5000 a 10000K pode-se dizer que a matéria é constituída por iões e, nestas condições, poder-se-á dizer que estamos perante o estado plasma (Henne 1999).

O plasma pode ser decomposto em dois tipos: o plasma de alta temperatura e plasma de baixa temperatura. O plasma de alta temperatura é considerado próximo do equilíbrio, composto por electrões e partículas densas, ambos com temperaturas elevadas, carregados energeticamente ou neutros, mas com um elevado grau de ionização. Exemplos de plasma de alta temperatura são os arcos eléctricos, os ejectores de plasma dos foguetões, os plasmas de reacção termonuclear, o plasma solar (Aitex 2006), entre outros. Já o plasma de baixa temperatura é composto, como o próprio nome indica, por partículas de baixa temperatura e electrões de alta temperatura, ambos com baixos graus de ionização. Apesar da temperatura

dos electrões ser elevada, a temperatura global do gás é baixa (Kan *et al.* 2007). Um exemplo comum de plasma de baixa temperatura é o que ocorre nas lâmpadas fluorescentes de néon ou na aurora boreal. No caso do plasma a baixa temperatura, este pode ocorrer à pressão atmosférica ou a baixa pressão, associada a condições de vácuo. Mediante a pressão de tratamento, o plasma pode apresentar-se em três formas:

- Corona: geralmente gerado a pressões próximas da atmosférica, num campo electromagnético de alta voltagem e baixa frequência (Aitex 2006);
- Descarga de Barreira Dielétrica: geralmente gerado a pressões próximas da atmosférica, alta voltagem e corrente alternada (Shishoo 2007);
- Descarga Luminosa: geralmente gerado a pressões baixas, num campo electromagnético de baixa voltagem. Esta descarga pode igualmente ocorrer a pressões atmosférica, embora com menor aplicação industrial (Shishoo 2007).

O Plasma, como um processo que opera sem solventes, é uma tecnologia que se considera emergente nas indústrias de transformação, como a Siderurgia para melhorar as propriedades tribológicas (Gotokovsky *et al.* 2006), a Indústria Têxtil (Aitex 2006), a Indústria dos Polímeros (Njatawidjaja *et al.* 2006; Yasuda 2000), dos Curtumes (Siena 2003), do Papel (Pykkoenen 2008), entre muitas outras. É nas superfícies poliméricas que o fenómeno de descarga eléctrica, como é o plasma, tem sido usado para modificação de superfícies nos últimos 30 anos, onde os trabalhos pioneiros ficaram a cargo de Goodman, Kassenbeck, Pavlath e Split (Karkamar 1999). Sempre foi intuito que, com o plasma, pudesse ocorrer um conjunto de transformações nas superfícies orgânicas e/ou inorgânicas, na vertente morfológica e química, promovendo diversos tratamentos como a melhoria na adesão, a capacidade de absorver ou de repelir líquidos, bio-compatibilidade, entre muitos outros, sem recorrer a produtos químicos (Dubreuil 2008; Larner 2004). Estas transformações provêm de diversos mecanismos que ocorrem durante o processo plasmático, que se podem designar como:

- Limpeza (remoção de contaminantes e corrosão)
- Activação (exposição de grupos funcionais)
- Funcionalização (adição ou modificação de grupos funcionais, podendo resultar em polimerização)

Para garantir que estas transformações ocorrem de forma controlada, dependendo do estado do substrato, monitorizam-se e controlam-se diversos factores inerentes ao processo plasma, como: pressão, gás (ou gases) de trabalho, caudal de gás (ou gases), descarga aplicada, tipo de eléctrodo e distância destes ao substrato e tempo de exposição do substrato ao plasma.

2.3.2 Plasma Atmosférico

O Plasma Atmosférico, como referido anteriormente, é gerado à pressão atmosférica e pode-se apresentar em diversas formas, dependendo dos parâmetros de processo. As formas referenciadas acima são: descarga corona, descarga de barreira dielétrica e descarga luminosa.

Corona

O plasma na forma Corona é bastante conhecido na indústria e já é aplicado nesta há mais de 30 anos (Dobbyn 2005). Os primeiros ensaios desta tecnologia, na Indústria Têxtil, foram realizados na lã e mohair para efeitos de anti-encolhimento (Jong 2003). A sua posição no mercado não é tão dominadora como no primórdio da sua aplicação, muito devido às suas limitações que se prendem, principalmente, com a possibilidade de se poder realizar um único conjunto de processos, que é a limpeza e activação de superfícies. Além disso, o tratamento de um processo Corona não é uniforme e é incompatível com superfícies irregulares, criando degradação destas, muito devido ao espaço diminuto entre o eléctrodo e o substrato (Dobbyn 2005). O tratamento Corona, em que o gás de trabalho é o ar, é capaz de introduzir oxigénio e azoto em superfícies poliméricas e têxteis, através da formação de radicais, grupos hidroxilos, nítricos, amida, cetona, entre outros (Friedrich *et al.* 1998).

Na descarga Corona os eléctrodos têm normalmente variadas geometrias, e o substrato é normalmente plano. A descarga ocorre então em forma de faíscas, onde haja campo eléctrico (Vander 2004). De modo a activar a descarga Corona, é necessário produzir num eléctrodo um campo eléctrico de grande energia. Através da alta voltagem, os electrões são acelerados na direcção do eléctrodo que está situado debaixo do substrato a ser tratado e, ao polarizar a superfície têxtil, a hidrofiliidade poderá melhorar substancialmente, assim como o efeito anti-estático (Herbert 2007).

Exemplos de aplicações industriais da aplicação plasmática Corona são (Fernandes 2007):

- Modificação superficial, com alteração da capacidade de absorção de água e/ou propriedades adesivas no tratamento de filmes poliméricos;
- Aplicações anti-estáticas (neutralização da carga superficial);
- Produção de ozono para tratamento de águas.

As desvantagens desta tecnologia são descritas como se seguem (Fernandes 2007):

- Perda de resistência mecânica do substrato, devido à alta voltagem aplicada;
- Formação de ozono, ácido nítrico e óxidos de azoto;

- Formação de raio-X penetrantes nos substratos, que ocorrem com o aumento da voltagem;

Descarga por Barreira Dieléctrica

A Descarga por Barreira Dieléctrica foi inventada pela Siemens em 1857, para a geração de ozono (Pochner *et al.* 1995; Denes *et al.* 2004). É um tratamento que se mostrou monitorizável, no qual se podem otimizar as variáveis de processo com maior exactidão, em comparação com o Corona. A Descarga por Barreira Dieléctrica é relativamente semelhante ao processo Corona, onde a grande diferença reside na geometria e composição dos eléctrodos e da câmara, onde os eléctrodos metálicos são colocados paralelamente e é colocada uma barreira dieléctrica (ex: vidro, cerâmica, quartzo) entre os dois. Enquanto o processo Corona é um processo localizado em que ocorre relaxação térmica, a Descarga por Barreira Dieléctrica previne essa relaxação. Também para garantir uma melhor qualidade na descarga, este tipo de plasma atmosférico exige que a distância entre os eléctrodos varie entre 100 micron e poucos centímetros (Denes *et al.* 2004). Desta forma, a descarga é decomposta em micro-descargas, que são distribuídas em toda a superfície do eléctrodo, sem o degradar.

Na Descarga por Barreira Dieléctrica, o próprio substrato a ser tratado poderá funcionar como eléctrodo ou, no caso de o substrato ser isolante, como dieléctrico (Pochner *et al.* 1995). Este caso favorece a sua implementação em processos contínuos, principalmente no caso em que os substratos são processados a altas velocidades. Por isso, a Descarga por Barreira Dieléctrica demonstra mais versatilidade em detrimento do Corona, visto permitir não só a limpeza e activação de superfícies têxteis, assim como a funcionalização.

Muito devido às desvantagens do Corona, a Descarga de Barreira Dieléctrica trouxe vantagens de aplicação para modificação da química de superfícies em têxteis e outros substratos flexíveis, pela sua versatilidade e potencialidade de aplicação (Vander *et al.* 2004). Esta vantagem é suportada pelo facto de que, neste processo, poderão ser usados diversos gases técnicos, quase sem limitações (Vander *et al.* 2004). Usando o ar como gás de trabalho, durante a descarga são geradas espécies intermediárias oxidativas, incluindo OH, N, O, O₃, estados excitados de N₂ e O₂ e oxigénio e azoto atómicos. Estas espécies são fulcrais para a activação superficial de materiais poliméricos, incluindo a celulose (Vander *et al.* 2004).

Descarga Luminosa (Glow Discharge)

A descarga luminosa, que se obtém normalmente a pressões próximas do vácuo, pode também ser obtida à pressão atmosférica. Esta descarga é uniforme, homogénea e estável. A descarga

só é possível à pressão atmosférica, se realizada na presença de hélio, argon ou azoto e com uma aplicação de radiofrequência entre dois eléctrodos dieléctricos paralelos (Shishoo 2007). Esta descarga é uma alternativa a descargas luminosas realizadas a baixa-pressão, desde que as condições supramencionadas sejam aplicadas. Este tratamento é considerado um tratamento in-situ, onde a potência pode variar entre 20 a 120 kW, e onde é necessário mais de 95% de Hélio para gerar o plasma (Herbert 2007). A descarga luminosa é tida como a descarga que gera maior potencial de ionização. Normalmente, este tratamento é utilizado para esterilizar superfícies (Hwang 2003).

2.3.3 Plasma a Baixa Pressão

Na década de 1960, o plasma a Baixa Pressão era aplicado praticamente só na indústria da microelectrónica (Voher *et al.* 1998). Na década de 1980, diversos tratamentos de superfície de plasma de baixa pressão começaram a ser realizados em metais e polímeros, tornando-se comuns em diversas áreas produtivas (Shishoo 2007).

O plasma a baixa pressão deverá ocorrer numa câmara de vácuo e pode ser gerado com diversos tipos de alimentação: em corrente contínua, radiofrequência ou microondas. É principalmente mediante o tipo de alimentação, sem desprezar os outros parâmetros de processo, que o tratamento no substrato irá variar, criando diferentes resultados (Denes *et al.* 2004). O processo plasma, aquando a sua ocorrência a baixa pressão, promove um melhor controlo dos parâmetros do processo, fazendo com que os tratamentos sejam mais reproduzíveis que os processos à pressão atmosférica. Por outro lado, são mais dispendiosos devido à necessidade de bombas para promover o vácuo. Nesta tipologia de plasma, poderá ocorrer activação, funcionalização e revestimento de superfícies, sendo que, neste ambiente a baixa temperatura, poderão também ser depositadas partículas orgânicas e partículas inorgânicas (cerâmicos e metais). Neste último ponto a deposição poderá ocorrer por via física, denominado de PVD (*Physical Vapour Deposition*) ou *sputtering*, ou por evaporação no caso dos metais (Hegemann e Balazs 2007).

2.3.4 Efeitos do plasma nas propriedades físicas e químicas de substratos têxteis

Para de alguma forma se poder controlar os efeitos gerados numa superfície, deve-se considerar os parâmetros do processo, como os gases de trabalho, a potência da descarga aplicada, a pressão, a frequência, o tempo de exposição, o tipo de substrato, entre outros. Sem dúvida que os gases de trabalho são aqueles que ditam maioritariamente o tipo de tratamento que se quer realizar. Existem dois distintos grupos de gases para aplicação em tratamentos plasmáticos: os gases não-polimerizáveis e os gases polimerizáveis. Os gases não-

polimerizáveis poderão ser não-reactivos (gases nobres, como o He, Ar e H₂) ou reactivos (como o O₂, N₂ e CO₂), que tendencialmente modificam morfologicamente as superfícies têxteis. Já os gases polimerizáveis (hidrocarbonetos e fluorocarbonetos) geram a polimerização de monómero, funcionalizando e/ou revestindo a superfície.

Um exemplo de um conjunto de possíveis modificações das propriedades de várias fibras é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Possíveis modificações das propriedades de superfícies têxteis (Aitex 2006)

PROPRIEDADES	SUBSTRATO	EFEITO
Mecânicas	Fibras celulósicas	Variação das propriedades mecânicas
	Lã	Anti-feltragem
	Lã, algodão e seda	Resistência à ruga
Eléctricas	Rayon	Efeito anti-estático
Hidrofilidade	Fibras sintéticas	Aumento da capacidade de absorção de água
Repelência	Algodão e misturas com poliéster	Aumento da repelência a água e óleos
Afinidade tintorial	Lã e algodão	Melhoria da capilaridade
	Poliéster e poliamida	Melhoria na penetração do corante
Outras	Lã	Branqueamento
	Misturas algodão/poliéster	Protecção UV
	Acrílico, Rayon, Algodão	Retardância à chama

No fundo, o tratamento plasmático baseia-se em três efeitos: a activação por corrosão, por remoção de contaminantes (limpeza) e exposição de grupos funcionais; a funcionalização e a polimerização (ver Figura4).

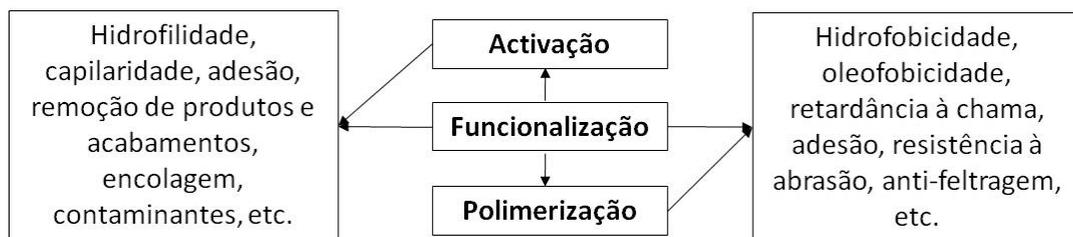


Figura 4 - Efeitos do plasma em substratos têxteis.

Estes efeitos são promovidos por modificações que poderão ser morfológicas e/ou químicas, de acordo com o mecanismo que ocorre à superfície. Os mecanismos que poderão ocorrer num tratamento plasmático, para que ocorra modificação físico-química numa superfície, são (ver Figura 5) (Graham 2007):

- Adsorção: força atractiva entre uma molécula e a superfície têxtil. A adsorção poderá ser vista do ponto de vista físico, em que existam forças de Van der Waals com baixa interacção e energias de ligação entre 0,01 e 0,25 eV. Do ponto de vista químico, verifica-se a partilha de electrões de valência, em que as energias variam de 0,4 a 4 eV;
- Desorção: mecanismo oposto à adsorção, no equilíbrio.

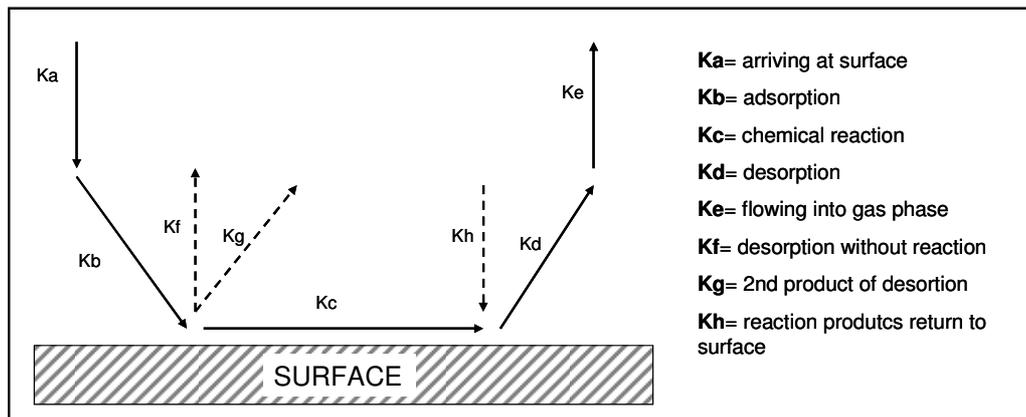


Figura 5 - Exemplificação de mecanismo de adsorção/desorção (Graham 2007).

Por estes mecanismos, poderá ocorrer diversas modificações químicas e físicas na superfície em questão, aquando dum processo plasmático.

Corrosão

A corrosão (ou abrasão), convencionalmente denominada de *etching*, é um processo físico de remoção de material da superfície, ocorrendo numa escala de angstroms (Denes *et al.* 2004). A micro-rugosidade resultante da corrosão é uma modificação morfológica da superfície, onde poderão ficar expostos grupos funcionais reactivos ocorrendo, por isso, activação da superfície.

Formação de radicais

Os radicais são gerados por radiação UV e colisões que quebram as cadeias moleculares (Marcandalli e Riccardi 2007). Nesta interacção, poderão ser gerados dois tipos de radicais: os radicais da mistura gasosa e os radicais formados nos substratos poliméricos. Nestes casos poderá haver criação de grupos funcionais, pela interacção dos dois tipos de radicais, onde poderá haver cross-linking mediante a recombinação dos radicais.

Após o tratamento plasmático, os radicais instáveis recombinaem, geralmente, noutras espécies activas. Os radicais estáveis poderão promover o grafting (enxerto) (Vohrer 2007).

Quebra de ligações

A quebra de ligação (*chain-scission*) poderá acontecer por dois processos diferentes:

- bombardeamento de iões, provocando uma quebra nas cadeias moleculares que resulta numa funcionalização, causando perda de massa e diminuição do peso molecular;
- interacção química, que ocorre após a formação de radicais no tratamento plasmáticos, denominada por quebra de ligações lenta.

Cross-linking

O *cross-linking* é um resultado da relação entre a radiação UV e o bombardeamento de iões. Por esta razão, aumenta o peso molecular pela recombinação de radicais, resultante da radiação UV, onde os fotões penetram com profundidade no substrato e geram radicais. Por outro lado, o bombardeamento de iões é bastante superficial e a conjugação destes dois processos gera um tratamento sub-superficial.

Este processo de *cross-linking* é, normalmente, concorrente do processo de quebra de ligações (Xi *et al.* 2008). No caso da existência destes processos concorrenciais, o *cross-linking* predomina sobre a quebra de ligações e sobre a corrosão, a resistência à tensão aumenta, e o alongamento diminui.

Polimerização

A polimerização num processo plasmático é atribuída aos compostos orgânicos, hidrocarbonetos e fluorocarbonetos, de organosilicones e também de azoto. As vantagens deste tratamento prendem-se com o facto de, independentemente do tipo de substrato, existir uma boa adesão entre este e o filme polimérico depositado. A boa adesão é resultado do *cross-linking* sem *pinholes* (buracos) na superfície, que poderiam ocorrer na aplicação do plasma.

2.3.5 Aplicações da tecnologia

A tecnologia plasma à pressão atmosférica é utilizada em variadas vertentes de activação, funcionalização e polimerização de superfícies têxteis. As propriedades das fibras variam consoante a sua natureza e, não menos importante, consoante os parâmetros de processo já acima mencionados. Abaixo são abordadas as variadas aplicações do plasma em substratos têxteis, em especial nas fibras de referência deste trabalho, o algodão e a lã.

Hidrofilidade

Para um substrato adquirir a funcionalidade descrita - a hidrofilidade - através da tecnologia plasma, são normalmente utilizados gases não-reactivos (H_2 , He, Ar) e/ou gases reactivos (O_2 , NH_3 , ar) (Shishoo 2007).

No caso particular da utilização de um gás reactivo, o oxigénio, especialmente em superfícies poliméricas, são introduzidos os seguintes grupos funcionais: -OOH, -OH; -C=O (Stylos et al. 2004; Keller et al. 2005). Este tipo de tratamento com oxigénio, à pressão atmosférica, é afectado por processos de envelhecimento aquando da exposição ao ar. Por isso, este tratamento não é permanente. Para atenuar este efeito de envelhecimento, há várias técnicas que se podem acoplar ao plasma, como é o caso do *grafting* (denominado também por enxerto) que recorre à utilização de monómeros que se polimerizam na superfície, como é o caso dos seguintes (Hwang 2003; Ren *et al.* 2008):

- ácido acrílico
- compostos nitro (nitroetano / nitropropano)
- HEMA (2-hidroxi-etil meta-acrilato)
- MMA (metil meta-acrilato)

O aumento da hidrofilidade é resultado não só de processos químicos que ocorrem à superfície, mas também de processos físicos. Muitos destes arranjos não só promovem o aumento da hidrofilidade mas também o aumento da adesão de outros materiais à fibra, como é o caso de resinas, partículas, etc. A fibra adquire uma maior aptidão para a adesão devido à modificação morfológica que origina micro-rugosidades, e modificação química por exposição ou adição de grupos funcionais reactivos, como é o caso de grupos carboxílicos, hidroxílicos, amino, entre outros (McCord *et al.* 2002; Sun e Stylos 2006).

Hidrofobicidade

Produtos apolares como os fluorocarbonetos, hidrocarbonetos e misturas destes químicos são usados para a obtenção de superfícies repelentes a líquidos (Lippens 2007; Voher *et al.* 1998; Li e Jinjin 2007). Normalmente, estes componentes são decompostos em átomos no ambiente plasmático, depositando-se directamente no substrato. Geralmente, a durabilidade destes tratamentos é elevada, fazendo com que o envelhecimento não ocorra. Os gases normalmente utilizados para esta funcionalidade são CF_3 para a repelência a água e C_3F_6 para a repelência a óleos (Hwang 2003).

Anti-feltragem

O processo de tratamento plasmático para efeitos de anti-feltragem é aplicado em lãs. Este tratamento pode ser realizado por plasma à pressão atmosférica ou por plasma a baixa pressão. Aquando da utilização de gases reactivos no processo (como O_2 ou N_2), o resultado é melhor, provocando simultaneamente um efeito branqueador. Este tratamento afecta a superfície têxtil em duas vertentes (Molina *et al.* 2004):

- morfológica: ocorre o processo de *etching* da fibra (corrosão/abrasão), promovendo uma modificação no coeficiente de fricção das escamas da cutícula, sem alterar o *bulk* da fibra;
- química: ocorre a criação de grupos funcionais hidroxílicos, carboxílicos e sulfonatos, assim como oxidação da camada proteica da fibra que fará com que se proporcione a difusão de água para a fibra.

Há outras alternativas para o tratamento anti-encolhimento que consiste num pós-tratamento plasmático após o processamento da lã e uma pós-polimerização com grafting de uma resina e vapor (Thomas 2007).

Afinidade tintorial

Num processo de tingimento, grandes volumes de água, produtos químicos e corantes são descarregados nos efluentes. Um tratamento que promova o aumento da afinidade tintorial fará com que haja diminuição da quantidade de utilização destes recursos, assim como a diminuição do tempo de processamento. O tratamento plasmático pode responder a esta necessidade, seja a baixa ou à pressão atmosférica.

Alguns estudos foram realizados neste âmbito, e são os seguintes:

- No algodão, o aumento da hidrofiliidade não reflecte o aumento da afinidade tintorial, onde a relação poderá, grosseiramente, ser inversamente proporcional. O decréscimo da afinidade tintorial deve-se ao facto de haver um aumento da razão entre zonas cristalinas e zonas amorfas, devido ao facto de o processo de abrasão remover parte das zonas amorfas (Yuen e Kan 2007). Nas zonas cristalinas ocorre adsorção de água e, nas zonas amorfas, ocorre adsorção de corante.
- No que diz respeito à lã, o efeito de anti-encolhimento favorece a afinidade tintorial, devido ao facto dos efeitos morfológicos e químicos sofridos, onde a cutícula corroída tem maior afinidade para corantes ácidos (Sun e Stylos 2006).

Outra variante de tratamento plasmático, o *sputtering* (deposição física de vapor), pode ser usada, não para melhorar a afinidade tintorial, mas para aumentar a intensidade da cor de um artigo já tingido. Este aumento de intensidade da cor é conseguido pelo efeito do *sputtering*, que resulta na geração de micro-crateras por efeito da corrosão das fibras à superfície, levando à redução da reflexão de luz (Kan *et al.* 2007).

Desencolagem

Um fio de algodão, para resistir aos processos mecânicos que ocorrem antes dos processos de Ulimação, é normalmente encolado. O encolante é normalmente hidrofóbico, à base de amido, e tem de ser removido de modo a não influenciar todos os processos a jusante.

Um tratamento plasmático com um gás reactivo (especialmente o O₂, ou N₂) e um gás inerte (He, Ar ou H₂) é capaz de evaporar o encolante da fibra, onde ocorre também remoção da própria fibra (corrosão) (Cai 2003).

Neste tratamento ocorrem dois efeitos (Shishoo 2007):

- o encolante é evaporado por efeito da corrosão (*etching*);
- ocorre funcionalização devido à hidrofiliidade adquirida pelo encolante, por quebra de ligação e cross-linking.

Normalmente, o controlo deste processo é realizado pela lavagem do substrato tratado em água fria, de modo a quantificar a concentração de encolante neste.

Retardância à chama

Um tratamento plasmático, para a aquisição da funcionalidade de retardância à chama, não ocorre num só passo, nem é um tratamento que resulte de forma isolada. Para a retardância à chama, é necessário recorrer à pré-absorção de monómeros à base de fósforo ou

halogéneos, seguido de uma exposição a plasma (de árgon ou azoto), para que ocorra o grafting entre o monómero e a superfície têxtil (Lippens 2007; Tsafack e Levalois-Gruetzmacher 2007).

Esterilização

A esterilização é um processo que degrada e destrói possíveis microrganismos presentes em algumas superfícies. Os processos convencionais recorrem à destruição destes microrganismos por acção do calor, de radiação e de tratamentos químicos (Kelly-Wintenberg *et al.* 1998; Park *et al.* 2008). O tratamento plasma, pela presença de radiação ultra-violeta na sua composição, é passível de ser aplicado nestas superfícies para que ocorra esterilização, seja por um processo a baixa pressão, seja à pressão atmosférica. Neste último processo, sendo mais rápido e mais económico que o processo a baixa pressão, ocorre oxidação e corrosão da superfície, cumulativamente com bombardeamento de electrões, radiação UV e reacções químicas (Kelly-Wintenberg *et al.* 1998). Os gases normalmente usados neste tipo de tratamento são gases não-polimerizáveis, reactivos e não reactivos (O₂, N₂, H₂, gases nobres e misturas)(Vohrer 2007).

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

3.1 Tratamento de lã por descargas plasmáticas à pressão atmosférica

3.1.1 Enquadramento

O presente capítulo analisa e compara tratamentos plasmáticos em tecido de lã em cru (não lavado nem tratado convencionalmente), utilizando dois tipos de eléctrodos: metálicos e cerâmicos. Dentro dos eléctrodos cerâmicos, estudou-se o efeito do tempo de tratamento. Os resultados com maior relevância foram conseguidos por aplicação da norma para determinar o encolhimento de substratos de lã, após lavagem e secagem domésticas. O tratamento plasmático pretende promover, sem recorrência a químicos nem a solventes, um efeito anti-encolhimento, sem contudo mascarar as propriedades intrínsecas da fibra, como o toque, ao contrário do que acontece com os processos convencionais.

Os parâmetros escolhidos para os tratamentos plasmáticos foram definidos em conjunto com a empresa para desenvolverem o efeito anti-encolhimento na lã. Deste modo, foi realizado um conjunto de ensaios normativos para quantificar a qualidade do tratamento realizado, nomeadamente a norma de referência da Woolmark TM31.

Para a respectiva sustentação dos resultados, foram efectuadas análises morfológicas e químicas ao substrato tratado, nomeadamente ângulo de contacto, análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR).

O objectivo deste trabalho foi desenvolver uma prova de conceito da utilização da tecnologia plasma, à pressão atmosférica, em substrato proteico - a lã, para efeitos de anti-encolhimento baseados em processos ambientalmente sustentáveis, verificando a sua eficiência. O processo convencional de anti-encolhimento (Chlorine-Hercosett) ocorre em duas fases distintas, em que na primeira fase se utiliza cloro em meio ácido, de modo a aumentar a energia superficial das cutículas da fibra de lã, de forma a aplicar eficazmente na segunda fase uma resina (Hercosett 125). Esta resina evita a interacção das escamas de fibras adjacentes e consequentemente a feltragem durante processos de lavagem. Já o tratamento plasmático realizado pretende substituir toda esta etapa convencional, para a obtenção do mesmo resultado.

3.1.2 Materiais e Métodos

Substrato têxtil

O substrato utilizado neste trabalho foi um tecido 100% lã, com gramagem aproximada de 200 g/m². Para além da respectiva lavagem para retirar as impurezas grosseiras, realizada na empresa fornecedora, o tecido não foi sujeito a nenhum tratamento que influenciasse os resultados do conjunto de experiências seguintes. Pode-se dizer que o tecido estava cru.

Tratamentos Plasmáticos à Pressão atmosférica

Os tratamentos plasmáticos foram realizados num equipamento semi-industrial de descargas plasmáticas à pressão atmosférica, na empresa de produção de equipamentos de descargas plasmáticas, Sigma Technologies Incorporation. O equipamento utilizado neste trabalho é composto por um conjunto de eléctrodos cerâmicos e um conjunto de eléctrodos metálicos, com largura útil de 50 cm. Ambos os eléctrodos promovem a aplicação de plasma atmosférico (através de descarga de barreira dieléctrica) por radiofrequência, em processo contínuo rolo por rolo. A distância aplicada entre os eléctrodos e o substrato foi de 6 mm e a potência de cada um deles foi de 4 kW, com uma frequência de 40 kHz.

Considerando a utilização de uma mistura de gases inertes e reactivos não-polimerizáveis, utilizou-se uma relação de 90% e 10%, respectivamente. O gás inerte seleccionado foi o He e o gás reactivo foi o N₂. Mantendo o caudal da mistura de gases, variou-se o tempo de tratamento, nos eléctrodos cerâmicos.

De acordo com a Tabela 2, as condições de tratamento plasmático foram as seguintes:

Tabela 2 - Condições de tratamento dos substratos de lã, por descarga plasmática

Amostra	Tratamento com Plasma atmosférico		
	Eléctrodos	Tempo (s)	Gases (90/10)%
1	Metálicos	30	He /N ₂
2	Cerâmicos	30	He /N ₂
3	Cerâmicos	60	He /N ₂

De referir que o controlo não foi submetido a nenhum tratamento plasmático.

Hidrofilidade

A hidrofilidade foi determinada pela medição triplicada do ângulo de contacto, com água. O ângulo de contacto foi determinado nas amostras tratadas com plasma, antes de qualquer contacto com outros processos. A medição foi realizada num equipamento específico para o efeito, da DataPhysics - Modelo OCA10, com análise dinâmica de ângulo de contacto pelo método “sessile drop”.

Estabilidade dimensional e encolhimento

Para a análise das alterações dimensionais foi realizado um conjunto de ensaios de análise de estabilidade dimensional à lavagem e secagem domésticas, nomeadamente às alterações dimensionais nas componentes relaxado e feltrado, de acordo com a norma da Woolmark TM 31 e com a norma ISO 6330.

As condições de ensaio são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições de ensaio relativas à norma TM31 da Woolmark

Ensaio /Norma	Estabilidade Dimensional à Lavagem e Secagem Domésticas /IWS TM 31
Máquina Utilizada	Wascator fom 71
Programa de Lavagem para relaxado	7A (40°C)
Programa de Lavagem para feltrado	5A (40°C)
Carga total	1 kg
Detergente utilizado	ECE + Perborato de sódio
Processo de secagem	Tambor (T normal)
Número de ciclos de lavagem e secagem	1 + 5
Número de provetes testados	1

Para o método descrito acima, e para quantificar a estabilidade dimensional, foram consideradas as medidas originais (OM) determinadas antes das lavagens, as medidas após relaxamento (RM) e as medidas após feltragem/encolhimento (FM), tanto à teia (medida vertical) como à trama (medida horizontal), para cálculo das alterações dimensionais.

As alterações dimensionais foram calculadas da seguinte forma:

$$\% \text{Alteração Dimensional Relaxado} = \frac{RM - OM}{OM} \times 100 \quad (\text{Eq.1})$$

$$\% \text{Alteração Dimensional Feltrado} = \frac{FM - RM}{RM} \times 100 \quad (\text{Eq.2})$$

$$\% \text{Alteração Dimensional TOTAL} = \frac{FM - OM}{OM} \times 100 \quad (\text{Eq.3})$$

Para complementar esta análise, foi realizada uma observação da morfologia das fibras, antes do processo de lavagem descrito anteriormente, através de uma análise por SEM num microscópio electrónico da Philips, modelo XL 30. A análise foi realizada em várias ampliações (200x, 400x e 2000x), para visualização geral e pormenorizada das amostras.

Também foi realizada uma análise da composição química qualitativa às amostras tratadas, de forma a identificar possíveis funcionalizações que tivessem ocorrido durante o tratamento plasmático. Estas análises foram realizadas num FTIR, da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 FT-IR.

3.1.3 Resultados e Discussão

O uso convencional de técnicas de modificação da fibra de lã para obtenção de um efeito anti-encolhimento é extremamente agressivo para as fibras, recorrendo a produtos químicos com elevadas concentrações de químicos e a processos longos com largos consumos de água (Silva *et al.* 2006). Para além destes factores, estes tratamentos deixam o substrato com um toque artificial, diminuindo portanto o seu valor acrescentado. Ao substituir os passos processuais convencionais por um único passo baseado na aplicação de uma descarga plasmática, o impacto no consumo de reagentes, água e energia é amplamente positivo, dado que o processo plasma é um processo 100% seco. Os resultados seguintes traduzem as vantagens do tratamento plasmático em fibras de lã.

Efeito da descarga plasmática na hidrofiliidade

Das medições realizadas, os valores de ângulo de contacto apresentados da Tabela 4 indicam que as amostras tratadas com plasma são mais hidrófilas do que o controlo, à excepção da amostra 3, que podemos considerar que não sofreu alterações em relação ao controlo.

Tabela 4 - Valores de ângulos de contacto para as amostras tratadas e não-tratadas

Ângulo de Contacto (°)	
Controlo	89 ± 7
1	77 ± 3
2	68 ± 4
3	89 ± 2

Efeitos da descarga plasmática na estabilidade dimensional

A Tabela 5 apresenta os resultados do encolhimento (ou feltragem) após 1 ciclo de lavagem do programa 7A (programa de lavagem suave) e 5 ciclos de lavagem do programa 5A (programa de lavagem mais agressivo). Através dos cálculos das alterações dimensionais, e comparativamente com o controlo, a amostra 1 apresenta os melhores resultados, com menores valores de encolhimento tanto à teia como à trama.

Tabela 5 - Resultados das alterações dimensionais relativas à norma TM31 da Woolmark, das amostras de lã tratadas e do controlo

Amostra	Alterações Dimensionais (*)					
	Relaxado (%) ⁽¹⁾		Feltrado (%) ⁽²⁾		Total (%)	
	Teia	Trama	Teia	Trama	Teia	Trama
Controlo	-3.4	-2.5	-16.4	-19.3	-19.2	-21.3
1	-2.7	-2.7	-10.0	-12.7	-12.5	-15.1
2	-3.2	-3.5	-12.9	-15.7	-15.7	-18.6
3	-4.3	-3.9	-12.5	-16.1	-16.3	-19.4

(*) O sinal - indica encolhimento

⁽¹⁾ 1 ciclo do programa 7A

⁽²⁾ 5 ciclos do programa 5A

Perante os valores dados pela Woolmark, podemos referir que perante os resultados da Tabela 5, o conceito total *easy-care* não foi alcançado, pois o valor mínimo de encolhimento

total à teia deveria ser de 3%. Contudo, pelo conceito da lã super wash, os valores de encolhimento total à teia rondam os 5-10% (Morent *et al.* 2008). Desta forma, considerando os encolhimentos no feltrado, podemos afirmar que os valores obtidos pela amostra 1 são satisfatórios. Este último valor é bastante aceitável em comparação com o processo convencional de lavagem e anti-feltragem (processo Chlorine-Hercosett).

Por outro lado, é esta amostra que apresenta maiores danos visíveis (ver Figura 6), pelo que a danificação das fibras implica que o tratamento plasmático realizado nos eléctrodos metálicos provocou corrosão localizada não-uniforme (*pinholes*).

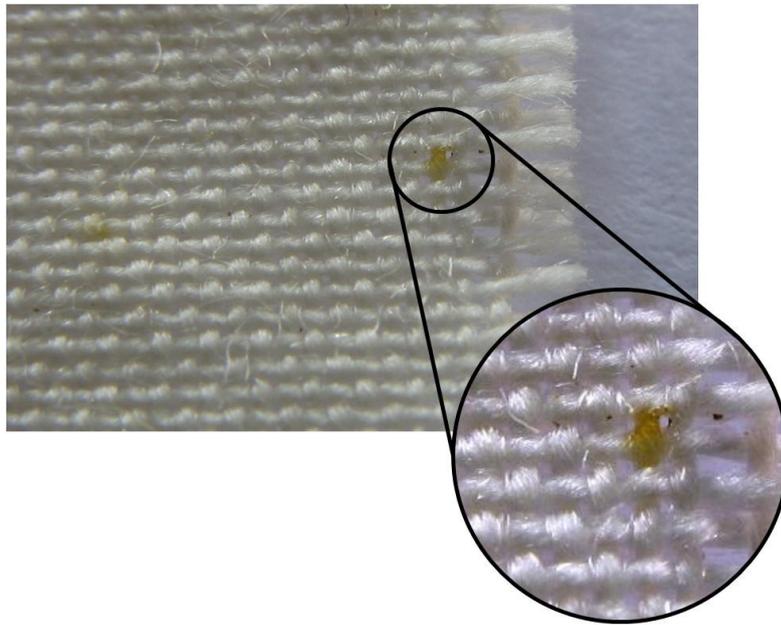
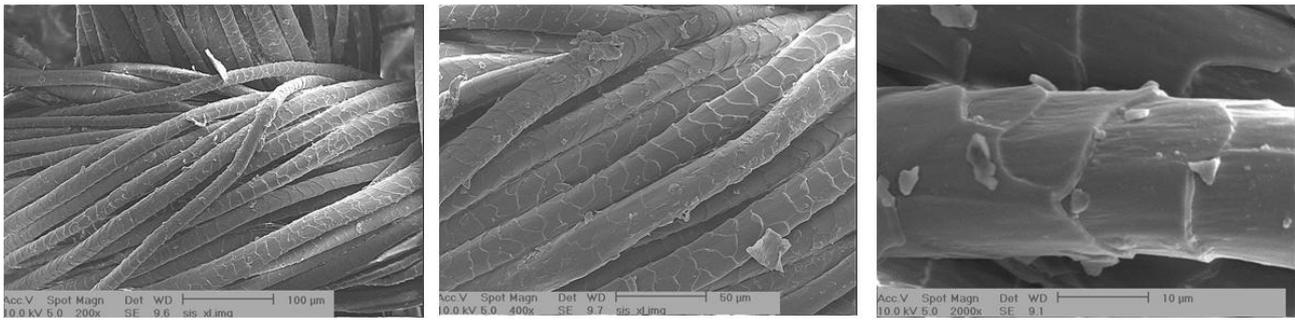


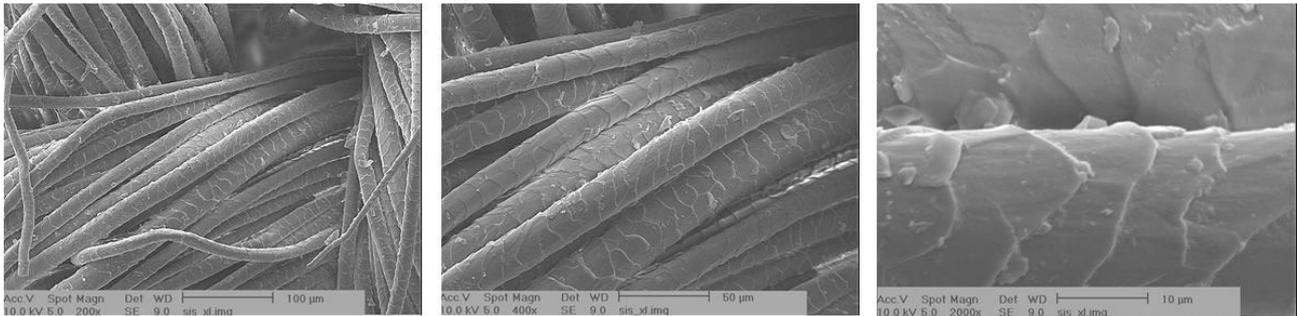
Figura 6 - Fotografia da degradação provocada pelo plasma, gerando *pinhole*.

Esta corrosão é explicada pelo facto de, na utilização de eléctrodos metálicos, os substratos que sejam condutores geram *arc discharge*, promovendo “faíscas” de plasma no substrato. Caso o substrato contenha uma relativa quantidade de humidade, o *arc discharge* poderá ocorrer, mediante a potência da descarga aplicada. Das imagens de SEM realizadas, a área analisada não incorpora os danos verificados visualmente, pelo que será apenas discutida a actuação do plasma nas áreas sem *pinholes*.

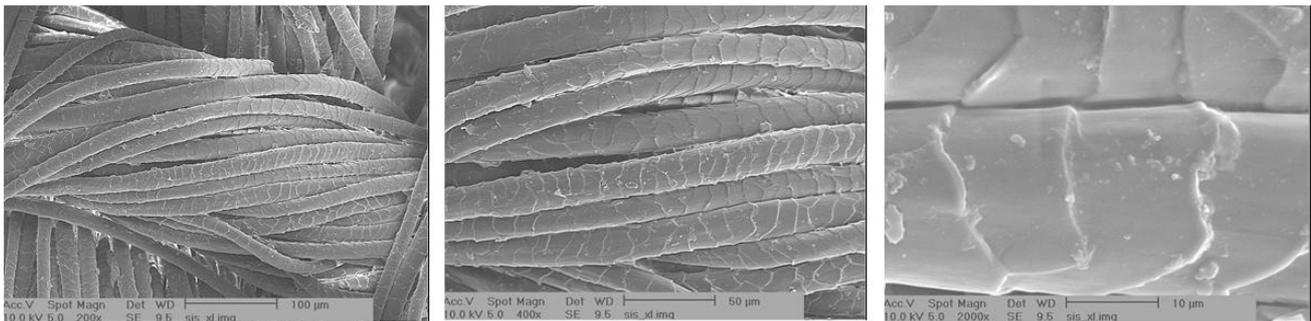
Para complementar o estudo, analisou-se a morfologia das escamas, onde se propôs a verificação do aspecto, do seu comprimento e das estrias provocadas pela acção plasmática à superfície. As imagens foram obtidas por microscopia electrónica de varrimento e são apresentadas na Figura 7.



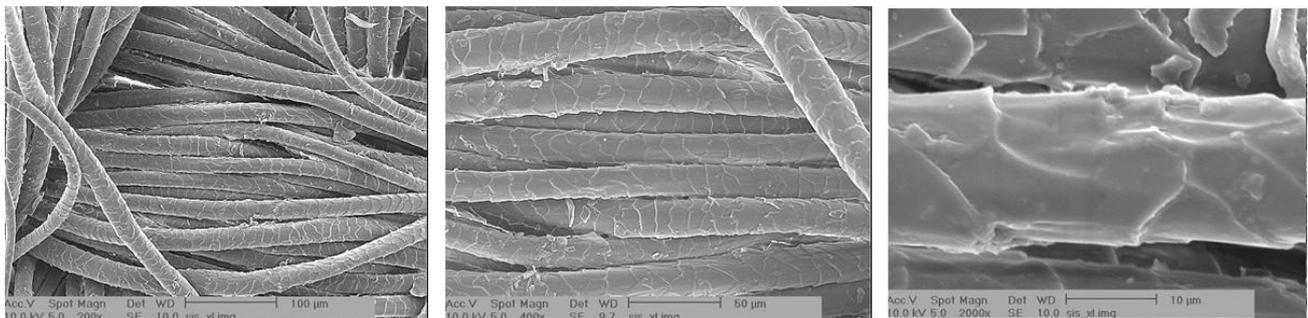
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7 - Imagens SEM: (a) controlo, (b) da amostra 1, (c) da amostra 2 e (d) da amostra 3.

Nesta análise foi peremptório verificar o conjunto de fibras, a sujidade presente, o aspecto das escamas, como o comprimento, altura e levantamento e a superfície da cutícula. Para isso, as análises foram sustentadas pelas imagens do SEM, com ampliações de 200, 400 e 2000 vezes.

O estudo comparativo da lã tratada com plasma é verificado de acordo com o controlo, apresentado na Figura 7-a. Como se pode verificar, nas três ampliações realizadas, a sujidade na superfície é notável, correspondendo provavelmente a gorduras e outras impurezas (Thomas 2007). Na ampliação de 2000x, a estrutura da escama é mais nítida, onde se realçam o comprimento da escama e, especialmente, a sua altura (ou espessura). Nesta amostra, o encolhimento total foi de 19,2% à teia e 21,3% à trama.

Após o tratamento plasmático da lã, nos eléctrodos metálicos (Figura 7-b) por 30 segundos de exposição, a microscopia demonstra redução na sujidade e uma suavização das escamas, em especial nas extremidades, em relação ao controlo. Nesta amostra, o encolhimento total foi bastante menor que no controlo, com 12,5% à teia e 15,1% à trama. Na direcção da teia, onde são aplicadas as maiores tensões no fabrico de tecido, existe uma tendência a relaxar mais e a encolher. Por esta razão, é importante que seja este o valor de maior atenção. Neste caso, a amostra 1 encolheu menos 35% do que o controlo.

No tratamento plasmático, nos eléctrodos cerâmicos, houve variação de tempo de tratamento, na qual a amostra 2 foi tratada durante 30 segundos e a amostra 3 durante 60 segundos. As diferenças nas modificações morfológicas nas fibras são notórias, assim como os valores de encolhimento após lavagem e secagem. A amostra tratada com menor tempo de exposição à descarga plasmática apresentou um encolhimento total de 15,7% à teia e 18,6% à trama, enquanto que a amostra 3, exposta à descarga plasmática o dobro do tempo, apresenta valores de encolhimento ligeiramente piores. Neste último caso, o encolhimento total à teia é de 16,3% e à trama de 19,4%.

Verificando a morfologia das escamas de ambos os casos, nota-se um incrível amaciamento das cutículas na amostra 2, tanto nas extremidades das escamas como na superfície de toda a cutícula. Já na amostra 3 os resultados são surpreendentes, pois a degradação da fibra é evidente. As cutículas apresentam-se sem delineação, com um aspecto adesivo como se as fibras tivessem sido coladas umas às outras e degradadas em todo o seu comprimento.

Do ponto de vista de composição química, pelas análises de FTIR (Figura 8), denota-se que em todas as amostras ocorreu remoção de grupos funcionais, nomeadamente de ácidos gordos (compostos hidrofóbicos), tão característicos da superfície da lã em cru. O perfil de todas as amostras é bastante semelhante, salvo uma notável modificação. Na banda de 1700-1750 cm⁻¹, os grupos funcionais presentes na amostra 3 desapareceu e tal facto poderá dever-se à

destruição dos grupos C=O das funcionalidades ácidos carboxílicos dos ácidos gordos presentes na cutícula da lã (Pielesz *et al.* 2003).

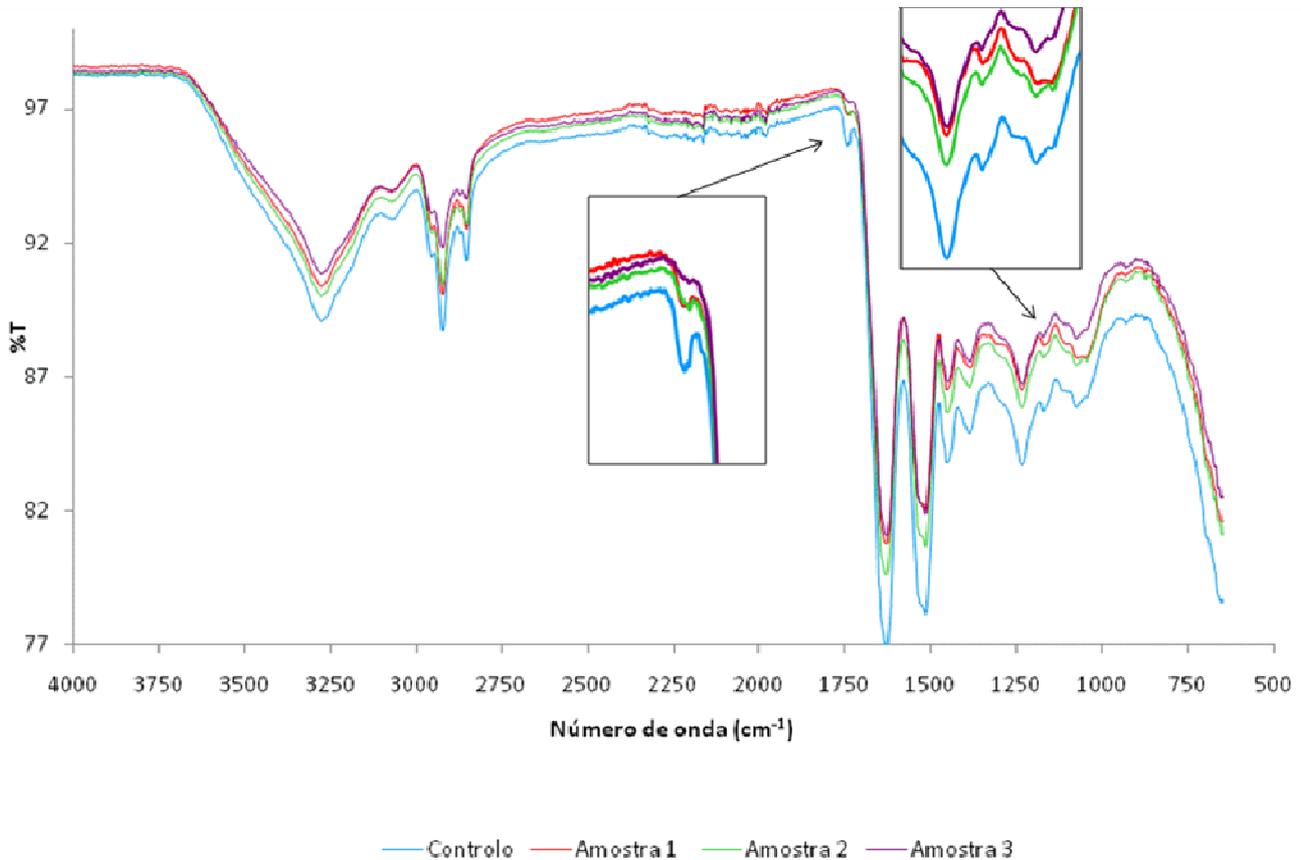


Figura 8 - Gráfico FTIR das amostras tratadas com plasma e do controlo.

A forte degradação das fibras, comprovada tanto por SEM como por FTIR, decorreu essencialmente devido ao bombardeamento de partículas muito energéticas (Ke *et al.* 2008) e oxidação da superfície, que gerou um processo de corrosão (*etching*). Por esta razão, aumenta a hidrofiliidade das amostras 1 e 2 tratadas com plasma. A oxidação da superfície remove a camada lipídica da superfície, aumentando a hidrofiliidade e diminui o coeficiente de fricção entre as fibras, gerando menor encolhimento (Thomas 2007).

No entanto, a amostra 3 apresenta um ângulo de contacto semelhante ao controlo e um encolhimento maior que nas amostras 1 e 2. Pela análise dos resultados da morfologia e da composição química, pode-se afirmar que, a corrosão da fibra de lã não foi confinada só à extremidade das cutículas, como aconteceu com as amostras 1 e 2. Na amostra 3, a corrosão afectou toda a área das cutículas, expondo um maior número de pontos de contacto entre elas. Por esta razão, o aumento do número de pontos de contacto entre as cutículas, aumentou o coeficiente de fricção entre estas que resultou num encolhimento maior que nas

amostras anteriores. Relativamente ao aumento do ângulo de contacto, este facto pode ser suportado pela informação do FTIR, na banda 1070-1100 cm^{-1} , caracterizada pelo grupo das cistinas (-SO₂-S- e -SO-S-). Como se pode verificar, os perfis das amostras 1 e 2 demonstram que este grupo diminui, resultado da transformação das cistinas em ácido císteico aquando da descarga plasmática na superfície (Kan e Yuen 2007). Já a amostra 3 apresenta, na mesma gama, um perfil em tudo semelhante ao controlo, o que significa a existência da mesma razão de cistinas à superfície. Este facto deve-se ao processo de corrosão explicado anteriormente, onde se refere o bombardeamento de partículas extremamente activas que removem não só os ácidos gordos à superfície, mas também a própria fibra. A amostra 3 ficou bastante degradada e, novamente com base nas imagens de SEM (Figura 7-d), a corrosão continuada expôs as cutículas encobertas pelas cutículas que foram degradadas. Dado que o plasma é um processo que actua superficialmente, as cutículas encobertas ainda não estavam oxidadas, pelo que ainda continham cistinas na sua composição. Daí, a semelhança de perfil com o controlo, o elevado ângulo de contacto semelhante ao controlo e, paralelamente, um maior encolhimento em comparação com as amostras 1 e 2. Kan e Yuen afirmam também que existe uma relação proporcional entre a concentração de ácido císteico com o efeito anti-encolhimento.

3.2 Tratamento de Algodão Encolado, por descargas plasmáticas à pressão atmosférica

3.2.1 Enquadramento

O objectivo deste trabalho consistiu em formalizar provas de conceito no que diz respeito à aplicação de plasma atmosférico para hidrofilar superfícies celulósicas encoladas e aumentar a sua afinidade tintorial, como pré-tratamento antes do tingimento. O tratamento plasmático baseou-se na utilização de gases reactivos e não-reativos, para promover a remoção do encolante (amido) à superfície das fibras de algodão. Por esta razão, o tratamento de plasma permite evitar a recorrência ao processo de descolagem convencional, que é baseado num banho de lavagem, com enzimas e/ou outros químicos e com aplicação de temperatura durante um período de tempo.

Deste modo, analisaram-se as cores obtidas em substratos tingidos, assim como a medição hidrofildade, energia superficial e respectivo ângulo de contacto das amostras tratadas e não tratadas por descarga plasmática. O resultado foi comparado com uma amostra descolada de forma convencional e tingida com a mesma receita de tingimento. Para complementar os

resultados obtidos, também se analisou a componente química das superfícies têxteis, por FTIR.

É objectivo deste tipo de tratamentos reduzir o processamento do algodão em tempo, em custo, em energia e em consumos de água e produtos químicos.

3.2.2 Materiais e Métodos

Substrato têxtil

O substrato utilizado neste trabalho foi um tecido 100% algodão, encolado com amido, com gramagem aproximada de 200 g/m². O tecido foi fornecido no seu estado cru, sem qualquer tratamento químico ou mecânico após a tecelagem.

Tratamentos Plasmáticos à Pressão atmosférica

Os tratamentos superficiais que cada amostra sofreu, com base em descargas plasmáticas, foram todos realizados à pressão atmosférica. Dada a definição dos objectivos, o tipo de gases a utilizar foi focado na utilização de gases não-reactivos e reactivos não polimerizáveis, de modo a poder ocorrer limpeza e activação da superfície têxtil. Também o tempo de tratamento, ou de exposição à descarga plasmática, foi variado.

Os tratamentos plasmáticos foram realizados na empresa de produção de equipamentos plasmáticos, Sigma Technologies Incorporation, num equipamento com um conjunto de eléctrodos cerâmicos, com uma largura útil de 50 cm. A descarga plasmática (através de descarga de barreira dieléctrica) foi aplicada por radiofrequência, em processo contínuo rolo por rolo. A distância aplicada entre os eléctrodos e o substrato foi de 6 mm e a potência de cada um deles foi de 4 kW, com uma frequência de 40 kHz. As condições de tratamento plasmático em cada amostra são dadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições de tratamento plasmático à pressão atmosférica, nas amostras de algodão

Amostra	Gases [composição]	Tempo de tratamento (s)
Controlo	-	-
1	N ₂ /H ₂ [(90/10)%]	10
2	N ₂ /H ₂ [(90/10)%]	60
3	Ar/O ₂ [(95/5)%]	30

Determinação da hidrofiliidade e energia superficial

Para quantificar e analisar a hidrofiliidade das amostras deste estudo, foi realizado um conjunto de análises, nomeadamente o ângulo de contacto, a energia superficial e a análise da composição química qualitativa, por FTIR.

O ângulo de contacto foi determinado nas amostras tratadas com plasma e na amostra encolada sem qualquer tratamento superficial, antes de qualquer contacto com processos de tingimento. A medição foi realizada num equipamento específico para o efeito, da DataPhysics - Modelo OCA10, com análise dinâmica de ângulo de contacto pelo método “sessile drop”. Foram analisados ângulos de contacto de 3 tipos de líquidos, de modo a poder ser calculada a energia de superfície, entre eles a água, o etilenoglicol e diodometano. Para o cálculo da energia superficial foi utilizado o método de Owen Went e parâmetros dos líquidos de Ström (Ström *et al.* 1987).

A análise da composição química foi necessária para complementar a identificação de possíveis funcionalizações que tivessem ocorrido durante o tratamento plasmático. Estas análises foram realizadas num FTIR, da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 FT-IR.

Desencolagem

Para a comparação entre os processos de preparação para o tingimento, foi necessário recorrer a uma desencolagem convencional baseada na aplicação de enzimas de tratamento, as amilases, que actuam sobre o amido (encolante presente na fibra de algodão). Foi utilizada uma enzima para a remoção do amido, Baylase AT, com uma concentração de 1% relativamente ao banho. Este banho foi aquecido a 40°C e decorreu durante 10 minutos, com acção mecânica.

Tingimento com corantes reactivos

O tingimento foi realizado em todas as amostras, com base numa receita de tingimento convencional de algodão. A receita de tingimento foi a seguinte:

Corante 1 - Vermelho Levafix CA: 0.65%

Corante 2 - Escarlata Levafix CA: 0.12%

Sal: 50 g/l

Igualizador: 0.5 g/l

Carbonato de Sódio: 5 g/l

Soda Cáustica: 1 g/l

Considerando uma relação de banho de 1:20 (20 ml de banho para cada grama de substrato), promoveu-se o tingimento a uma temperatura de 50°C, durante 60 minutos. Posteriormente foi realizada uma neutralização da amostra com ácido acético a uma concentração de 0,5ml/l de banho, que decorreu a 50°C, durante 5 minutos.

Determinação dos valores de K/S

A determinação do valor de K/S (valor este reflexo da concentração de corante na fibra para cada amostra) foi conseguida através dos valores de reflectância obtidos por análise espectrofotométrica, num espectrofotómetro da Datacolor, através da equação de Kubelka-Monk. Nesta equação (Eq. 4), o valor de C refere-se à concentração do corante na fibra e o valor de a é uma constante dependente das características da fibra.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} = a.C \quad (\text{Eq. 4})$$

3.2.3 Resultados e Discussão

Hidrofilidade e Afinidade Tintorial

Os valores resultantes da caracterização realizada de modo a sustentar a hidrofilidade e energia superficial são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados das amostras tratadas e da amostra não tratada (controlo), relativos ao ângulo de contacto da água e respectiva energia superficial

Amostra	Ângulo de contacto - água (°)	Energia superficial (mN/m)			Contribuição da parte polar (%)
		Apolar	Polar	Total	
Controlo	145.9	9.4	1.0	10.4	10.8
1	145.3	31.0	4.1	35.1	13.2
2	136.1	39.2	14.6	53.8	37.2
3	92.0	37.1	6.6	43.7	17.8

Na medição do ângulo de contacto, a amostra não tratada (controlo) mostrou-se completamente hidrofóbica, resultando num ângulo de contacto, com água, de 145.9° . Com estas medições, a energia de superfície calculada foi de 10.4 mN/m, com um valor de energia dispersiva de 9.4 mN/m e de energia polar de 1.0 mN/m.

A amostra 1, tratada com a mistura de gases N_2/H_2 , por um tempo de tratamento de 10 segundos, não se mostrou muito diferente do controlo, tendo valores de ângulo de contacto muito semelhantes. Contudo, a energia superficial calculada foi de 35.1 mN/m (31 mN/m da parte dispersiva e 4.1 mN/m da parte polar), sendo quase 3 vezes maior que a energia superficial total do controlo. Nesta amostra, embora a parte polar seja reduzida, é maior que no controlo, com uma contribuição de 13.2% para a energia superficial total.

A amostra 2, tratada de forma semelhante à amostra 1 mas com tempo de tratamento 6 vezes maior, apresenta uma energia superficial bastante maior, com um valor de 53.8 mN/m (39.2 mN/m da parte dispersiva e 14.6 mN/m da parte polar). O ângulo de contacto, nesta amostra, diminuiu ligeiramente, tendo contudo um valor de energia superficial polar mais elevado que em todas as outras amostras, e tendo uma contribuição quase 3 vezes maior que na amostra 1.

A amostra 3, tratada com um conjunto de gases diferentes das restantes amostras, e por um tempo de tratamento de 30 segundos, mostrou uma energia superficial de 43.7 mN/m (37.1 mN/m da parte dispersiva e 6.6 mN/m da parte polar). Este valor apresenta uma melhoria considerável relativamente ao controlo e à amostra 1, onde a contribuição da parte polar é maior, mas não relativamente à amostra 2. Por sua vez, o ângulo de contacto decresceu notavelmente, para um valor de 92° , demonstrando ser a amostra mais hidrofílica.

Os resultados apresentados revelam a influência do tratamento plasmático nas superfícies de algodão encolado, com especial atenção na hidrofiliidade e energia superficial. Para complementar esta análise, foi necessária a caracterização do ponto de vista de composição química, através do FTIR.

Pela observação da Figura 9, os resultados dessa análise de composição química indicam que, maioritariamente, houve remoção de grupos funcionais da superfície encolada quando tratada com plasma, independentemente dos parâmetros de processo.

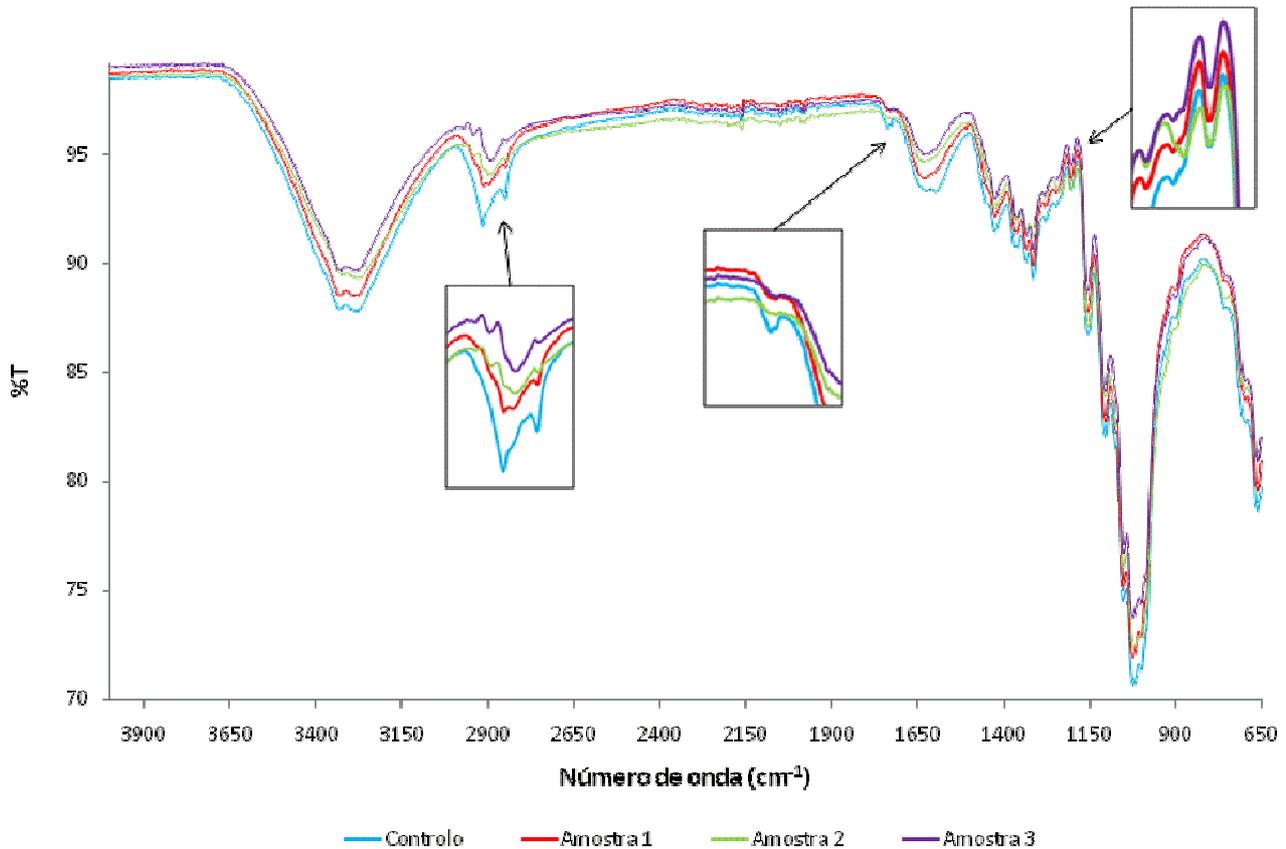


Figura 9 - Gráfico resultante da análise por FTIR, das amostras tratadas com plasma e do controlo.

Pela observação detalhada, existem 3 pontos que se destacam pela mudança de perfil das amostras 2 e 3. Nas bandas de $1746-1729\text{ cm}^{-1}$ e 2916 cm^{-1} existe uma clara remoção de grupos funcionais. Para a amostra 2, na banda 1235 cm^{-1} denota-se uma criação de novos grupos. A amostra 3 apresenta um perfil muito semelhante ao controlo.

A análise à espectroscopia por FTIR sugere que, pela intensidade da banda $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ (*C-H stretching*) há remoção das pectinas e/ou ceras da superfície do algodão, assim como acontece na banda $1746-1729\text{ cm}^{-1}$ (Wang *et al.* 2006; Chung *et al.* 2004). O aparecimento de novos grupos, correspondente à banda 1235 cm^{-1} , na amostra 2, é correspondente às vibrações no plano da amida III, devido ao estiramento C-N e à deformação N-H (Tonhi 2002). Neste caso, não está só a ocorrer remoção da camada superficial do algodão, mas também a funcionalização desta. Este facto poderá estar a ocorrer devido tempo mais prolongado de exposição à descarga plasmática e pela utilização do N_2 , que poderá estar a reagir à superfície.

Após avaliar a relação do tratamento plasmático na química de superfícies, especialmente na hidrofiliidade, é necessário perceber a influência deste na afinidade tintorial.

Como referido anteriormente, as amostras tratadas com plasma, e a amostra descolada convencionalmente, foram submetidas a um processo de tingimento convencional, com a mesma receita. Dos resultados espera-se obter informação acerca da eficácia do tratamento plasma, em detrimento de uma descolagem convencional. Essa eficácia é dada pelo valor de K/S, que relaciona a concentração de corante na fibra, e a diferença de cor (DE) resultante dessa diferença de concentração de corante. Por referência, uma diferença de cor superior a 1 já é visível a olho nu. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados das amostras tratadas e da amostra descolada por processos convencionais, relativos aos valores de K/S e respectivo DE (diferença de cor)

Amostra	K/S	DE
Amostra descolada	1.97 ± 0.01	-
1	2.04 ± 0.02	0.65 ± 0.05
2	2.01 ± 0.08	0.37 ± 0.14
3	1.98 ± 0.03	0.29 ± 0.14

A amostra descolada convencionalmente apresenta um K/S de 1.97 e serviu como referência para o cálculo da diferença de cor relativamente às amostras tratadas com plasma.

A amostra 1 mostra uma intensidade de cor maior que a amostra descolada, com K/S igual a 2.04, com uma diferença de cor de 0.65. Este valor reflecte a melhoria na afinidade tintorial. Já a amostra 2 apresenta um valor de K/S ligeiramente menor que a amostra 1, mas continua a ser melhor que a amostra descolada. Neste caso, a diferença de cor é de 0.37. A amostra 3, tratada com uma diferente mistura de gases, apresenta um valor de K/S de 1.98, que poderá ser considerado igual à amostra descolada. Entre estas duas amostras, a diferença de cor é a menor de todas as amostras, com um valor de 0.29.

Dos valores apresentados, a diferença de cor entre as amostra não é, de todo, elevada, sugerindo que a cor final obtida é bastante semelhante, como se pode comprovar pela Figura 10.



Figura 10 - Fotografia das amostras tratadas e da amostra descolada, tingidas por um processo convencional.

Também foi analisado o K/S da amostra encolada não tratada, obtendo-se um valor de 1.73. Este valor induz uma baixa concentração de corante na fibra, explicado pela presença do encolante na superfície das fibras, criando uma barreira à difusão do banho de tingimento.

Contudo, a relação entre os valores de hidrofiliidade, dados pelo ângulo de contacto, e a concentração de corante, dada pelo valor de K/S, apresenta uma ligeira discrepância. Ou seja, observando os resultados da amostra 3, nota-se que esta é a amostra que obtém melhores valores de hidrofiliidade mas é aquela onde a afinidade tintorial é menor. Por esta razão, pode-se afirmar que a afinidade tintorial não tem relação directa com a hidrofiliidade.

Este factor sugere que, no tratamento plasmático, com utilização de O_2 como gás reactivo, estará a ocorrer corrosão das fibras aquando a exposição de grupos funcionais, aumentando a hidrofiliidade (energia superficial). No entanto, aquando esta corrosão e exposição, a percentagem de zonas amorfas na fibra diminui e aumenta a percentagem de zonas cristalinas (Yuen e Kan 2007). Como as zonas cristalinas não absorvem corante, a concentração deste numa amostra tratada surpreende pelo seu baixo valor.

4 Conclusões

As conclusões aqui apresentadas irão evidenciar os principais resultados dos dois trabalhos realizados, baseados no tratamento plasmáticos da lã e do algodão.

No que diz respeito à lã, e dado que o encolhimento da lã é um processo irreversível, a procura por uma lã que possa ser lavada em ambiente doméstico, como processo de fácil cuidado, tem sido constante. Dos processos convencionais já referidos, sendo essencialmente processos degradativos, tanto os processos mais antigos e em desuso, como o processo actual Chlorine-Hercosett, geram efluentes com enorme impacto ambiental, pela libertação de compostos halogenados devido à utilização de cloro nestes processos, modificando também negativamente as características da fibra, como o toque e aspecto.

O tratamento plasmático oferece vantagens em termos ambientais, do ponto de vista da utilização de recursos, cujos efluentes são apenas gasosos. Por outro lado, e uma vez que são processos rápidos, oferecem também vantagens do ponto de vista económico pela diminuição do tempo de tratamento.

A acção de um tratamento à pressão atmosférica, unicamente dependente de energia e de uma mistura gasosa, e por descarga de barreira dieléctrica, demonstra resultados bastante satisfatórios. A escolha dos eléctrodos, entre cerâmicos e metálicos, é ditada pelos processos posteriores ao processo de anti-encolhimento, como o tingimento. Dado que a amostra tratada nos eléctrodos metálicos, que gerou melhores resultados de anti-encolhimento, ficou macroscopicamente danificada, um tingimento com cores claras poderá ser limitante para a aplicação deste processo. Já um tingimento com cores médias a escuras poderá disfarçar os defeitos provocados pelo plasma e pela utilização de eléctrodos metálicos. Desta forma, o tratamento que melhor corresponde a esta necessidade é o realizado na amostra 2, nos eléctrodos cerâmicos e com o mesmo tempo de exposição à descarga plasmática (30 seg).

Um tempo excessivo de exposição ao tratamento plasmático poderá ser degradativo e gerar resultados bastante negativos, ocorrendo uma espécie de reversão de processo, tornando a fibra novamente hidrofóbica, embora com melhores valores de anti-encolhimento que o controlo. Contudo, convém frisar a acção plasmática na remoção dos lípidos das cutículas, aumentando a capacidade de difusão de água para o interior da fibra de lã.

Para os ensaios realizados ao algodão, com o desenvolvimento de tratamentos plasmáticos à pressão atmosférica em amostras de algodão encolado, aumenta a energia superficial e a rugosidade da fibra, o que resulta no aumento da hidrofiliidade e da afinidade tintorial.

Contudo, convém realçar a relação entre as zonas amorfas e cristalinas características das fibras celulósicas, onde o aumento da hidrofiliidade não reflecte o aumento da afinidade tintorial pelo simples facto de que as zonas mencionadas não têm o mesmo comportamento à difusão e reacção durante um processo de tingimento. Os mecanismos de difusão da água e de reacção do corante na fibra são, assim, dependentes da razão entre essas zonas. Por este motivo, a análise ao equilíbrio entre os gases de tratamento e o tempo de exposição à descarga deverá ser realizado no âmbito da optimização do processo de “desencolagem” por descargas plasmáticas à pressão atmosférica.

No entanto, a prova de conceito relativamente ao objectivo de projecto foi conseguida, mostrando resultados promissores para o tingimento do algodão. Estes resultados comprovam a qualidade do pré-tratamento plasmático e, conjuntamente, a redução de consumos energéticos, de tempo e efluentes.

Esta conclusão é sustentada nos valores de K/S muito semelhantes entre as amostras tratadas com plasma e a amostra desencolada de modo convencional, com a diferença de que as amostras tratadas com plasma não necessitaram de água nem químicos para removerem o encolante. Além disso, o tempo de tratamento plasmático (no máximo 1 min) foi muito menor que o tempo de uma desencolagem convencional (10 min).

A conclusão geral deste trabalho, baseado em aplicação de descargas plasmáticas em superfícies têxteis naturais à pressão atmosférica, salienta a importância da implementação de novas tecnologias no sector têxtil, com a renovação de equipamentos obsoletos, motores do elevado consumo energético e de recursos, tão característicos dos processos de tratamento têxtil convencional. Garantindo a qualidade dos produtos finais, os estudos efectuados no âmbito deste projecto sustentam a valorização da tecnologia plasma.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos Realizados

Os objectivos primordiais deste trabalho foram baseados no tratamento plasmático de duas fibras naturais têxteis, a lã e o algodão, de modo a substituir o pré-tratamento convencional do processamento de cada fibra. Para complementar estes objectivos, teve que ser garantida a qualidade dos resultados de processos posteriores ao pré-tratamento plasmático. Esta qualidade teria que ser reflectida do baixo encolhimento da fibra de lã após lavagem de secagem domésticas e no valor da intensidade da cor nas amostras de algodão. De referir que, para os objectivos propostos, a activação e funcionalização de fibras naturais têxteis por descargas plasmáticas à pressão atmosférica gerou resultados promissores.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

O trabalho realizado no âmbito deste projecto apresentou claros obstáculos durante o seu desenvolvimento. Pelo facto de o equipamento de tratamento plasmático não estar disponível nas instalações do CeNTI, foi impreterível a realização dos ensaios na empresa fornecedora do equipamento, de modo a garantir tempo para a caracterização das amostras tratadas. Por esta razão, a inter-dependência entre os vários parâmetros do tratamento plasmático, especialmente a mistura de gases e o tempo de tratamento, não foi clara e, por isso mesmo, será proposto à empresa a realização de mais ensaios neste âmbito.

5.3 Apreciação final

Como apreciação global, o trabalho realizado foi concluído com sucesso, embora dependente de trabalho futuro, no estudo e compreensão das inter-dependências dos parâmetros de processo do plasma. Com todo o desenvolvimento inerente à tese, a exigência de espírito crítico, a procura por novos estudos e de vigilância tecnológica, permitiu que este trabalho não só fosse declarado como base de projectos futuros com entidades empresariais, como de motivo de optimização do equipamento que está a ser adquirido pela entidade onde este trabalho foi realizado.

Referências

- Agrawal, P.B., The Performance of Cutinase and Pectinase in Cotton Scouring, PhD-Thesis, 2005
- Aitex, Aplicación de plasma a baja presión al textil. Un nuevo proceso de acabado no acuoso, 2006
- ATP - Associação Têxtil e Vestuário de Portugal, Contributo para um Plano Estratégico para a Indústria Têxtil e do Vestuário Portuguesa, 2007
- Bereck, A., Shrink-resist treatments of Wool fabrics with water-soluble acrylic copolymers, Textile Research Journal, Vol.49, No4, 233-238, 1989
- Cai, Z., The use of atmospheric pressure plasma treatment in desizing PVA on viscose fabrics, Journal of Industrial Textiles, Vol.32, No.3, 2003
- Chung, C. *et al.*, Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR spectroscopy, Carbohydrate Polymers, Vol. 58, No4, 417-420, 2004
- Citeve, Smadetex (Documento interno), 2004
- Denes, F. *et al.*, Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science, Prog.Polym.Sci. 29, 815-885, 2004
- Dobbyn, P. *et al.*, Atmospheric Pressure Plasma Assembly, US 2005/0241582, 2005
- Dubreuil, M.F. *et al.*, Use of atmospheric pressure plasma technology for durable hydrophilicity enhancement of polymeric substrates, Surface & Coatings Technology, 202, 5036-5042, 2008
- Euratex, Strategic Research Agenda of European Technology Platform for the Future of Textile and Clothing Industry, 2006
- Fernandes, F., Optimização da uniformidade de materiais têxteis tingidos com corantes de cuba pré-tratados com descarga plasmática Corona, Tese de doutoramento, 2007
- Friedrich, J. *et al.*, Corona, spark and combined UV and ozone modification of polymer films, Surface and Coatings Technology 98, 879-885, 1998
- Gotokovsky, V.I. *et al.*, Deposition and characterization of hybrid filtered arc/magnetron multilayer nanocomposite cermet coatings for advanced tribological applications, Wear 265, 741-755, 2006
- Graham, W.G., Physics and Chemistry of Plasmas in "Plasma Technologies for Textiles", Woodhead Publishing, 2007
- Hegemann, D., Balazs, D.J., Nano-scale treatment of textiles using plasma technology, in "Plasma Technologies for Textiles", Woodhead Publishing, 2007
- Henne, R., Thermal Plasmas for Material Processing, Contrib. Plasma Phys. 39, 5, 385-397, 1999
- Herbert, T., Atmospheric -pressure cold plasma processing technology, in "Plasma Technologies for Textiles", Woodhead Publishing, 2007
- Hwang, Y., Characterization of Atmospheric pressure plasma interactions with Textile/polymer substrates, PhD-thesis, 2003
- Kan, C., *et al.*, Plasma technology in wool, Textile Progress, Vol.39, No.3, 121-187, 2007
- Karkamar, S.R., Chemical Technology in the Pre-treatment Processes of Textiles, Textiles Science and Technology, Elsevier, 395-417, 1999
- Ke, G. *et al.*, Effects of corona discharges treatments on the surface properties of wool fabrics, Journal of Materials Processing, 2008

- Keller, M. *et al.*, Comparative study of plasma-induced and wet-chemical cleaning of synthetic fibres, *Surface & Coatings Technology* 200, 1045-1050, 2005
- Kelly-Wintenberg, K. *et al.*, Room temperature sterilization of surfaces and fabrics with a OAUGD plasma, *Journal of industrial, Microbiology & Biotechnology* 20, 69-74, 1998
- Larner, M., *The challenge of Plasma Processing - Its Diversity*, 4th state Inc., 2004
- Li, S., Jinjin, D., Improvement of hydrophobic properties of silk and cotton by hexafluoropropene plasma treatment, *Applied Surface Science* 253, 5051-5055, 2007
- Lippens, P., Low-pressure cold plasma processing technology, in “*Plasma Technologies for Textiles*”, Woodhead Publishing, 2007
- Marcandalli, B., Riccardi, C., Plasma treatment of fibres and textiles, in “*Plasma Technologies for Textiles*”, Woodhead Publishing, 2007
- McCord, M. *et al.*, A novel non-aqueous fabric finishing process, *National Textile Center Research Briefs - Chemistry Competency*, 2002
- Molina, R. *et al.*, Low temperature plasma modified wool fabrics: surface study by SEM, *Current Issues on Multidisciplinary Microscopy Research and Education*, 242-249, 2004
- Morent, R. *et al.*, Non-thermal plasma treatment of textiles, *Surface & Coatings Technology* 202, 3427-3449, 2008
- Pielesz, A. *et al.*, Assessing secondary structure of a dyed wool fibre by means of FTIR and FTR spectroscopies, *Journal of Molecular Structure* 651-653, 405-418, 2003
- Njatawidjaja, E. *et al.*, Hydrophilic modification of ePTFE by atmospheric pressure glow discharge, *Surface and Coatings Technology* 201, 699-706, 2006
- Park, D.J. *et al.*, Sterilization of microorganisms in silk fabrics by microwave-induced argon plasma treatment at atmospheric pressure, *Surface & Coatings Technology*, 2008
- Portal Portugal têxtil - www.portugaltexil.com, Notícia, Julho 2008
- Pochner, K. *et al.*, Atmospheric pressure discharges for surface treatment, *Surface and Coating Technology* 74-75, 394-398, 1995
- Pykoenen, M. *et al.* Ageing effect in atmospheric plasma activation of paper substrates, *Surface & Coatings Technology* 202, 3777-3786, 2008
- RECET - Associação dos Centros Tecnológicos de Portugal, *Guia de boas práticas de medidas de Utilização Racional de Energia (URE) e Energias Renováveis (ER)*, 2007
- Rei, M. *et al.*, *As Fibras Têxteis - Características, Cuidados, Aplicações*. APIM - Associação Portuguesa das Indústrias da Malha e de Confecção, 2001
- Ren, C.S. *et al.*, Improvement of the graft and dyeability of linen by DBD treatment in ambient air, *Journal of Materials Processing Technology* 206, 216-220, 2008
- Rigby D., *David Rigby Associates*, 2005
- Shishoo, R., Introduction - The potential of plasma technology in the textile industry, in “*Plasma Technologies for Textiles*”, Woodhead Publishing , 2007
- Siena A., *Methods for the processing of leather*, Patent WO 03/060166, 2003
- Silva, C., *Enzymatic Treatment of wool with modified proteases*, PhD - Thesis, 2005

- Silva C. *et al.*, Immobilization of proteases with a water soluble-insoluble reversible polymer for treatment of wool. *Enzyme and Microbial Technology* 39, 634-640, 2006
- Ström, G. *et al.*, *J. Colloid Interf. Sci.* 119, 352, 1987
- Stylos, G. *et al.*, Effect of Low temperature plasma treatment on the scouring and dyeing of Natural Fabrics, *Textile Research Journal*, 2004
- Sun, D., Stylos, G., Fabric Surface properties affected by low temperature plasma treatment, *Journal of Materials Processing Technology* 173, 172-177, 2006
- Thomas, H., Plasma modifications of wool, in “Plasma Technologies for Textiles”, Woodhead Publishing, 2007
- Tsafack, M.J., Levalois-Gruetzmacher, J., Towards multifunctional surfaces using the plasma-induced graft-polymerization process: flame and waterproof cotton textiles, *Surface & Coatings Technology* 201, 5789-5795, 2007
- UNCTAD secretariat Cotton: World Statistics - International Cotton Advisory Committee (ICAC) <http://r0.unctad.org/infocomm/anglais/cotton/market.htm#conso>, 2005
- Vander Wielen, L.C. *et al.*, Surface modification of cellulosic fibres using dielectric-barrier discharge, *Carbohydrate Polymers* 65, 179-184, 2004
- Voher, U. *et al.*, Glow-discharge treatment for the modification of textiles, *Surface and Coatings Technology* 98, 1128-1131, 1998
- Vohrer, U., Interfacial engineering of functional textiles for biomedical applications, in “Plasma Technologies for Textiles”, Woodhead Publishing, 2007
- Wang, Q. *et al.*, Characterization of bioscourd cotton fabrics using FT-IR ATR spectroscopy and microscopy techniques, *Carbohydrate Research*, Vol. 341, 12, 2170-2175, 2006
- Xi, M. *et al.*, Surface modification of aramid fiber by air DBD plasma at atmospheric pressure with continuous on-line processing, *Surface & Coatings Technology*, 2008
- Yasuda, H.K., Selective adsorption of fluorocarbons and its effects on the adhesion of plasma polymer protective coatings, *Applied Surface Science*, 481-496, 2000
- Yoon Jong, H., Characterization of Atmospheric Pressure Plasma Interactions with Textile/Polymer Substrates, PhD thesis, 2003
- Yuen, C., Kan, C., Influence of Low-temperature plasma on the ink-jet printed cotton fabric, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, 3214-3219, 2007