



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Virgínia Marquez Lino

Avaliação das propriedades de materiais fluorescentes obtidos por deposição de poli-electrólitos em multicamadas





Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Virgínia Marquez Lino

Avaliação das propriedades de materiais
fluorescentes obtidos por deposição de
poli-electrólitos em multicamadas

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Química Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Graça Maria Barbosa Soares

Outubro de 2014

DECLARAÇÃO

Nome: Virgínia Marquez Lino

Endereço electrónico: marquez.sp@uol.com.br

Número do Bilhete de Identidade: 420R1S226

Título da Dissertação: Avaliação das propriedades de materiais fluorescentes obtidos por deposição de poli-electrólitos em multicamadas

Orientadora: Professora Doutora Graça Maria Barbosa Soares

Ano de conclusão: 2014

Designação do Mestrado: Mestrado em Química Têxtil

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE/TRABALHO (INDICAR, CASO TAL SEJA NECESSÁRIO, Nº MÁXIMO DE PÁGINAS 15, ILUSTRAÇÕES 15), APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Gostaria de começar a apresentação deste trabalho agradecendo a todos que me apoiaram na realização deste trabalho. Primeiramente agradecer a minha orientadora Professora Doutora Graça M.B. Soares, por toda atenção, apoio constante, por me incentivar sempre, por toda disponibilidade, sempre me atendendo, me ajudando e me dando orientação por todo o tempo que este trabalho estava sendo feito, agradeço de todo coração por tudo.

Desejo agradecer a todos os professores que me deram aula durante o curso de Mestrado em Química Têxtil, aprendi muito com vocês, um agradecimento especial ao Professor Doutor Jorge Santos pelo apoio, pelos esclarecimentos e opiniões que foram importantes em determinadas etapas desta dissertação, ao director de curso Professor Doutor Pedro Souto e o ex-director de curso Professor Doutor Luís Almeida por todo apoio que recebi desde o princípio do curso.

Aos meus pais Telma e Hudson, que sempre me apoiaram, sempre acreditaram em mim, que fizeram o impossível para que eu pudesse estudar em outro País, ao meu namorado Júnior Fiorese que sempre me dá forças, me apoia, pelos conselhos, por todo amor e carinho que sempre me dá. Aos meus amigos e as pessoas que torceram por mim.

Muito obrigada!

Resumo

O objectivo deste trabalho residiu no estudo da aplicação de corantes ácidos e catiónicos, frequentemente usados para tingimento de fibras sintéticas, para produção de algodão fluorescente.

Usando deposição de poli-electrólitos em multicamadas, estabeleceu-se um protocolo simples de aplicação dos corantes Astrazon Flavine 10 FGG e Telon Rodamina, usando PDDA - Poli (cloreto de dialildimetilamónio) e PSS - Poli (4-estirenosulfonato de sódio) como poli-electrólitos. A aplicação foi testada em algodão branqueado e algodão cationizado, aplicando para o efeito CHTAC - (3-Cloro-2-hidroxipropil) trimetilamónio como agente catiónico.

Nas melhores condições de processo ensaiadas, foi possível obter tecidos de 100% algodão com intensidade de cor e fluorescência interessantes. Contudo, a solidez à lavagem, à água e à fricção precisam ser melhorada.

Abstract

The objective of this work was study of the application of acid and cationic dyes, commonly used for dyeing of synthetic fibers, for the production of fluorescent cotton.

Using deposition of polyelectrolyte multilayer, established a simple protocol for applying dyes Astrazon Flavine 10 FGG and Rhodamine Telon, using polyelectrolytes such as PDDA (*Poly(diallyldimethylammoniumchloride)*) and PSS (*Poly(sodium 4-styrenesulfonate)*) The process was tested on bleached and cationized cotton fabrics. CHTAC (*3-Chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride*) was used as cationic agent.

In the best conditions tested process, it was possible to obtain 100% cotton fabrics with interesting color intensity and fluorescence. However, the washing and rubbing fastness as well as fastness to water of the dyed fabrics need to be improved.

Índice Geral

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Índice Geral.....	v
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas.....	xi
Siglas e Abreviaturas.....	xii
1. Introdução.....	13
1.1. Objetivos e Estrutura da dissertação.....	13
1.2. Enquadramento e Motivação do trabalho.....	13
2. Conceitos Teóricos.....	14
2.1. Cor, corantes e materiais têxteis.....	14
2.2. Fibras celulósicas.....	15
2.2.1. Algodão.....	15
2.3. Corantes.....	18
2.3.1. Introdução.....	18
2.3.2. Estrutura molecular dos corantes.....	20
2.3.3. Corantes e tingimento do algodão.....	20
2.3.4. Fluorescência e corantes fluorescentes.....	21
2.4. Métodos e processos de tingimento.....	22
2.4.1. Introdução.....	22
2.4.2. Factores físico-químicos que influenciam o processo de tingimento.....	23
2.4.3. Produtos auxiliares no processo de tingimento de materiais têxteis.....	23
2.4.4. Processos de tingimento.....	24
2.4.4.1. Tingimento por esgotamento.....	24

2.4.4.2. Tingimento por impregnação ou processo contínuo.....	25
2.5. Avaliação de cor e tingimento.....	25
2.5.1. Introdução.....	25
2.5.2. Avaliação dos materiais tingidos	26
2.5.3. Princípios de solidez dos corantes	26
2.5.4. Materiais tingidos e agentes de limpeza	27
2.6. Poli-electrólitos e sua aplicação nos processos têxteis.....	27
2.6.1. Poli-electrólitos	27
2.6.1.1. Introdução	27
2.7. Aplicação de poli-electrólitos em multicamadas	28
3. Procedimento Experimental	29
3.1. Aplicação de corantes fluorescentes através da deposição em multicamadas com polielectrólitos	29
3.1.1. Substrato têxtil	29
3.1.2. Reagentes	29
3.2. Cationização do algodão com CHTAC.....	30
3.3. Preparação das soluções dos poli-electrólitos	30
3.3.1. Aplicação dos poli-electrólitos	31
3.3.1.1. Ciclo PSS-PDDA	31
3.3.1.2. Ciclo PSS-PDDA-PSS	31
3.4. Aplicação do corante fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF	32
3.5. Aplicação do corante ácido fluorescente Telon Rodamina	32
3.6. Tratamento posteriores	33
3.7. Avaliação do desempenho dos materiais	33
4. Apresentação e discussão dos resultados	34

4.1. Aplicação de corante fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF	34
4.2. Aplicação de corante fluorescente Telon Rodamina	41
5. Conclusões e Perspectivas Futuras	47
Bibliografia	48

Índice de Figuras

Figura 1 - Cápsula da planta do algodão fechada e aberta	15
Figura 2 - Estrutura da fibra de algodão.....	16
Figura 3 - Estrutura química da celulose	17
Figura 4 - Indigo: Plnta, pigmento, estrutura química.....	19
Figura 5 - Escala de cinzentos para avaliar o grau de manchamentos	27
Figura 6 - Escala de cinzentos da alteração da cor	27
Figura 7 - Estrutura molecular CHTAC.....	29
Figura 8 - Estrutura Molecular polieletrólito PSS	30
Figura 9 - Estrutura Molecular do Polieletrólito PDDA.....	30
Figura 10 - Esquema processo de aplicação dos polieletrólitos, ciclo PSS-PDDA	31
Figura 11 - Esquema processo de aplicação dos polieletrólitos, ciclo PSS-PDDA-PSS	32
Figura 12 - Esquema tingimento com corante catiónico fluorescente	32
Figura 13 - Esquema tingimento com corante ácido fluorescente.....	33
Figura 14 - Amostras tingidas com corante fluorescente catiónico Astrazon Flavine 10 GFF e amostras lavadas à luz diurna.....	35
Figura 15 - Amostras branqueadas e branqueadas cationizadas tingidas com corante catiónico Astrazon Flavine 10 GFF, processo de ciclos	35
Figura 16 - Esquema tingimento com corante catiónico Astrazon Flavine 10 GFF em ciclos	36
Figura 17 - Tingimento com corante catiónico fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, ciclo 1 e 2 - 5 min, 30 min, 60 min e 120 min, amostras branqueadas	36
Figura 18 - Tingimento com corante catiónico fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, ciclo 1 e 2 - 5 min, 30 min, 60 min e 120 min, amostras branqueadas cationizadas.....	37
Figura 19 - Amostras Branqueadas tingidas com Corante Catiónico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, sem resina ou fixador	38
Figura 20 - Amostras Branqueadas tingidas com Corante Catiónico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, com fixador Matexil FC-PN.....	38
Figura 21 - Amostras Branqueadas tingidas com Corante Catiónico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, com amaciador Rucofin HHS + resina Rucon Fan	38

Figura 22 - Amostras Branqueadas Cationizadas tingidas com Corante Catiónico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, sem resina ou fixador	39
Figura 23 - Amostras Branqueadas Cationizadas tingidas com Corante Catiónico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, com amaciador Rucofin HHS + resina Rucon Fan	39
Figura 24 - Amostras Branqueadas Cationizadas tingidas com Corante Catiónico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, com fixador Matexil FC-PN	39
Figura 25 - Amostra branqueada tingida com corante catiónico fluorescente e amostras após testes de solidez	40
Figura 26 - Amostra branqueada cationizada tingida com corante catiónico fluorescente e amostras após testes de solidez	40
Figura 27 - Amostras tingidas com corante fluorescente ácido Telon Rodamina e amostras lavadas	41
Figura 28 - Esquema de aplicação de poli-eltrolito e corante fluorescente ácido em multicamadas em amostra de algodão branqueado cationizado	42
Figura 29 - Amostras branqueadas e branqueadas cationizadas tingidas com corante ácido Telon Rodamina, processo de ciclos	42
Figura 30 - Esquema tingimento com corante ácido Telon Rodamina em ciclos	42
Figura 31 - Tingimento com corante ácido fluorescente Telon Rodamina ciclo 1 e 2 - 5 min, 30 min, 60 min e 120 min, amostras branqueadas	43
Figura 32 - Tingimento com corante ácido fluorescente Telon Rodamina ciclo 1 e 2 - 5 min, 30 min, 60 min e 120 min, amostras branqueadas cationizadas	43
Figura 33 - Amostra tingida com corante ácido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 60 min, sem resina ou fixador	44
Figura 34 - Amostra tingida com corante ácido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 60 min, com fixador Matexil FC-PN	44
Figura 35 - Amostra tingida com corante ácido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 60 min, com amaciador Rucofin HHS e resina Rucon Fan	44
Figura 36 - Amostra tingida com corante ácido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 120 min, sem resina ou fixador	45

Figura 37 - Amostra tingida com corante ácido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 120 min, com fixador Matexil FC-PN	45
Figura 38 - Amostra tingida com corante ácido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 120 min, com amaciador Rucofin HHS e resina	45
Figura 39 - Amostra ciclo 2 - 60 min tingida com corante ácido fluorescente e amostras após testes de solidez	46
Figura 40 - Amostra ciclo 2 - 120 min tingida com corante ácido fluorescente e amostras após testes de solidez	46

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Resultados testes de solidez corante catiónico fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF – Amostras branqueadas cationizadas	40
Tabela 2 - Resultados testes de solidez corante ácido fluorescente Telon Rodamina – Amostras ciclo 2 60 min e 120 min	47

Siglas e Abreviaturas

PSS – Poli (4-estirenosulfonato de sódio)

PDDA – Poli (cloreto de dialildimetilamónio)

CHTAC – (3-Cloro-2-hidroxipropil) trimetilamónio

PEM – Polielectrólito Multicamadas

LbL – Camada por Camada

T.E. – Taxa de Expressão

UV – Ultra Violeta

Min - Minutos

1. Introdução

1.1. Objetivos e Estrutura da dissertação

O objectivo deste trabalho é desenvolver e avaliar as propriedades de materiais têxteis fluorescentes. O processo de coloração envolveu deposição de poli-electrólitos em multicamada.

A dissertação é composta de 5 capítulos: Introdução, Conceitos Teóricos, Procedimento Experimental, Análise e Discussão de Resultados e por último Conclusão e Perspectivas Futuras.

No Capítulo 1 é feita uma breve apresentação introdutória contendo a introdução, objectivos e a estrutura da presente dissertação, inclui também o enquadramento e a motivação do trabalho.

No Capítulo 2 inclui a parte referente aos conceitos teóricos, do assunto tratado neste trabalho, que inclui informações sobre os corantes, os métodos de tingimentos e a fibra de algodão que foi o material utilizado neste trabalho. Refere-se também aos poli-electrólitos, o que são e como se aplicam em multicamadas.

No Capítulo 3 é descrito o procedimento experimental usado nomeadamente o que diz respeito ao processo de aplicação dos poli-electrólitos e dos corantes fluorescentes Astrazon Flavine 10 GFF e Telon Rodamina num tecido 100% algodão.

No Capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos e a sua análise e discussão.

Por fim, no Capítulo 5 apresentam-se as conclusões finais e perspectivas futuras do trabalho desenvolvido.

1.2. Enquadramento e Motivação do trabalho

Os poli-electrólitos são aplicados em diferentes situações, nomeadamente como espessantes, agentes clarificantes e emulsificantes. A maioria dos poli-electrólitos é solúvel em água. Podem ser classificados em catiónicos e aniónicos conforme os grupos funcionais e a carga que assumem em solução. No sector têxtil a aplicação de poli-electrólitos em multicamadas tem sido utilizada para melhorar a solidez dos tintos, evitar rugas e vincos nos tecidos.

Os corantes fluorescentes existentes são, na maioria, utilizados para fibras sintéticas. Para o algodão a aplicação deste tipo de corante é limitada e o efeito fluorescente é conseguido muitas vezes utilizando pigmentos com fluorescência por estampano.

A aplicação dos poli-electrólitos em multicamadas é relativamente recente e o estudo da sua aplicação para tingir com fluorescência fibras de algodão é um processo inovador que poderá vir a constituir uma mais-valia para o processamento têxtil.

Dada a minha formação em design de moda têxtil e minha vontade de aprofundar os meus conhecimentos na área de química têxtil, achei interessante trabalhar com corantes fluorescentes e com a aplicação de poli-electrólitos em multicamada, juntando a aprendizagem mais técnica à vertente de concepção que me é mais familiar.

2. Conceitos Teóricos

2.1. Cor, corantes e materiais têxteis

A percepção visual provocada pela acção de um feixe de fotões sobre células da retina transmitidas através de informações processadas no nervo óptico é denominada de cor. A cor é determinada pelos comprimentos de onda que as moléculas constituintes reflectem, para que um objecto tenha uma determinada cor é necessário que este não absorva os raios correspondentes a frequência da cor a ser vista. Por meio de espectrofotómetros, os laboratórios de colorimetria estabelecem as curvas de remissão dos tingimentos, isto é, para radiações de todos os comprimentos de onda, dentro do espectro de luz visível, é determinada a percentagem de refletância de energia (Salem, 2010).

A cor é a propriedade da radiação electromagnética com comprimento de onda entre 400 e 800 nm. Uma mistura de ondas de luz (fotões) produz a sensação de cor branca (Luz branca). A cor das substâncias químicas individuais deriva de sua interacção com luz branca (por exemplo, luz solar, luz da lâmpada de quartzo, ou lâmpada eléctrica). Podem brilhar através de uma substância (se for transparente), que se reflecte a partir dele, ou completamente absorvido (Hoffmann, s.d.). A cor dos materiais têxteis é uma característica importante quer do ponto de vista estético, quer de desempenho.

2.2. Fibras celulósicas

2.2.1. Algodão

O algodão é uma das fibras têxteis mais utilizadas. A fibra de algodão é proveniente da planta do género *Gossypium herbaceum*, É uma planta de clima tropical. Para um bom cultivo do algodão é necessário humidade no solo para a germinação. O início do desenvolvimento plântula e o período entre a formação dos primeiros botões florais até o início da abertura dos frutos dura entre 35 a 120 dias. Um bom desenvolvimento implica muito calor, muita luz e humidade regular no solo.

A fisiologia e morfologia do algodão são bastante complexas. O caule tem um formato cilíndrico, mas pode também apresentar uma forma ligeiramente quadrangular ou pentangular. A flor do algodoeiro é do tipo hermafrodita e simétrica. O fruto possui uma forma de cápsula, cada uma tem entre três e cinco cavidades, com seis a oito sementes, seu formato pode ser arredondado ou alongado na parte da ponta (Silva, 2011).



Figura 1 - Cápsula da planta do algodão fechada e aberta
(Fonte www.cepolina.com/cotton-fruit.html)

A fibra do algodão é composta por uma camada externa chamada de cutícula que faz com que a fibra se torne hidrofóbica, esta camada deve ser destruída no processo de preparação para que a fibra se torne hidrófila.

A camada primária da fibra, depois da cutícula, é composta por celulose, gorduras e ceras.

A camada secundária é uma camada muito espessa por ser formada de várias camadas celulósicas sobrepostas. Aproximadamente 90% do peso da fibra é constituído por esta camada

e tem um papel muito importante por ser responsável pela resistência mecânica da fibra, possuindo uma cristalinidade muito elevada.

A parte mais interna da fibra de algodão é o lúmen. Esta parte apresenta-se em forma de um canal central, possui um papel importante no crescimento da fibra, por ser constituído por restos do protoplasma da célula que deu origem à fibra, contem substâncias proteicas, sais minerais e matéria corada que dá a cor amarelada ao algodão cru.

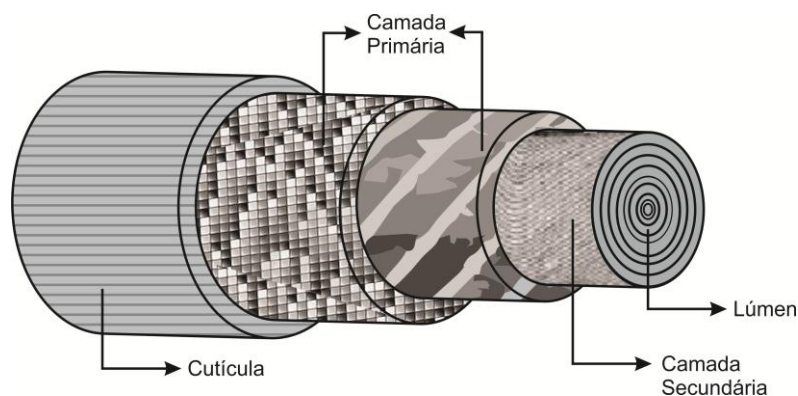


Figura 2 - Estrutura da fibra de algodão

O componente principal da fibra de algodão é a celulose, representando a maior parte da composição química da fibra.

A uma humidade relativa de 100% e à temperatura de 25°C, as fibras celulósicas absorvem uma média de 20-30% de água. (Broadbent, 2001)

As propriedades mecânicas da celulose devem-se ao seu elevado peso molecular e à sua cristalinidade. A água absorvida pela fibra de algodão, após serem retiradas as ceras, gorduras, pectinas, a fibra incha tornando seu segmento mais arredondado, essa capacidade faz com que o algodão possa absorver um quarto de água em relação ao seu peso.

No algodão hidrófilo, em contacto com a água estabelecem-se mais facilmente ligações de hidrogénio.

Isso resulta no facto de, por exemplo, a uma temperatura elevada o corpo ao transpirar e se estiver em contacto com um tecido de algodão o tecido irá absorver o suor, esse suor irá penetrar ao longo dos fios de algodão e passará à parte exterior da superfície do tecido e então será evaporado para a atmosfera, assim o tecido de algodão irá ajudar o corpo a manter sua temperatura corporal.

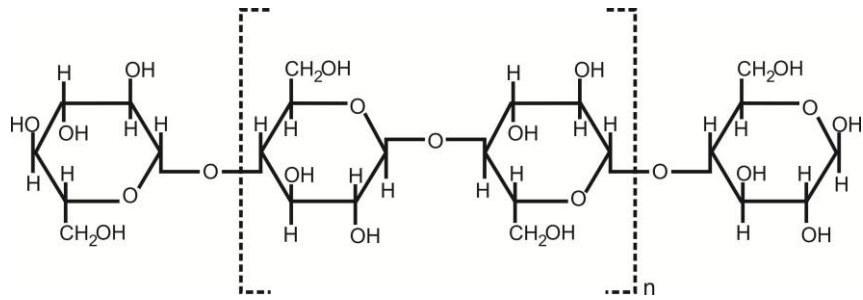


Figura 3 - Estrutura química da celulose

Uma das desvantagens de se usar peças fabricadas com tecido em algodão é que possui uma tendência em formar vincos e amarrotar. Isso deve-se à rigidez das fibras de algodão, fazendo com que os fios não consigam recuperar a sua forma com facilidade. Ao sofrer uma dobra ou torção no tecido de algodão, as fibras tomam um novo formato, o motivo é que as ligações de hidrogénio que preservam as cadeias de celulose unidas separam-se, fazendo com que as moléculas reduzem o estado rígido havendo um relaxamento dentro da fibra. Quando as ligações de hidrogénio se reorganizam formam novas configurações, ao retirar a pressão das fibras, estas são colocadas em novas posições. As ligações de hidrogénio que se formaram com novas ordenações e a ruptura dessas faz com que o tecido de algodão fique com vincos, para que os vincos desapareçam é necessário passarmos o tecido.

Pelo facto do algodão ser uma fibra natural, esta sujeito a desenvolver fungos se ficar muito tempo húmido.

O algodão possui uma boa resistência à luz solar e á temperatura, mas pode sofrer amarelecimento ao ser exposto a luz solar intensa, podendo degradar-se.

Os fios de algodão possuem uma boa resistência à tracção que aumenta se molhado, quando a fibra está molhada, fica menos rígida, fazendo com que se torne mais resistente e mais flexível.

O uso frequente dos tecidos de algodão na indústria têxtil no fabrico de peças de vestuário, têxteis-lar, entre outros, deve-se ao facto desses tecidos possuírem uma boa resistência, um toque agradável, são leves, são fáceis de lavar e secam rápido à temperatura ambiente.

2.3. Corantes

2.3.1. Introdução

O estudo da cor é muito antigo. Aristóteles, filósofo grego, foi o primeiro a estudar a teoria das cores.

O interesse na cor sempre foi motivado por aspectos psicológicos e culturais. Muitos artistas famosos como Leonardo da Vinci ou Leon Battista Alberti estudaram as cores.

A cor sempre esteve presente desde a época primitiva, onde os homens primitivos utilizavam as cores como símbolos.

Le Blon, testou diferentes pigmentos e definiu as três cores básicas para impressão: azul, amarelo e vermelho. Mas foi Goethe que ao estudar mais profundamente os pigmentos, chegou mais próximo de algumas cores como o amarelo, ciano e magenta, cores essas utilizadas hoje nas impressões industriais. Ele também renomeou alguns tons como os purpuras, os amarelos e os azuis-claros (Rodrigues, 2013).

Corantes são compostos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, de forma que a cor seja relativamente resistente (sólida) a luz e a tratamentos húmidos (Salem, 2010).

As cores estão em toda a parte, em tecidos, papéis, carros, cosmética, objectos de decoração, arquitectura, artes, entre outros. Essas cores resultam da aplicação de substâncias orgânicas e inorgânicas.

Antes de se usarem corantes e pigmentos sintéticos, os materiais eram tingidos com corantes naturais, extraídos de raízes, plantas e frutos, através de extractos aquosos. O índigo é um exemplo de um composto inicialmente extraído da planta *indigófera sp.* Implicava que as folhas da planta estivessem secas e fossem submetidas a uma fermentação em água, para que ocorresse uma oxidação o pigmento índigo e se formasse a sua forma insolúvel.



Figura 4 - Indigo: Planta, pigmento, estrutura química
(Fonte: <http://www.alunosonline.com.br/quimica/anilina.html>)

Willian Henry Perkin, sintetizou o primeiro corante sintético a Mauveína em 1856, ao estudar a oxidação da anilina com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Com esta experiência descobriu um corante sintético apropriado para o tingimento da seda.

No fim do século XIX, fabricantes de corantes sintéticos estabeleceram-se na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, suprimindo as necessidades das indústrias que, na época, fabricavam tecidos, couro e papel. Nos anos de 1994 e 1995, as grandes corporações implantaram unidades fabris próprias ou em parcerias com fabricantes locais em diversos países asiáticos, como China, Índia e Indonésia. (ABIQUIM, s.d.)

A transferência de cor para os materiais têxteis implica sempre proximidade entre o substrato e a molécula corada a fixar. Isso implica que o material tem de estar acessível ao corante, daí que os produtos têxteis, antes do processo de tingimento, sejam submetidos a pré-tratamentos ou tratamentos prévios, para que possam ser retiradas as impurezas do substrato têxtil, tais como colas, gorduras, ceras, pectinas naturais, óleos lubrificantes, restos minerais e vegetais, que poderão interferir na interação do corante com a fibra.

Os corantes podem ser usados em vários sectores, na indústria têxtil é usado principalmente no tingimento. Sua aplicação é determinada pelo tipo de corante/fibra. Cada tipo de corante tingem um ou mais tipos de fibras e/ou materiais. Os corantes têxteis são compostos orgânicos, cuja finalidade é obter um certo tipo de fibra/substrato com uma determinada cor. O corante pode ou não reagir com o material a ser tingido. Para as fibras celulósicas são usados principalmente corantes reactivos e directos.

A afinidade corante/fibra é muito importante no processo de tingimento, pois influenciam na aplicação do corante. No *Colour Index*, os corantes e pigmentos podem ser classificados em 26 tipos, segundo os critérios das classes químicas, e em 20 tipos, além de algumas subdivisões, do ponto de vista das aplicações. (ABIQUIM, s.d.)

Existem diferentes processos de tingimento (contínuo, semi-contínuo e esgotamento). Outros factores importantes para a escolha de um corante estão as características técnicas e as propriedades referentes à qualidade dos materiais, por exemplo, a solidez à lavagem, luz, à fricção, ao suor, entre outros.

Uma vez que a eficácia de um processo de tingimento ou de estamparia depende frequentemente da afinidade entre o corante e o substrato, os corantes são projectados para um substrato específico.

Os corantes devem ser concebidos para terem uma maior afinidade para o substrato do que o meio (normalmente água) a partir do qual ele é aplicado e um grau elevado de permanência em condições de uso final (IARC, s.d.).

2.3.2. Estrutura molecular dos corantes

A cor é formada através do deslocamento dos electrões através de ligações simples ou duplas. As moléculas absorvem luz na zona do visível e há electrões que se podem assim deslocar ao longo da molécula. Para que haja deslocalização de electrões as ligações duplas precisam estar alternadas com ligações simples. E para melhorar a deslocalização é necessário um grupo substituinte no anel aromático que inicie a deslocalização dos electrões pelo efeito mesomérico. A maior parte dos corantes possuem um ou mais anéis aromáticos ligados num único sistema. Para que um composto seja corado é necessário que na sua estrutura molecular haja a conjugação necessária.

A maioria dos corantes apresenta um cromóforo azo e resultam de reacções de diazotação. Esta reacção implica que uma amina reaja com o ácido nitroso formando sais de diazónio que vão reagir com um agente de acoplamento e formarão a molécula de corante.

2.3.3. Corantes e tingimento do algodão

Os corantes devem ser escolhidos em função da fibra e da sua finalidade pós tingimento, por exemplo, para tecidos hospitalares, é necessário uma boa solidez à lavagem,

para outros artigos a solidez à luz é mais importante, ou a fricção, entre outros requisitos.

Existem vários tipos de corantes, esses são diferenciados com base na sua aplicação e tipo de fibra a ser tingida.

Os corantes directos são solúveis em água e possuem composição química diversas, já os corantes reactivos são solúveis em água e ao entrar em contacto com o substrato ocorrem ligações covalentes entre o corante e a fibra. Estes 2 grupos, juntamente com os corantes de cuba para aplicações com boa resistência ao hipoclorito, constituem os maiores grupos de aplicação de corantes para fibras de algodão.

Ao mergulhar a fibra de algodão em água ela recebe uma carga negativa, se utilizar um corante aniónico não haverá afinidade com a fibra já que por ter carga negativa o corante não se ligará a fibra, para isso são utilizados electrólitos que faz com que o corante tenha afinidade com a fibra explicando a teoria da membrana de Donnan, onde ele estipulou uma membrana imaginária onde os iões da superfície não saíssem da fibra, mas que fossem permeáveis aos iões do banho.

A adsorção do corante pode efectuar-se por reacções físicas e/ou químicas dependendo da fibra e do corante utilizado. O grau de adsorção depende de vários factores, tais como, temperatura, pH, produtos auxiliares e tempo. Todos estes aspectos são importantes no tingimento do algodão.

A difusão do corante nas fibras individuais e o eventual grau de absorção do corante dependem altamente da física e química da estrutura da fibra e a habilidade para ser modificado antes ou durante o tingimento. Qualquer tentativa para correlacionar a estrutura da fibra com o comportamento de tingimento deve levar em conta as principais características das fibras que controlam sua reactividade ou a habilidade de se tingir (Ladchumananandasivam, 2008).

2.3.4. Fluorescência e corantes fluorescentes

Fluorescência é a capacidade de uma substância emitir luz no visível quando exposta a radiações. Este efeito deve-se ao facto de emitirem radiações cujo comprimento de onda é maior que o da radiação incidente (Pierre, s.d.)

Os materiais tingidos com corantes fluorescentes possuem cores vibrantes, O efeito fluorescente é evidenciado quando incide sobre luz ultravioleta.

Os corantes fluorescentes são principalmente usados para tingir fibras sintéticas. Para fibras celulósicas o efeito de fluorescência é difícil de conseguir por aplicação de corantes, estando disponível no mercado um único corante amarelo reactivo.

Os compostos químicos fluorescentes conhecem-se há muito tempo. Em 1971, o químico alemão Adolph Von Bayer descobriu que o aquecimento do anidrido ftálico com resorcinol (1,3-dihidroxibenzeno) em solução aquosa produzia um novo composto, designado por fluoresceína.

Até hoje, este composto é usado em corantes como a eosina (tetrabromofluoresceína) e a eritrosina. A fluoresceína é um xanteno, uma classe de compostos largamente usada em corantes. Os corantes de acridina, xanteno e os derivados da rodamina e da ftaleína também podem ser incluídos neste grupo. O uso de corantes fluorescentes promove um aumento significativo do brilho das cores no material, o que torna os materiais mais facilmente perceptíveis, aumentando assim a sua visibilidade. Também permitem criar efeitos estáticos interessantes em roupas de criança, em roupas desportivas, em uniformes de serviços especiais e em materiais de protecção (Szuster, 2004)

2.4. Métodos e processos de tingimento

2.4.1. Introdução

Antes de iniciar o processo de tingimento, é necessário que o material têxtil esteja preparado e pronto para o tingimento. Para isso o pré-tratamento é importante e inclui processos como a fervura alcalina, mercerização e branqueamento.

A finalidade de um processo de tingimento é conseguir uma cor uniforme nas fibras tingidas, tentando sempre obter uma determinada cor. Quando a cor obtida e a cor determinada anterior ao tingimento não é igual, isso é notado ao olhar o material tingido. Muitos factores influenciam no resultado do tingimento, tais como a fibra a ser usada, o tipo de material (tecido) e os parâmetros de processo, como por exemplo, temperatura, tempo, pH, condições do banho.

Pode-se tingir o material de várias formas. Uma delas implica que o material esteja numa solução aquosa de corante, tingindo progressivamente até se obter o esgotamento do corante e a passagem para a fibra. Outro processo ocorre através da formação da forma insolúvel do corante dentro da fibra.

Para um bom tingimento é necessário que o corante se ligue à fibra, que possua uma boa afinidade, boa solidez. Se um material tem em solução a mesma carga, adiciona-se um electrólito na solução de corante. Electrólitos são substâncias que ao serem dissociadas ou ionizadas produzem catiões (positivo) ou aniões (negativos), os electrólitos mais comuns são o NaCl e o Na_2SO_4 .

Ao concluir o tingimento, normalmente faz-se uma lavagem para eliminar alguns resíduos de corante não ligado que ficou no material e é aconselhável fazer um ensaboamento para que o corante que ficou hidrolisado na superfície da fibra seja eliminado.

2.4.2. Factores fisico-químicos que influenciam o processo de tingimento

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interacções: ligações iónicas, de hidrogénio, de Van der Waals e covalentes. (Zanoni, 2000). Os corantes podem ligar-se à fibra por uma ou mais ligações, embora as ligações covalentes só ocorram no tingimento com corantes reactivos.

2.4.3. Produtos auxiliares no processo de tingimento de materiais têxteis

Para que o processo tingimento ocorra, é necessário além do corante alguns produtos auxiliares que ajudam na adsorção do corante na fibra, estes produtos ajudam na fixação do corante, na igualização do corante na fibra, aumentando a solidez (lavagem, fricção, suor, luz) dos materiais depois de tingidos. Podem ser usados vários tipos de compostos auxiliares, como por exemplo, produtos fixadores, agentes sequestrantes, retardadores, oxidantes, entre outros.

Os produtos fixadores ajudam a melhorar a solidez da cor no material, removem os restos de corantes depositados na superfície do material tingido ou ajudam na interacção com o corante que ficou acumulado na fibra.

Os agentes sequestrantes fazem com que não ocorra a precipitação do corante.

Os produtos retardadores são aplicados ao banho de tingimento com o intuito de reduzir a velocidade do tingimento.

Os oxidantes são utilizados em sua maior parte no processo de branqueamento das fibras. Existem alguns oxidantes que se podem usar para este processo são eles: hipoclorito de sódio (NaClO), peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e clorito de sódio (NaClO_2) (Netto, 2007)

2.4.4. Processos de tingimento

O processo de tingimento é quando ocorre a coloração da fibra utilizando compostos corados, para determinada fibra usa-se um tipo de corante, durante o processo de tingimento ocorrem mudanças físico-químicas do material. O corante no material faz com que a luz que é reflectida no material cause uma percepção de cor. Os corantes são compostos orgânicos que possuem a finalidade de dar cor ao material têxtil, a fim de obter uma boa solidez à lavagem e à luz.

Para um bom tingimento o material têxtil deve ser submetido a alguns processos de beneficiamento sejam eles físicos ou químicos, estes processos servem para melhorar a capacidade de tingimento do material, retirando impurezas, óleos lubrificantes (fios), eliminação de ceras, pectinas, gomas.

O tingimento pode ser feito através de um processo contínuo (impregnação) e descontínuo (esgotamento), o tipo de maquinário utilizado, o corante, produtos auxiliares, temperatura, tempo de tingimento variam para cada tipo de fibra.

2.4.4.1. Tingimento por esgotamento

O tingimento por esgotamento é um processo descontínuo, onde o material está em contacto directo no banho de tingimento durante todo o processo, sendo que o corante vai sendo absorvido gradualmente pelas fibras. Para que o processo ocorra de forma a obter tintos uniformes, é necessário o controlo cuidadoso do pH, da temperatura e a concentração dos produtos auxiliares.

A preparação do material é importante. Após ser colocado na máquina de tingimento o material deve ser molhado para que não haja nenhum ar no interior da fibra, isso serve para que a solução de corante possa ter uma igualização em toda a superfície da fibra, a solução para tingir deve ser feita com corantes solúveis em água e devem estar bem dissolvidos, para que nenhuma partícula de corante não dissolvida manche o material.

No processo por esgotamento faz-se uma solução de corante, com o qual o material ficará em contacto íntimo e que deve estar em constante agitação para que esteja sempre homogéneo. A concentração de corante e a temperatura devem ser sempre controlados.

Existem algumas máquinas para tingir por esgotamento. O tingimento de fios é feito em

autoclaves, para tingir malhas e tecidos. Podem ser usadas jets e jiggers, por exemplo.

2.4.4.2. Tingimento por impregnação ou processo contínuo

O tingimento por impregnação é mais adequado para tingir grandes lotes na mesma cor. O processo é feito através da impregnação do material num balseiro contendo o banho de tingimento. Depois, o material passa entre rolos espremedores (foulard).

Para tingir por impregnação alguns factores são importantes como a velocidade que o tecido passa no banho, a afinidade do corante, a hidrofiliidade do material a ser tingido, humidade do material, os rolos espremedores devem exercer uma pressão homogénea.

Existem dois tipos de processo no tingimento de impregnação, o processo semi-contínuo e o contínuo. Os processos semi-contínuos são feitos através da impregnação do material com a solução de tingimento e de outra etapa para a fixação do corante. Chamam-se Pad-Bach, se o material repousa a frio até o corante fixar, Pad-Jig se o material é fixado depois em Jigger e Pad-Roll se há repouso do material a quente até o corante fixar.

Nos processos contínuos a impregnação é igual ao processo semi-contínuo, a diferença é o como a fixação do corante é feita imediatamente, por Pad-Steam se o corante é fixado através de vaporização, Pad-Dry-Cure se é feito um tratamento térmico para fixar o corante e Pad-Thermosol se a fixação é feita através de tratamento térmico a uma temperatura elevada (Broadbent, 2001).

2.5. Avaliação de cor e tingimento

2.5.1. Introdução

Para que o tingimento tenha bons resultados a cor obtida tem de ser rigorosamente a pretendida. A reprodutibilidade da cor é controlada, na grande maioria das tinturarias, visualmente, embora os controlos mais rigorosos devam ser feitos por colorimetria. (Salem, 2010)

Para avaliar a cor no material têxtil são utilizados espectrofotómetros de reflexão e integrados os resultados em espaços de cor.

2.5.2. Avaliação dos materiais tingidos

A cor no material têxtil resultante de um processo de tingimento tem de ser homogênea para que o material têxtil possa ser comercializado. É importante que a execução de todo o processo desde a preparação até os acabamentos seja rigorosa e controlada para obter um ótimo resultado final. O cliente é quem dá a palavra final, então é necessário que o tingimento do material cumpra os requisitos.

Os materiais a serem tingidos passam são avaliados desde o momento que começa o processo de preparação, após o tingimento o material é avaliado em relação a sua solidez, intensidade de cor, igualização.

Em alguns materiais têxteis ocorrem a perda de coloração durante o uso. O teste de solidez do material têxtil tingido depende do tipo de processo utilizado para tingir, dos corantes utilizados e também dos tratamentos no qual o material foi exposto. O mesmo material pode reagir diferentemente em função de vários tratamentos a que é submetido como lavagens, branqueamentos, fricção, exposição a luz, suor, etc. (Zaghini, 2010).

2.5.3. Princípios de solidez dos corantes

Os materiais têxteis tingidos precisam de ter níveis de solidez à lavagem, à luz, à água do mar no caso de fatos de banho de acordo com os respectivos cadernos de encargo dos produtos. Para cada material tingido pode necessitar de uma solidez mais elevada devido a utilização que será submetido. Em alguns casos, existe uma necessidade de descobrir novos corantes com uma capacidade de resistência maior que os utilizados normalmente para resistirem às circunstâncias onde serão usados esses produtos.

A avaliação da solidez implica também medir a alteração da cor do material e a transferência de corante para o tecido testemunho. A avaliação da alteração de cor (figura 6) e do manchamento (figura 5) é feita visualmente e de acordo com uma escala de cinzentos (Norma EN ISO 105 E03). Para verificar a transferência do corante para o tecido testemunho é utilizada a escala de cinzentos que consiste de pares de bloco de cor controlada, onde a variação de cor obtida em testes de solidez pode ser quantificada por comparação visual em câmara de cores sob lâmpada luz do dia d65.

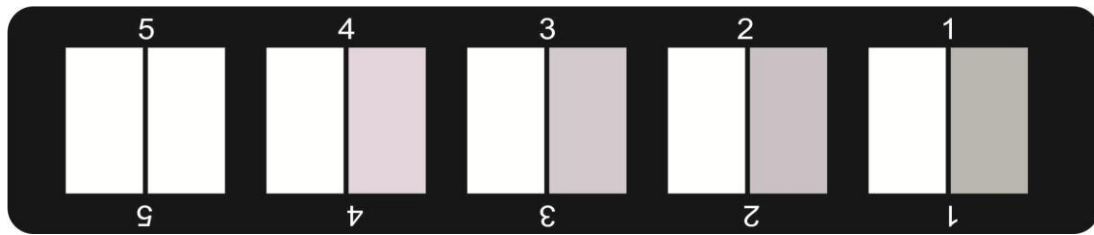


Figura 5 - Escala de cinzentos para avaliar o grau de manchamentos

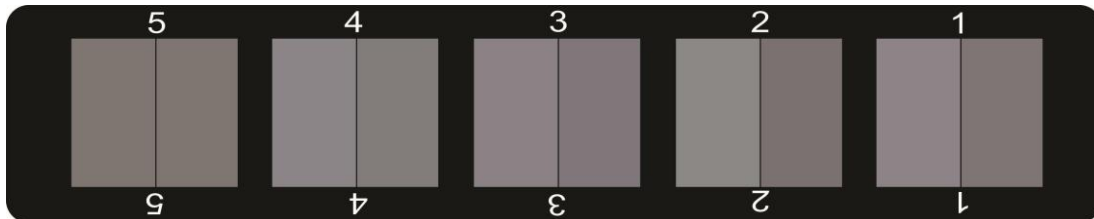


Figura 6 - Escala de cinzentos da alteração da cor

2.5.4. Materiais tingidos e agentes de limpeza

Os detergentes são utilizados para remover as sujidades que estão no material têxtil. Usam-se detergentes que têm na sua composição, inibidores de espuma que diminuem a formação de espuma na lavagem, enzimas que ajudam na degradação da sujidade, os surfactantes emulsionam e facilitam a remoção de nódoas, fragrâncias que deixam um aroma agradável ao material após ser lavado. Branqueadores e amaciadores normalmente são usados no processo, isto tudo torna o processo agressivo para os corantes.

2.6. Poli-electrólitos e sua aplicação nos processos têxteis

2.6.1. Poli-electrólitos

2.6.1.1. Introdução

São compostos de cadeia longa que possui grupos ionizáveis na sua estrutura. Podem ser classificados em catiónicos e aniónicos conforme os grupos funcionais e a carga que assumem em solução.

As soluções de poli-electrólitos são parcialmente ionizadas podendo ter densidades diferentes. Os poli-electrólitos são preparados em solução aquosa e podem ser aplicados em filmes ou camadas superficiais. São classificados como fortes ou fracos em relação ao pH no

qual o ião se dissocia na solução. Uma molécula de poli-electrólito é uma macromolécula, em que sua porção substancial das unidades constitucionais é de iónicos. (Jenkinsuk, 1996).

Os grupos funcionais presentes nas cadeias dos poli-electrólitos são grupos amino, carboxílicos e sulfónicos. A presença de cargas ao longo da cadeia dos poli-electrólitos, possui uma influência na configuração das macromoléculas, fazendo com que elas fiquem mais esticadas na solução por haver uma repulsão electrostática das partes igualmente carregadas.

Na aplicação dos poli-electrólitos é necessário controlar a morfologia e a espessura das multicamadas. O controlo da concentração de sal é necessário para que não haja o aumento das forças iónicas, fazendo com que ocasione problemas de solubilidade e até a decomposição das multicamadas.

A adsorção dos poli-electrólitos em materiais têxteis ocorre na superfície do material, através das longas cadeias de moléculas de polímeros com cargas positivas ou negativas se ligam ao material com carga oposta ao do poli-electrólito. Esses polímeros se ligam através de forças intermoleculares. As camadas adsorvidas de poli-electrólitos formam um revestimento muito resistente. (Zhu, 2004).

Os poli-electrólitos são usados nos materiais têxteis com intuito de aumentar, por exemplo, a solidez à luz ou para evitar rugas e vincos nos tecidos.

2.7. Aplicação de poli-electrólitos em multicamadas

Os poli-electrólitos são amplamente utilizados em várias aplicações industriais, tendo na última década sido desenvolvida a técnica de aplicação destes compostos em multicamadas (Stephan Dubas, 2005)

Estas multicamadas resultam em películas muito finas e sua aplicação é feita por deposição sucessiva, camada a camada (LbL, "Layer-by-layer") (Ball, 2012). O processo é simples e resulta da imersão alternada do material têxtil em solução de poli-electrólito de cargas opostas. Assim, a fibra adsorve alternadamente uma quantidade de poli catião e poli anião.

3. Procedimento Experimental

3.1. Aplicação de corantes fluorescentes através da deposição em multicamadas com polielectrólitos

3.1.1. Substrato têxtil

Usou-se tecido 100% algodão, branqueado, fornecido pela universidade do Minho.

3.1.2. Reagentes

(3-Cloro-2-hidroxipropil) trimetilamónio (CHTAC), Poli (4-estirenosulfonato de sódio) (PSS) e Poli (cloreto de dialildimetilamónio) (PDDA) foram fornecidos de sigma (Portugal).

Os corantes Astrazon Flavine 10 GFF e o Telon Rodamina foram oferecidos pela Dystar (Portugal).

Rucofin HHS e Rucon Fan foram oferecidos pela Rudolf Chemie (Portugal). O Matexil FC-PN o Kieralon OLB estavam disponíveis no laboratório de ulatimação da Universidade do Minho.

O CHTAC é um sal de amónio quarternário, sua aparência é um líquido transparente (figura 7). Sua fórmula é $C_8H_{15}Cl_2NO$.

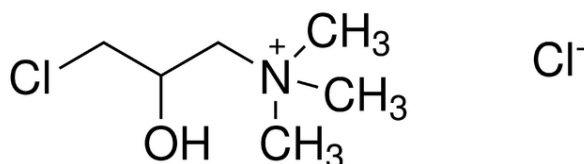


Figura 7 - Estrutura molecular CHTAC

(Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/348287?lang=pt®ion=PT>)

Os PSS (figura 8) são polímeros originários do poliestireno, mas possuem grupos funcionais de sulfonato ou ácido. Este polímero é solúvel em água, é linear e possui uma cor branca, em forma de resina é insolúvel em água e tem uma coloração âmbar. Sua fórmula é $[-CH_2CH(C_6H_4SO_3Na)-]_n$.

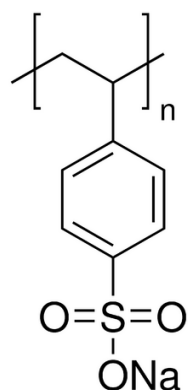


Figura 8 - Estrutura Molecular polieletrólito PSS

(Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/243051?lang=pt®ion=PT>)

O PDDA (figura 9) é um homopolímero de cloreto de dialildimetilamónio, normalmente é utilizada uma solução líquida concentrada, possui cargas catiónicas. Em 1957 foi a primeira vez que o poli-electrólito PDDA foi preparado e estudado. Sua fórmula é $C_8H_{16}ClN$.

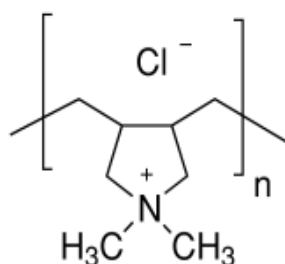


Figura 9 - Estrutura Molecular do Polieletrólito PDDA

(Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/522376?lang=pt®ion=PT>)

3.2. Cationização do algodão com CHTAC

Impregnaram-se tiras de algodão branqueado (25cm x 40cm de algodão 100% branqueado com uma solução composta por CHTAC (10g.L⁻¹) e 100g de NaOH. usando uma taxa de expressão de 55%. De seguida, as amostras foram enroladas em plástico e deixadas em repouso por um período de 24 horas. No final, as amostras foram lavadas em água fria corrente durante 15 minutos e secas à temperatura ambiente.

3.3. Preparação das soluções dos poli-electrólitos

Foram preparadas duas soluções diferentes de poli-eletrólitos. A solução de PSS 1,7g.L⁻¹ e a solução de PDDA 5,9g.L⁻¹.

3.3.1. Aplicação dos poli-electrólitos

Os electrólitos foram aplicados ao algodão branqueado e ao algodão cationizado por deposição em camadas múltiplas de acordo com os ciclos abaixo descritos.

Foram ainda ensaiados múltiplos ciclos PSS-PDDA e PSS-PDDA-PSS.

3.3.1.1. Ciclo PSS-PDDA

Cortou-se uma amostra de algodão branqueado (8cm x 8cm) e uma amostra de algodão branqueado cationizado (8cm x 8cm).

Imergiu-se cada uma das amostras durante 5 minutos no banho com PSS. De seguida essas amostras foram mergulhadas em água destilada e finalizando o ciclo mergulhando-as no banho com o PDDA durante 5 minutos (figura 10). No final as amostras foram secas à temperatura ambiente.

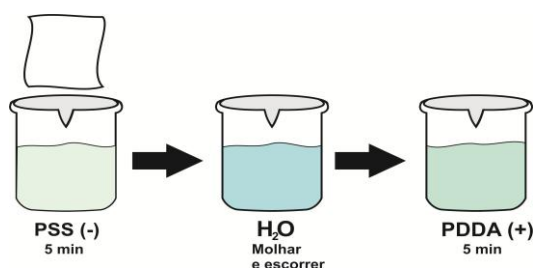


Figura 10 - Esquema processo de aplicação dos polieletrólitos, ciclo PSS-PDDA

3.3.1.2. Ciclo PSS-PDDA-PSS

As amostras de algodão branqueado (8cm x 8cm) e algodão branqueado cationizado (8cm x 8cm) foram colocadas durante 5 minutos na solução de PSS, depois retiradas e imersas em água destilada e novamente colocadas num banho com PDDA por 5 minutos. De seguida foram colocadas em água destilada novamente, finalizando o ciclo as amostras foram imersas no banho com PSS (figura 11). No final foram secas à temperatura ambiente.

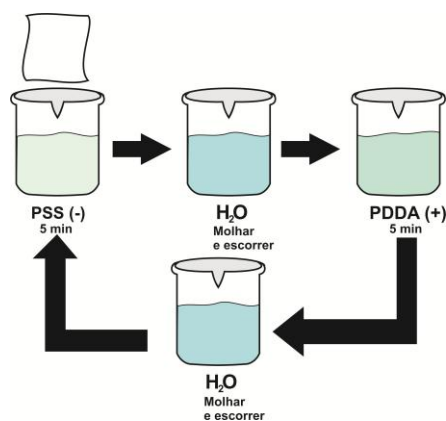


Figura 11 - Esquema processo de aplicação dos polieletrólitos, ciclo PSS-PDDA-PSS

3.4. Aplicação do corante fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF

Preparou-se uma solução do corante catiónico Astrazon Flavine 10 GFF ($0,5\text{g.L}^{-1}$). Cada uma das amostras de algodão, branqueado, branqueado e cationizado, branqueado e sujeito a ciclos PSS-PSS e branqueado cationizado sujeita a ciclos PSS-PDDA-PSS foram imersas na solução de corante por um período de 2 horas, à temperatura ambiente e sem agitação. No final as amostras foram secas à temperatura ambiente.

CORANTE CATIÔNICO FLUORESCENTE - ASTRAZON FLAVINE

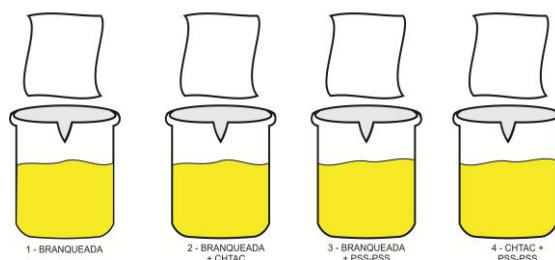


Figura 12 - Esquema tingimento com corante catiónico fluorescente

As amostras foram ainda sujeitas a lavagem em água corrente e ensaboadas com detergente, Kieralon OLB (1g.L^{-1}).

3.5. Aplicação do corante ácido fluorescente Telon Rodamina

O corante ácido foi aplicado nas amostras branqueadas e branqueadas cationizadas com ciclos de poli-electrólitos terminados em PDDA, uma vez que o corante assume carga negativa em solução.

Preparou-se uma solução de corante ($0,5\text{g.L}^{-1}$) e mergulharam-se as amostras nessa

solução durante de 2 horas, à temperatura ambiente e sem nenhuma agitação. No final as amostras foram secas à temperatura ambiente.

As amostras secas foram depois lavadas em água corrente e ensaboadas com detergente Kieralon OLB ($1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e novamente secas ao ar.

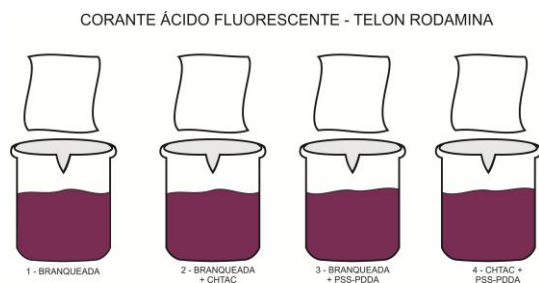


Figura 13 - Esquema tingimento com corante ácido fluorescente

3.6. Tratamento posteriores

Nas amostras tingidas foi testada a influência da aplicação de um amaciador, à base de silicone o Rucofin HHS, um fixador catônico o Matexil FC-PN e uma resina de baixo teor de formaldeído, Rucon Fan.

Para isso preparou-se uma solução de Rucofin HHS. Pesou-se 40g do produto e pipetado 1ml de ácido acético 60% para uma solução de 1000ml com água destilada. Na impregnação foram utilizados 250ml da solução preparada, a uma T.E. de 70%. As amostras foram fixadas na râmola durante 2 min a 170°C .

Após a aplicação do amaciador foi aplicada uma solução com a resina Rucon Fan ($50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e Cloreto de Magnésio ($10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). As amostras foram impregnadas com uma T.E. 76% e fixadas 4 min a 120°C e 1 min a 175°C . Depois da termofixação, as amostras foram molhadas de novo e colocadas para secar novamente na râmola a 120°C durante 4 min.

Na solução de Matexil FC-PN, preparou-se pesando 20g do produto para uma solução de 1000ml com água destilada. A impregnação foi feita com 250ml da solução preparada, usando uma T.E. de 70%. No final as amostras foram colocadas para secar à temperatura ambiente.

3.7. Avaliação do desempenho dos materiais

As amostras após finalizada a deposição das multicamadas, incluindo as que diziam respeito aos corantes, foram submetidas a testes de controlo da qualidade. Testou-se a solidez à

lavagem, de acordo com a Norma EN ISO 105 C06 A1S, a solidez à água de acordo com a Norma EN ISO 105 E01e a solidez à fricção a seco e a húmido, de acordo com a Norma EN ISO 105 X12. A fluorescência foi avaliada por observação das amostras quando expostas à luz UV, numa camara de luz.

Para os testes de solidez a lavagem usou-se um testemunho de algodão e um de lã conforme a norma EN ISO 105 C06 A1S havendo alguns desvios a norma (4g.L⁻¹ ECE detergente e água) utilizou-se 150ml de solução em cada recipiente, colocou a amostra já preparada com os testemunhos durante 30 min a uma temperatura de 40°C.

Para os testes de solidez a fricção a seco e húmido foi utilizado testemunho 100% algodão conforme norma EN ISO 105 X12, após os ensaios feitos foi avaliado o grau de manchamento através da escala de cinzentos EN ISO 105 E03. Para o teste de solidez a água utilizou um testemunho de algodão e um de lã, os resultados foram avaliados através da escala de cinzentos.

4. Apresentação e discussão dos resultados

4.1. Aplicação de corante fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF

As amostras com aplicação de 1 ciclo de poli-electrólitos PSS-PSS com o corante fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF obtiveram uma cor intensa e uniforme. No entanto a solidez à lavagem apresentada era de grau 1, sendo o corante removido completamente nas amostras. A remoção era completa nas amostras branqueada e cationizada, sem aplicação de poli-electrólitos (figura 14).



Figura 14 - Amostras tingidas com corante fluorescente catiónico Astrazon Flavine 10 GFF e amostras lavadas à luz diurna

Os resultados obtidos com amostras tratadas com ciclos múltiplos (1 a 5), sempre terminados em PSS, permitiram observar que o aumento do número de camadas não melhorava a fixação do corante (figura 15).

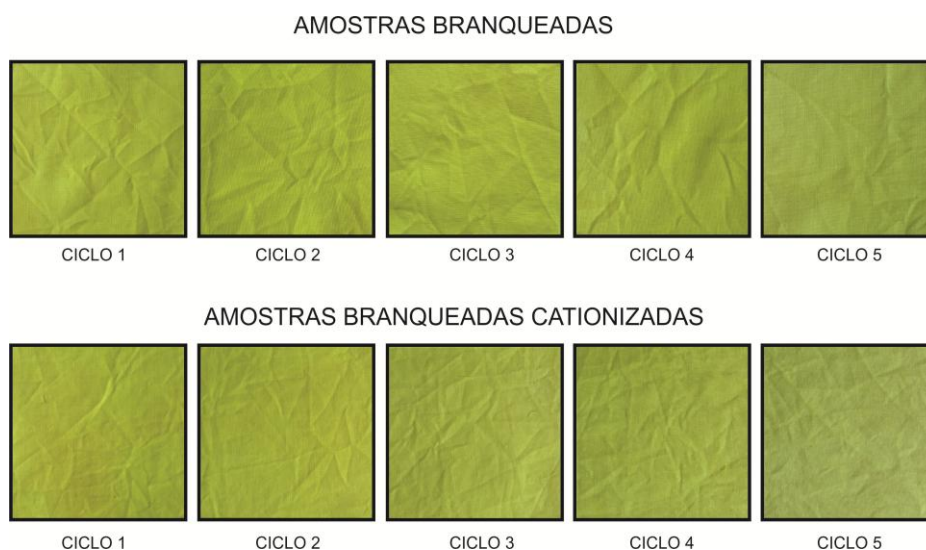


Figura 15 - Amostras branqueadas e branqueadas cationizadas tingidas com corante catiónico Astrazon Flavine 10 GFF, processo de ciclos

Assumindo que os melhores resultados se obtinham com amostras preparadas com 2 ciclos de poli-electrólitos, fixou-se esta condição de ensaio e estudou-se a influência do tempo de contacto da solução de corante com a amostra. Prepararam-se amostras com 5 minutos, 30 minutos, 60 minutos e 120 minutos.

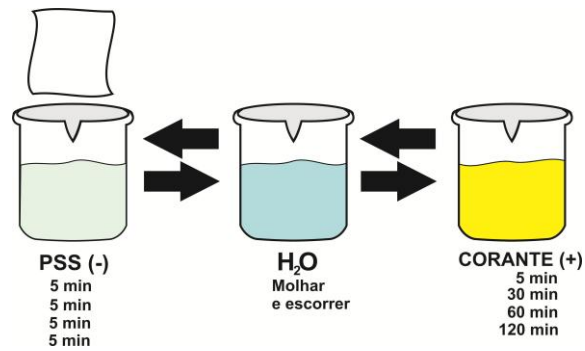


Figura 16 - Esquema tingimento com corante catiónico Astrazon Flavine 10 GFF em ciclos

Os resultados obtidos e apresentados na figura 17 permitiu constatar que o tempo de permanência na solução de corante não influenciava o resultado final.

AMOSTRAS BRANQUEADAS

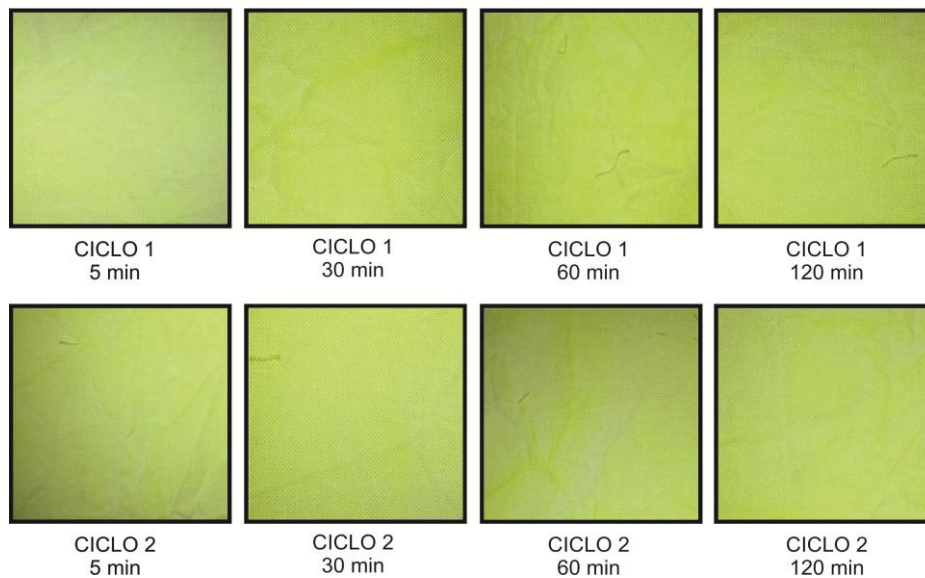


Figura 17 - Tingimento com corante catiónico fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, ciclo 1 e 2 - 5 min, 30 min, 60 min e 120 min, amostras branqueadas

Além disso a cationização não pareceu ter um contributo positivo no resultado obtido (figura 18).

AMOSTRAS BRANQUEADAS CATIONIZADAS

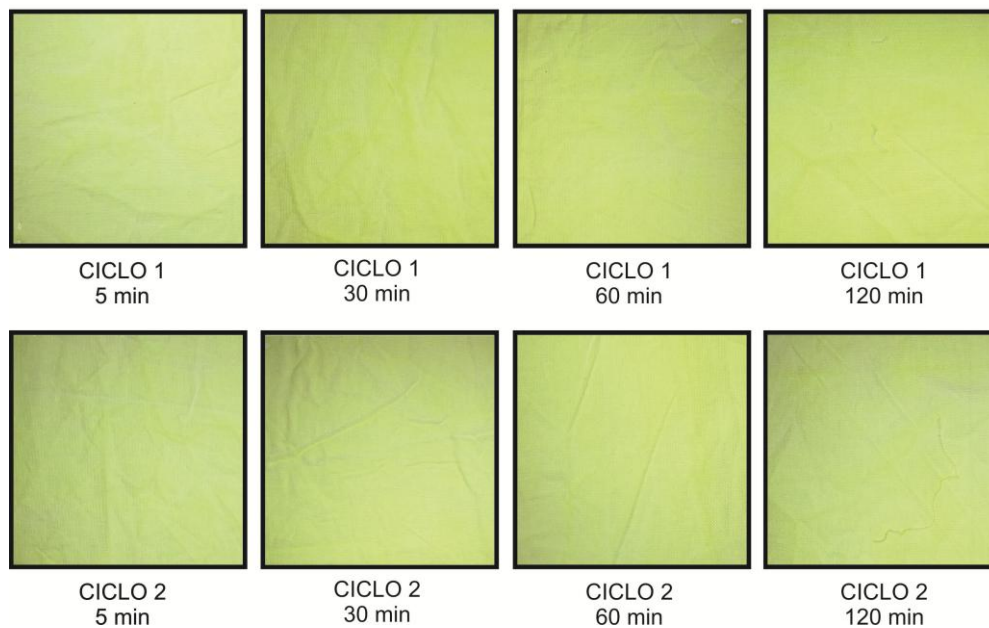


Figura 18 - Tingimento com corante catiónico fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, ciclo 1 e 2 - 5 min, 30 min, 60 min e 120 min, amostras branqueadas cationizadas

Ensaiou-se então o aumento da concentração de poli-electrólito (0.34g em 100ml de água destilada). Todo o processo foi feito em temperatura ambiente. A intensidade da cor obtida melhorou consideravelmente, como se pode observar na figura 20.

Após efectuar a aplicação com o corante catiónico fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF em amostras de pequena escala e obter resultados satisfatórios em relação à intensidade de cor no material e à fluorescência, comprovada em uma camara UV, consideram-se as questões relativas a solidez à lavagem.

Prepararam-se amostras de maior dimensão (20cm x 30 cm), nas melhores condições de aplicação. Impregnaram-se de seguida algumas amostras com uma solução de amaciador de silicone, Rucofin HHS, indicado para todos os tipos de fibras especialmente fibras celulósicas ou microfibras sintéticas, que melhora o transporte de humidade, pode ser aplicada sobreposta e em cima de materiais tingidos e altamente resistente ao amarelecimento.

Por comparação, aplicou-se também um fixador catiónico, Matexil FC-PN, conforme descrito na parte experimental.

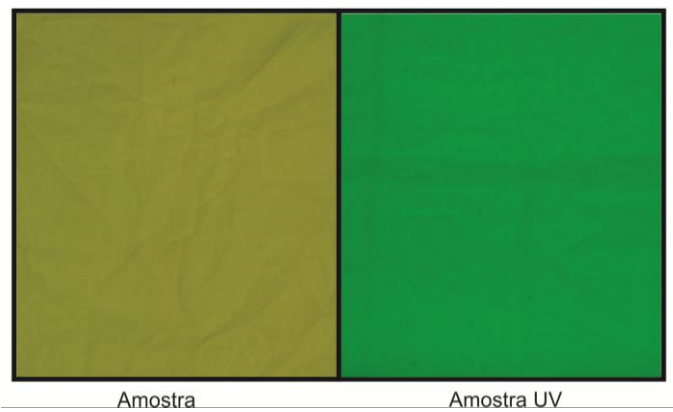


Figura 19 - Amostras Branqueadas tingidas com Corante Catiônico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, sem resina ou fixador

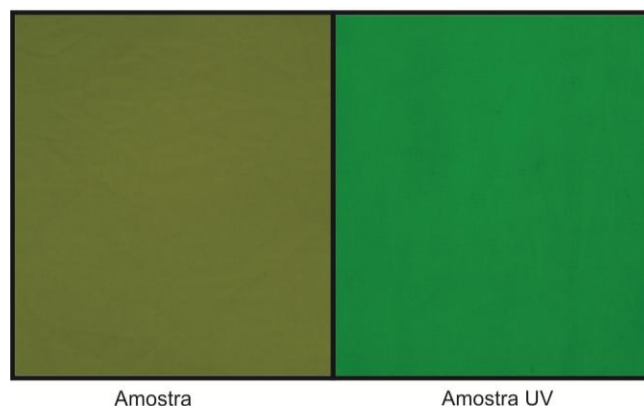


Figura 20 - Amostras Branqueadas tingidas com Corante Catiônico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, com fixador Matexil FC-PN

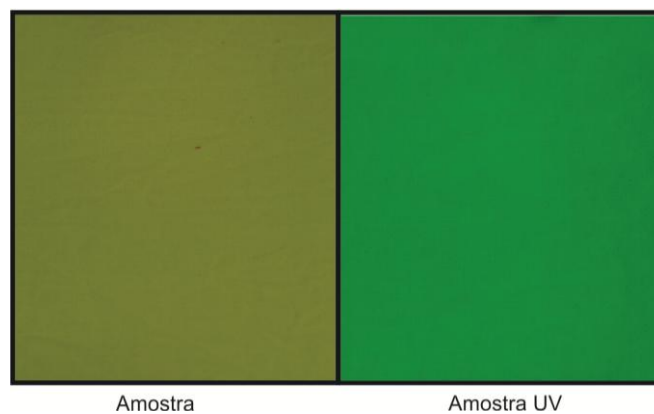


Figura 21 - Amostras Branqueadas tingidas com Corante Catiônico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, com amaciador Rucofin HHS + resina Rucon Fan

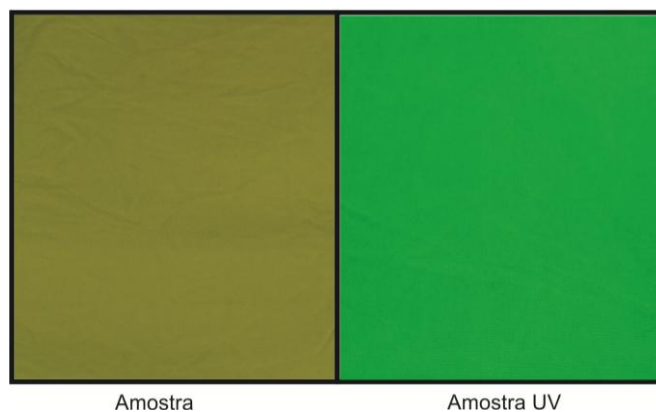


Figura 22 - Amostras Branqueadas Cationizadas tingidas com Corante Catiónico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, sem resina ou fixador

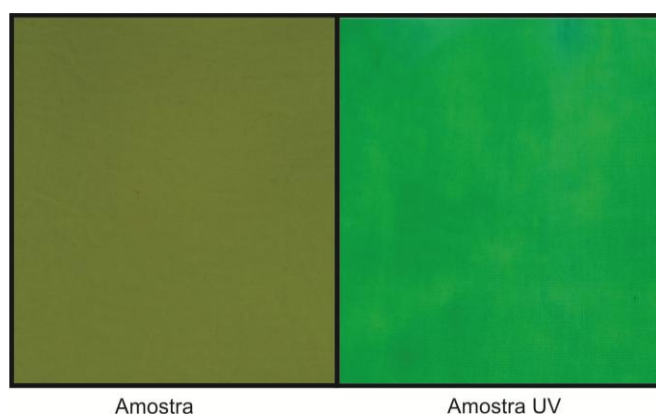


Figura 23 - Amostras Branqueadas Cationizadas tingidas com Corante Catiónico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, com amaciador Rucofin HHS + resina Rucon Fan

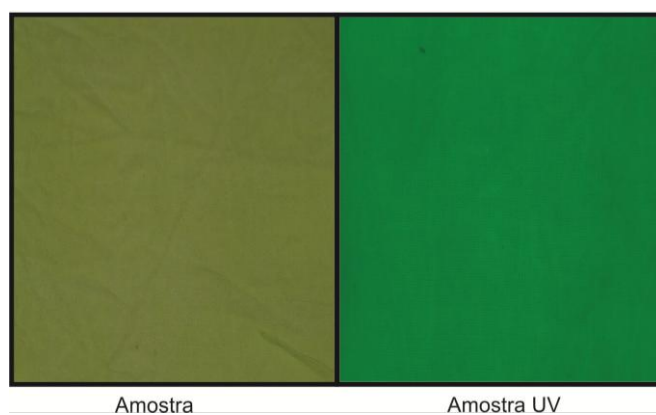


Figura 24 - Amostras Branqueadas Cationizadas tingidas com Corante Catiónico Fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF, com fixador Matexil FC-PN

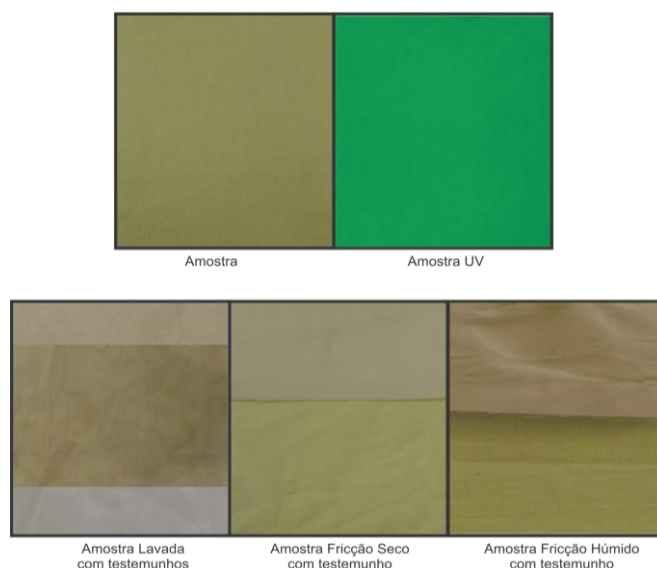


Figura 25 - Amostra branqueada tingida com corante catiónico fluorescente e amostras após testes de solidez

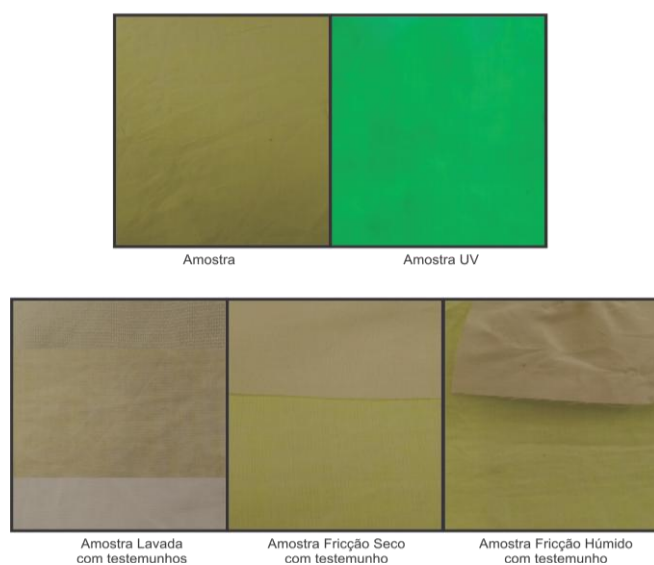


Figura 26 - Amostra branqueada cationizada tingida com corante catiónico fluorescente e amostras após testes de solidez

No entanto, nenhum destes tratamentos posteriores resultou num aumento de solidez à lavagem e à fricção significativo (tabela 1).

Tabela 1 - Resultados testes de solidez corante catiónico fluorescente Astrazon Flavine 10 GFF – Amostras branqueadas cationizadas

Ensaio	Alteração de Cor	Manchamento
Solidez a lavagem	1	1
Solidez a água	2	1
Solidez a fricção a seco	4	4
Solidez a fricção a húmido	1	1

4.2. Aplicação de corante fluorescente Telon Rodamina

O resultado obtido com o corante fluorescente ácido mostrou que o processo teve desempenho ligeiramente diferente com o obtido com o Astrazon Flavine 10 GFF. Durante o ensaboamento ficou corante no banho e a amostra branqueada ficou quase sem corante na fibra, enquanto na branqueada e cationizada se nota um rosa muito claro, nas amostras branqueada com ciclo poli-electrólito PSS-PDDA e cationizada com ciclo poli-eletrólito PSS-PDDA, a cor permaneceu no material mesmo após o ensaboamento. No entanto a solidez à lavagem continua a ser muito fraca (figura 27).



Figura 27 - Amostras tingidas com corante fluorescente ácido Telon Rodamina e amostras lavadas

Há semelhança do que havia sido feito para o corante Astrazon Flavin 10 FGG, também neste processo se estudou a influência na fixação do corante do número de ciclos de aplicação de poli-electrólitos.

Conforme o número de ciclos ia aumentando, as amostras foram ficando menos coradas. Aparentemente o poli-electrólito e o corante já não se ligavam mais à fibra mas apenas entre si e as camadas formadas não resistiam em solução aquosa.

No caso das amostras cationizadas ocorreu o que se previa, e usando o poli-electrólito PDDA que tem carga também positiva, não houve um somatório de cargas à superfície mas

repelência da camada de poli-eletrólito, obtendo-se tons menos intensos no material que com as amostras apenas branqueadas.

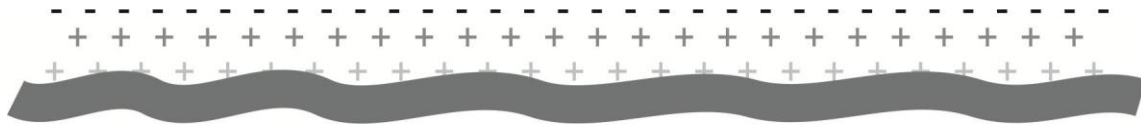


Figura 28 - Esquema de aplicação de poli-eletrólito e corante fluorescente ácido em multicamadas em amostra de algodão branqueado cationizado



Figura 29 - Amostras branqueadas e branqueadas cationizadas tingidas com corante ácido Telon Rodamina, processo de ciclos

Testaram-se diferentes tempos de permanência na solução: 5 minutos, 30 minutos, 60 minutos e 120 minutos. E duplicou-se a concentração de poli-eletrólito aplicada.

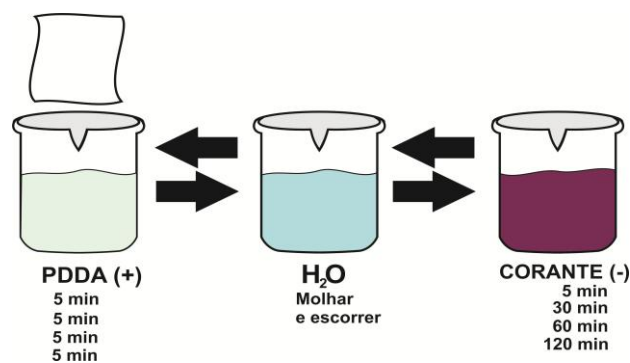


Figura 30 - Esquema tingimento com corante ácido Telon Rodamina em ciclos



Figura 31 - Tingimento com corante ácido fluorescente Telon Rodamina ciclo 1 e 2 - 5 min, 30 min, 60 min e 120 min, amostras branqueadas

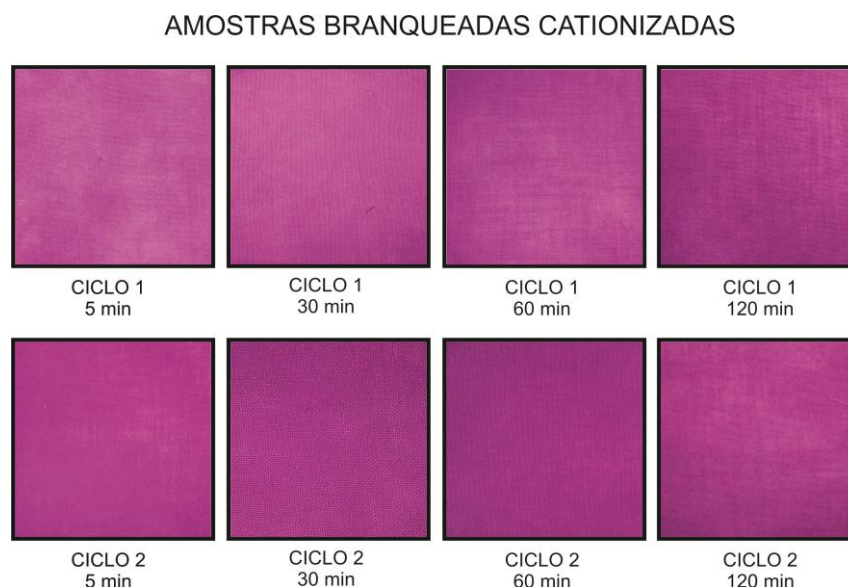


Figura 32 - Tingimento com corante ácido fluorescente Telon Rodamina ciclo 1 e 2 - 5 min, 30 min, 60 min e 120 min, amostras branqueadas cationizadas

Os melhores resultados, em termos de intensidade de cor observavam-se com 2 ciclos (figura 31 e 32).

As melhores condições de ensaio foram usadas para preparar as amostras a serem sujeitas a tratamento posterior com fixador catiónico, amaciador de silicone e resina de baixo teor de formaldeído, em condições semelhantes às ensaiadas e descritas para o corante Astrazon Flavine 10 GFF.

Os resultados obtidos em termos de intensidade de cor foram interessantes, no entanto

a solidez à lavagem, fricção e água permaneceu insatisfatória com qualquer dos pós-tratamentos efectuados. No entanto o amaciador e o fixador tiveram um efeito uniformizador no tingimento (figura 33 e 34).

A resina, ao contrário do esperado não permitiu fixar as camadas de corante à superfície da fibra.

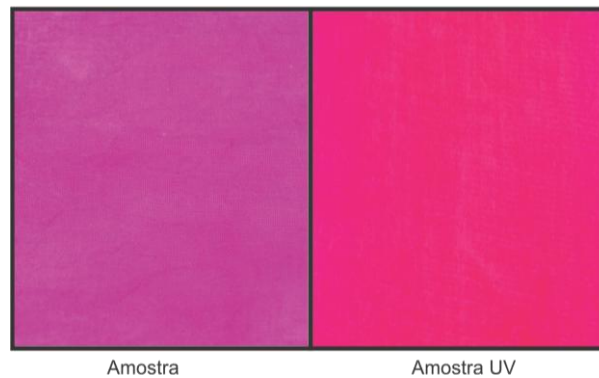


Figura 33 - Amostra tingida com corante Acido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 60 min, sem resina ou fixador

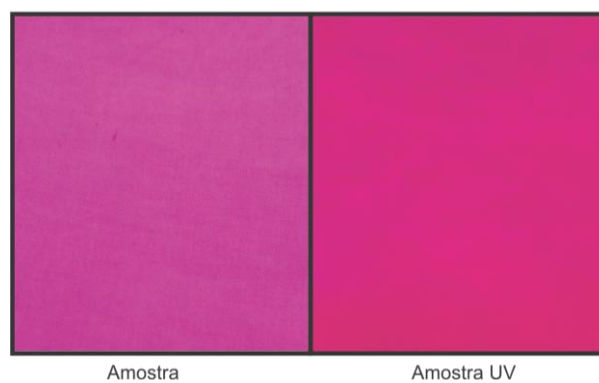


Figura 34 - Amostra tingida com corante Acido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 60 min, com fixador Matexil FC-PN

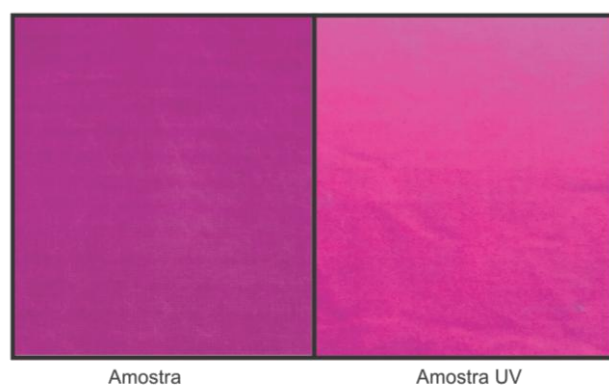


Figura 35 - Amostra tingida com corante Acido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 60 min, com amaciador Rucofin HHS e resina Rucon Fan



Figura 36 - Amostra tingida com corante Acido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 120 min, sem resina ou fixador

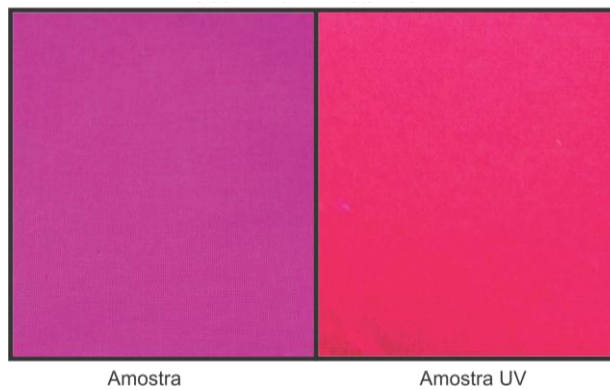


Figura 37 - Amostra tingida com corante Acido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 120 min, com fixador Matexil FC-PN

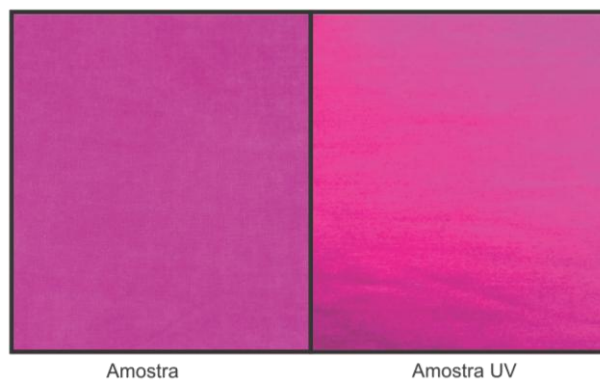


Figura 38 - Amostra tingida com corante Acido Fluorescente Telon Rodamina ciclo 2 - 120 min, com amaciador Rucofin HHS e resina

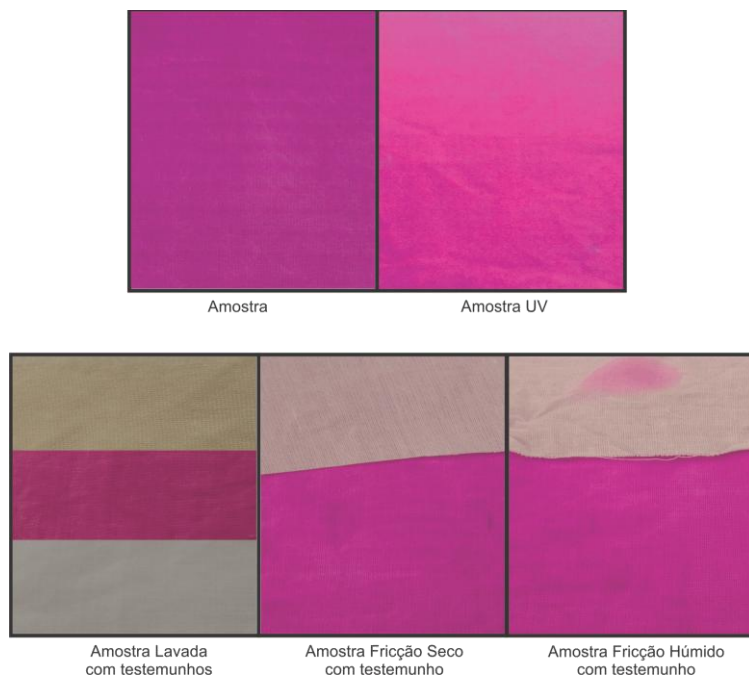


Figura 39 - Amostra ciclo 2 - 60 min tingida com corante ácido fluorescente e amostras após testes de solidez

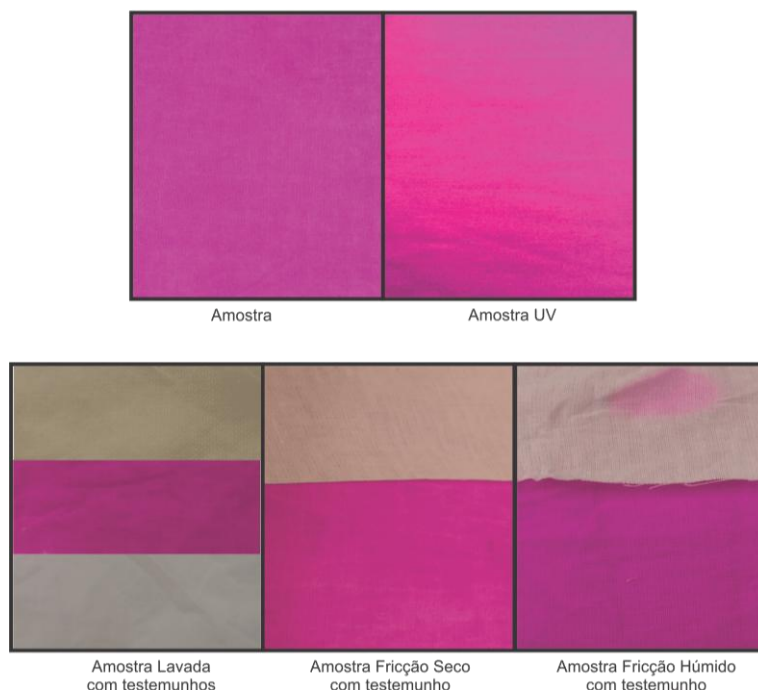


Figura 40 - Amostra ciclo 2 - 120 min tingida com corante ácido fluorescente e amostras após testes de solidez

Tabela 2 - Resultados testes de solidez corante ácido fluorescente Telon Rodamina – Amostras ciclo 2 60 min e 120 min

Ensaio	Alteração	Transferência
Solidez a lavagem	1	1
Solidez a água	3	2
Solidez a fricção a seco	4	2
Solidez a fricção a húmido	1	1

5. Conclusões e Perspectivas Futuras

O trabalho desenvolvido permitiu estudar os corantes fluorescentes usados normalmente nas fibras sintéticas, na aplicação de um tecido 100% algodão utilizando poli-electrólitos em multicamadas, obtendo fluorescência e boa intensidade de cor.

O método de aplicação é simples e ecologicamente interessante comparados aos processos de tingimento tradicionais que utilizam produtos auxiliares, existe também a questão económica, já que todo o processo foi feito em temperatura ambiente, não foi utilizado nenhuma máquina, economizando energia, entre outros factores. No entanto o trabalho aqui apresentado é apenas exploratório. Os resultados destes ensaios preliminares terão de ser validados e novas estratégias exploradas, no sentido de melhorar os materiais fluorescentes nos níveis de solidez à lavagem, à fricção e à água. Para poder comparar o tingimento, será interessante em trabalhos futuros fazer a comparação do corante fluorescente aplicado no tecido de algodão e os mesmos corantes na aplicação de amostras de tecido em fibra sintética.

Bibliografia

- ABIQUIM, s.d. <http://abiquim.org.br>. [Online]
Available at: http://abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp
[Acedido em 25 Julho 2014].
- Ball, V., 2012. Organic and Inorganic Dyes in Polyelectrolyte Multilayer Films. *materials*, 10 December. pp. 2681-2704.
- Broadbent, 2001. *Basic Principales of Textile Coloration*, s.l.: s.n.
- ciclodiferente.blogspot.com, 2014.
<http://www.ciclodiferente.com/2014/04/fosforescencia-e-fluorescencia.html>. [Online]
Available at: <http://www.ciclodiferente.com/>
[Acedido em 01 10 2014].
- Daltin, A., 1995. A Química do Processamento Textil. *Química Nova*, 19 Outubro, Issue 19, pp. 320-330.
- Geraldine Mijares, et al., 2010. Polyelectrolyte Multilayer-Treated Electrodes for Real-Time Electronic Sensing of Cell Proliferation. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 115(2), pp. 61-73.
- Hoffmann, J., s.d. *CHEMICAL ENGINEERING AND CHEMICAL PROCESS TECHNOLOGY – Vol. V - Pigments and Dyestuffs*. s.l.:s.n.
- IARC, s.d. *GENERAL INTRODUCTION TO THE CHEMISTRY OF DYES*. [Online]
Available at: <http://monographs.iarc.fr/>
[Acedido em 25 09 2014].
- Jenkinsuk, et al., 1996. Glossary of Basics Terms In Polymer (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(12), pp. 2287-2311.
- Klitzing, R. & Möhwald, H., 1995 . *Perfil de Concentração de prótons dos Filmes ultrafinos de polieletrólito*. *Langmuir*. s.l.:s.n.
- Ladchumananandasivam, R., 2008. *Processos Químicos Texteis*, Natal: s.n.
- Lee, et al., 2001. Layer-By-Layer Assembly Of Zeolite Crystals On Glass With Polyelectrolytes As Ionic Inkers. *Journal of the American Chemical Society*, 40(123).
- Netto, V. S., 2007. http://busca.unisul.br/pdf/91650_Viviane.pdf. [Online]
Available at: <http://busca.unisul.br/>
[Acedido em 01 Outubro 2014].

- Ogawa, et al., 1986. *Soc. Dyers Colour*. s.l.:s.n.
- Olofsson, L. B., 2009. *Chem. Soc.*, pp. 577-593.
- Pierre, et al., s.d. http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_reacoes_fotoquimicas.pdf.
[Online]
Available at: <http://web.ccead.puc-rio.br/>
[Acedido em 01 10 2014].
- Rodrigues, M., 2013. <http://prezi.com/p-0wk5cbcfes/teoria-das-cores/>. [Online]
Available at: <http://prezi.com>
[Acedido em 12 09 2014].
- Sewekow, U., 1996. *Chem Texto cores*, s.l.: s.n.
- SIGMA-ALDRICH, 2011. *sigma-aldrich.com*. [Online]
Available at:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/243051?lang=pt®ion=PT>
[Acedido em 03 09 2014].
- SIGMA-ALDRICH, 2013. *sigma-aldrich.com*. [Online]
Available at:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/348287?lang=pt®ion=PT>
[Acedido em 03 09 2014].
- SIGMA-ALDRICH, 2014. *sigma-aldrich.com*. [Online]
Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>
[Acedido em 26 Agosto 2014].
- Silva, et al., 2011. Estudo das Fases Fenológicas do Algodão. Dezembro, pp. 1-10.
- Stephan Dubas, et al., 2005. Assembly of Polyelectrolyte Multilayers on Nylon Fibers. 13 November, pp. 3287-3290.
- Szuster, et al., 2004. Fluorescent Dyes Destined for Dyeing High-Visibility Polyester Textile Products. *Institute of Dyes and Organic Products*, Volume 12.
- Salem, V., 2010. *Tingimento Textil: Fibras, conceitos e tecnologias*. 1ª ed. São Paulo: Edhard Blucher.
- Zaghini, et al., 2010. <http://www.bc.furb.br>. [Online]
Available at: http://www.bc.furb.br/docs/re/2011/345928_1_1.pdf
[Acedido em 21 Julho 2014].

- Zanoni, et al., 2000. Corantes Têxteis. In: s.l.:Química Nova, pp. 71-72.
- Zhang, P., 2009. Studies on Relation Between Intrinsic Viscosity of Polyelectrolytes in Solutions Used for Layer-by-layer and their Corresponding Adsorption Amounts in the Resultant Multilayer Membranes. *Chinese Journal of Polymer Science*, Volume 27, pp. 297-306.
- Zhu, et al., 2004. *ACH Appl Surf Ficção*.