



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Rogério António Mendes Gonçalves

**Otimização do tingimento
de fibras de algodão com corantes
reativos bifuncionais**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação do

Professor Doutor Jorge Santos

Outubro de 2017

Agradecimentos

A materialização da dissertação é um marco de grande importância na minha vida, onde só foi possível concretizar com o apoio de algumas pessoas. Neste sentido, quero enaltecer toda a ajuda e suporte a todos os que me auxiliaram neste longo e árduo percurso com um sentido muito obrigado.

Quero deixar um forte e especial agradecimento ao meu orientador Professor Doutor Jorge Gomes Santos por toda a ajuda, constante incentivo, disponibilidade e orientação que sempre demonstrou na elaboração da presente dissertação.

À Anabela, técnica do laboratório, por toda a disponibilidade que sempre demonstrou, um muito obrigado.

A minha família, deixo aqui a meu imensurável agradecimento por todo o suporte, força e presença incondicional em todos aqueles momentos mais difíceis da minha vida, sendo os responsáveis por nunca desistir dos meus objetivos e ultrapassar esta fase.

A todos os meus amigos, agradeço por todo o apoio, ajuda, incentivo, dedicação, palavras e companheirismo um muito obrigado.

A todos os professores, colegas e amigos que convivi ao longo destes últimos cinco anos na Universidade do Minho um agradecimento por toda a experiência de vida transmitida, pela participação no cumprimento dos objetivos e por todos os conhecimentos adquiridos.

Resumo

Os crescentes níveis de competitividade a que as empresas em geral e as do setor têxtil em particular, têm vindo a ser expostas, obriga-as a reduzir os seus custos de processamento, de forma a tornarem-se mais competitivas num mercado cada vez mais globalizado. No caso das empresas têxteis do subsector dos acabamentos, esse objetivo passa essencialmente pela redução do número de não conformidades e pela redução dos custos energéticos, de mão-de-obra e de matéria-prima. Sabe-se que o número de não conformidade se encontra intimamente associado às condições em que se desenvolve o processo de tingimento e que a sua duração tem profundas implicações ao nível dos custos energéticos e de mão-de-obra, bem como ao nível de produtividade da empresa. Assim sendo, optou-se por proceder à avaliação crítica de um processo de tingimento atualmente utilizado por uma empresa deste setor, identificando áreas de possível atuação que permitissem, tornar os processos simultaneamente mais seguros e mais curtos, reduzindo dessa forma, os custos energéticos e de mão-de-obra e aumentando a produtividade da empresa.

Para tal, selecionou-se uma das tricromias de corantes reativos mais utilizadas no tingimento de fibras de algodão e procedeu-se à avaliação da cinética de tingimento destes corantes, quando aplicados de acordo com o processo atualmente utilizado. Para este objetivo recorreu-se à utilização do SIMCOR (Sistema Integrado de Monitorização da Cor), através do qual se procedeu à avaliação das curvas de esgotamento dos corantes selecionados quando aplicados isoladamente ou em mistura (tricromia). Com base nos resultados obtidos, foi possível identificar comportamentos tintoriais indesejáveis em algumas das etapas do processo de tingimento e a partir de aí delinear soluções capazes de corrigi-las.

Tendo em vista a correção das anomalias detetadas, foram introduzidas várias alterações no processo tendo como objetivo a redução da velocidade de tingimento em algumas das etapas e do tempo total de processamento. Após vários reajustamentos, foi possível obter um novo processo de tingimento otimizado, capaz de proporcionar curvas de esgotamento mais adequadas à prossecução dos objetivos pretendidos, nomeadamente no que se refere à ausência de velocidades de tingimento demasiado elevadas, contribuindo para uma maior segurança do processo e, conseqüentemente, para uma menor probabilidade de ocorrência de manchamentos. Além disso, este novo processo desenvolvido apresenta uma duração substancialmente inferior ao original, com as inerentes vantagens ao nível da redução dos custos globais de processamento e do aumento da produtividade.

Abstract

The increasing levels of competitiveness in all companies and those in the textile sector in particular have been exposed require them to reduce their processing costs in order to become more competitive in an increasingly globalized market

In the case of textile companies in the finishing subsector, this objective essentially consists of reducing the number of non-conformities and reducing energy, labor and raw material costs.

It is known that the number of non-compliance is closely associated with the conditions under which the dyeing process takes place and that its duration has profound implications for energy and labor costs as well as productivity from the company.

Therefore, it was decided to proceed with the critical evaluation of a dyeing process currently used by a company of this sector, identifying areas of possible action that would allow, simultaneously making the processes safer and shorter, thus reducing energy costs and increase the productivity of the company.

For this, one of the reactive dye trichromias most used in the dyeing of cotton fibers was selected and the dye kinetics of these dyes were evaluated, when applied according to the process currently used.

For this purpose, the use of SIMCOR (Integrated Color Monitoring System) was used to evaluate the exhaustion curves of the selected dyes when applied alone or mixed (trichromia). Based on the results obtained, it was possible to identify undesirable dyeing behaviors in some of the stages of the dyeing process and from there delineate solutions capable of correcting them.

In order to correct the detected anomalies, several changes were introduced in the process for the purpose of reduce the dyeing speed in some of the steps and the total processing time. After several readjustments, it was possible to obtain a new optimized dyeing process, capable of providing more adequate curves of exhaustion to achieve the desired objectives, namely in the absence of too high dye speeds, contributing to a higher process safety and, consequently, for a lower probability of occurrence of spotting. In addition, this new process has a substantially shorter duration than the original, with the inherent advantages in reducing overall processing costs and increasing productivity.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii
Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas	ix
Índice de Tabelas	viii
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e Motivação	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Estrutura da Dissertação	2
2. Estado da Arte.....	4
2.1. Algodão e as suas Propriedades	4
2.2. Tingimento das Fibras Têxteis.....	5
2.2.1. Química-Física do Tingimento.....	6
2.2.1.1. Substantividade.....	6
2.2.1.2. Afinidade	7
2.2.1.3. Rendimento da Reação	7
2.2.1.4. Interações com a Água.....	7
2.2.2. Processos de Tingimento	8
2.2.2.1. Processos de Tingimento por Esgotamento.....	8
2.2.2.2. Processos de Tingimento por Impregnação.....	9
2.2.2.3. Rendimento do Processo de Tingimento	9
2.3. Tingimento das Fibras de Algodão	10
2.3.1. Corantes Utilizados no Tingimento do Algodão.....	11
2.3.1.1. Corantes Diretos	12

2.3.1.2.	Corantes de Cuba	12
2.3.1.3.	Corantes Sulfuros:	13
2.3.1.4.	Corantes Reativos	13
2.3.1.5.	Corantes Reativos Bifuncionais.....	19
2.3.2.	Tingimento das Fibras de Algodão com Corantes Reativos	21
2.3.2.1.	Cinética do Processo de Tingimento	22
2.3.2.2.	Variáveis que mais Condicionam a Cinética do Processo de Tingimento....	23
2.4.	Otimização do Processo de Tingimento com Corantes Reativos	24
2.4.1.	Monitorização e Controlo do Processo de Tingimento.....	26
3.	Desenvolvimento Experimental	28
3.1.	Materiais Utilizados	28
3.2.	Métodos.....	28
4.	Apresentação e Discussão dos Resultados	32
4.1.	Análise da Estabilidade Espectral dos Corantes	32
4.1.1.	Corante Levafix® Amarelo CA	32
4.1.2.	Corante Levafix® Azul CA	34
4.1.3.	Corante Levafix® Vermelho CA	36
4.2.	Análise da Estabilidade Espectral dos Corantes Após Diluição com Solução Tampão	39
4.2.1.	Corante Levafix® Amarelo CA	40
4.2.2.	Corante Vermelho Levafix CA.....	42
4.2.3.	Corante Levafix® Azul CA	44
4.3.	Avaliação da Cinética de Tingimento dos Corantes Aplicados Isoladamente	45
4.3.1.	Avaliação da Cinética do Processo Industrial.....	45
4.4.	Otimização do Processo de Tingimento.....	48
4.4.1.	Avaliação Crítica da Cinética de Tingimento dos Corantes Aplicado em Tricromia..	52
4.5.	Identificação do Término do Processo de Tingimento	53

4.5.1. Avaliação dos Espectros de Refletância das Amostras Tingidas	53
4.5.2. Resultados à Solidez dos Tintos à Fricção a Seco e a Húmido	54
4.5.3. Resultados do Teste de Solidez dos Tintos à Lavagem Domestica e Industrial	55
4.5.4. Resultados da Observação Microscópica	55
5. Conclusão e Perspetivas Futuras	57
5.1. Conclusão	57
5.2. Perspetivas Futuras	58
Bibliografia	59
Anexos	61
Anexo 1: Processo de Desenvolvimento das Adições Controladas 1	61
Anexo 2: Curvas de Esgotamento dos Corantes 1	62
Anexo 3: Processo de Desenvolvimento das Adições Controladas 2	63
Anexo 4: Curvas de Esgotamento dos Corantes 2	64
Anexo 5: Processo de Desenvolvimento das Adições Controladas 3	65
Anexo 6: Curvas de Esgotamento dos Corantes 3	66

Índice de Figuras

Figura 1:Fórmula estrutural da celulose	4
Figura 2:Reação de substituição nucleofílica.....	17
Figura 3:Reação de adição nucleofílica.....	18
Figura 4:Representação do perfil SEF de um corante.....	23
Figura 5:Processo utilizado na análise da estabilidade espectral dos corantes	30
Figura 6:Estabilidade espectral do corante Levafix® amarelo CA na solução A.	33
Figura 7:Estabilidade espectral do corante Levafix® Amarelo CA na solução B.	34
Figura 8:Estabilidade espectral do corante Levafix® Azul CA na solução A.	35
Figura 9: Estabilidade espectral do corante Levafix® Azul CA na solução B.	36
Figura 10:Estabilidade espectral do corante Levafix® Vermelho CA na solução A.	37
Figura 11:Estabilidade espectral do corante Levafix® Vermelho CA na solução B.	39
Figura 12:Estabilidade espectral do corante Levafix® Amarelo CA na solução A.	40
Figura 13:Estabilidade espectral do corante Levafix® Amarelo CA na solução B.	41
Figura 14:Estabilidade espectral do corante Levafix® Vermelho CA na solução A.	42
Figura 15:Estabilidade espectral do corante Levafix® Vermelho CA na solução B.	43
Figura 16:Estabilidade espectral do corante Levafix® Azul CA na solução B.	44
Figura 17:Estabilidade espectral do corante Levafix® Azul CA na solução A.	44
Figura 18:Esquema do processo industrial.....	46
Figura 19:Curvas de esgotamento obtidas pelo processo industrial.....	47
Figura 20:Representação esquemática da simulação do processo industrial.	48
Figura 21:Curvas de esgotamento obtidas após correções introduzidas no processo de tingimento industrial	49
Figura 22:Representação esquemática do processo final otimizado.	50
Figura 23:Curvas de esgotamento dos corantes estudados individualmente no processo desenvolvido.....	51
Figura 24:Curva de esgotamento da tricromia do processo otimizado.	52
Figura 25:Espectros de refletância das amostras tingidas pelo processo otimizado.	54
Figura 26:Observação microscópica de fibras de algodão antes do tingimento.	56
Figura 27:Observação microscópica das fibras tingidas.	56

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição da solução de tingimento	46
Tabela 2: Composição da solução de tingimento para a tricromia.....	52
Tabela 3: Resultados do manchamento do testemunho.....	55

1. Introdução

O presente capítulo refere-se ao enquadramento do tema desta dissertação, expondo o cenário que originou o conteúdo em estudo. São também apresentados os objetivos do trabalho, bem como a estrutura utilizada no desenvolvimento da dissertação.

1.1. Enquadramento e Motivação

O setor dos acabamentos têxteis e em especial o subsetor do tingimento, debateu-se durante muitos anos com níveis de não conformidades bastante elevados. Em algumas empresas, a percentagem de tingimentos em que a cor obtida no final do processo de tingimento apresentava desvios significativos em relação à cor pretendida, necessitando por isso de reprocessamento, podia atingir valores na ordem de 60%. Se nos casos mais simples, esses desvios podem ser retificados através de procedimentos simples de correção de cor (remontas), nos casos mais graves, pode ser necessário proceder à remoção ou destruição dos corantes anteriormente aplicados, com realização posterior de um novo processo de tingimento.

Independentemente da gravidade dos desvios verificados, estas operações de correção da cor produzem forte impacto ao nível do tempo total de processamento e do aumento dos custos com matérias-primas (corantes, auxiliares e água) e energia. Além disso, os tempos de processamento acrescidos acabam também por conduzir a alguma degradação das fibras, reduzindo dessa forma a qualidade do produto final. Estudos realizados demonstram que a ocorrência deste tipo de problemas incrementa os custos totais de processamento em cerca de 24-36%, no caso de uma simples correção da cor e em 170-200% nos casos em que se torna necessário reprocessar o tingimento (J. Park, 2009).

Apesar da evolução registada a este nível ao longo dos últimos anos, é ainda hoje bastante vulgar encontrar empresas onde o nível médio de não conformidades se situa entre 30- 40%. As principais causas na origem deste problema são a elevada sensibilidade de alguns corantes a ligeiros desvios registados em algumas das variáveis do sistema tintorial, habitualmente alvo de controlo mais apertado (pH, temperatura e razão de banho); a desvios mais ou menos significativos de outras variáveis que não são alvo de um controlo tão rigoroso (condutividade, dureza da água, agitação, hidrofiliidade do material, etc.) e à utilização de processos de tingimento substancialmente diferentes a nível laboratorial e industrial. Associadas a estas razões, verifica-se ainda a ausência

de mecanismos de monitorização e controlo eficazes, que permitam detetar e corrigir atempadamente eventuais desvios da cor do substrato, atuando no decorrer do processo de tingimento e não apenas após a sua conclusão.

Perante este facto torna-se imperioso otimizar e/ou desenvolver novos processos de tingimento que permitam minorar os problemas identificados, através da introdução de alterações a diversos níveis, nomeadamente no que se refere aos gradientes de temperatura utilizados, à velocidade de circulação do banho e ao tipo e forma como são doseados os químicos e auxiliares utilizados no decorrer dos processos de tingimento.

1.2. Objetivos

O presente projeto foi desenvolvido em colaboração com uma empresa do setor, que se disponibilizou a fornecer informações acerca dos processos de tingimento que utiliza com mais frequência. Com base na informação recolhida, procedeu-se a uma avaliação cinética dos processos utilizados tendo em vista a otimização e desenvolvimento de novos processos de tingimento de tecidos de algodão, com corantes reativos bifuncionais, procurando torná-los mais sustentáveis e reduzir o número de não conformidades associadas à realização deste tipo de processos.

De modo a conseguir atingir o objetivo proposto, foi necessário desenvolver o seguinte conjunto de tarefas:

- Reproduzir à escala laboratorial o processo recolhido na indústria.
- Analisar o comportamento e influência de cada umas das variáveis de sistema na cinética tintorial.
- Otimizar/desenvolver um novo processo de tingimento, face ao inicialmente utilizado.
- Avaliar e comparar o desempenho do novo processo de tingimento.

No final do estudo espera-se que o processo de tingimento criado seja mais facilmente controlável, sustentável e permita a redução de custos associados ao processamento e não conformidades.

1.3. Estrutura da Dissertação

O presente trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos. Neste capítulo, são apresentados, o enquadramento e os objetivos do trabalho.

No capítulo 2 são apresentados os diversos conceitos teóricos relacionados com o trabalho desenvolvido, baseados na pesquisa bibliográfica efetuada, referenciando estudos relevantes para o desenvolvimento e compreensão da dissertação.

No capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do presente trabalho.

Ao longo do capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados, bem como a análise e discussão dos mesmos.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho realizado e alguns trabalhos futuros que poderão contribuir para comprovar ou melhorar os resultados obtidos.

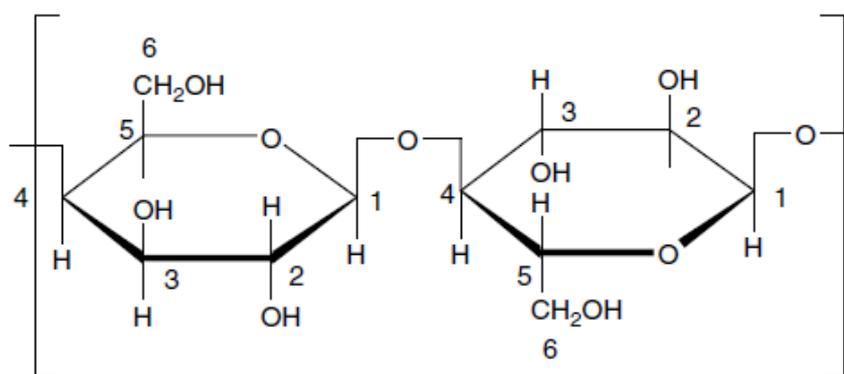
2. Estado da Arte

2.1. Algodão e as suas Propriedades

As fibras de algodão constituem o revestimento piloso das sementes do fruto do algodoeiro (GOSSYPIUM).

As fibras de algodão são compostas maioritariamente por celulose (86,8 %) localizada nas paredes primária e secundária e por alguns tipos de impurezas que estão localizadas na cutícula, parede primária e lúmen; como ceras (0,4-1,2%), gorduras (0,7-1,6%), pectinas (0,4-1,2%), e proteínas (1,0-1,9%). (Broadbent, 2001).

A celulose é uma substância complexa de fórmula $C_6H_{10}O_5$ cuja fórmula estrutural se encontra representada na figura 1.



(Clark, 2011)

Figura 1: Fórmula estrutural da celulose

Nas fibras de algodão, a celulose aparece em longas cadeias de moléculas unidas pelo grupo OH. Estas longas cadeias encontram-se dispostas paralelamente formando uma espiral. Esta disposição confere à fibra uma grande resistência à tração e estabilidade dimensional.

O grande número de grupos hidroxilo presentes nas fibras são responsáveis pela sua hidrofiliabilidade e condicionam as suas propriedades tintoriais.

Soluções alcalinas pouco concentradas provocam o inchamento das fibras, podendo, no entanto, ocorrer degradação significativa das mesmas, na presença de concentrações mais elevadas, a altas temperaturas, em especial na presença de oxigénio.

Esta fibra possui um alongamento à rotura de até 10% em condições secas e uma tenacidade média na ordem de 25-45 cN/Tex. Em condições húmidas, a fibra de algodão torna-se 10-20% mais resistente, devendo-se estas alterações às características micro e macroestruturais da fibra. Em condições de pressão normal, com 65% de humidade relativa e à temperatura de 20° C, a taxa de recuperação de humidade é em média de 8%. (Hickman, 1995).

O algodão apresenta regiões cristalinas e regiões amorfas, situando-se o grau de cristalinidade, medido por métodos de raios-X, entre 70 e 80%. (Clark, 2011).

2.2. Tingimento das Fibras Têxteis

O tingimento é uma operação destinada a colorir uniformemente os materiais têxteis (Araújo & Castro, 1984). Uma vez que o olho humano é um excelente detetor de pequenas diferenças de cor neste tipo de materiais, a distribuição da matéria corante nas fibras tem de ser o mais uniforme possível.

Existem diferentes formas de dar cor a um substrato têxtil:

- Tingimento direto, encontrando-se neste caso o corante em solução aquosa e em contacto direto com o material têxtil, sendo gradualmente absorvido pela fibra, fruto da sua substantividade intrínseca.
- Tingimento com um precursor solúvel do corante, que forma um pigmento insolúvel nas fibras no decurso de um tratamento posterior.
- Tingimento direto seguido de reação química do corante com grupos funcionais específicos presentes nas fibras.
- Adesão da matéria corante à superfície das fibras, usando um ligante apropriado. (Broadbent, 2001)

As propriedades de solidez dos materiais tingidos têm um impacto direto no dia-a-dia do consumidor. A cor deve, na generalidade das situações, permanecer inalterada durante o tempo de vida útil do artigo. Em alguns casos particulares, nomeadamente nos materiais destinados à produção de jeans, é admissível que a cor se altere de uma forma previsível e considerada satisfatória pelos consumidores.

Exigências relacionadas com a uniformidade e solidez dos tintos aos mais diversos agentes a que os materiais se encontram expostos durante a sua vida útil, são os fatores que mais influenciam

a escolha de corantes e respetivos processos de aplicação sobre as fibras têxteis, no momento em que procedemos ao seu tingimento (Perkins, 1996).

2.2.1. Química-Física do Tingimento

Existe um elevado número de classes de corantes com aplicação têxtil disponíveis no mercado. No entanto, a grande diversidade de fibras existente e as suas propriedades físico-químicas extremamente variáveis, tornam impossível encontrar um corante e um processo de tingimento que possam ser universalmente aplicados a todas elas (Burkinshaw, 2016).

Apesar disso, independentemente do sistema fibra/corante em questão, o tingimento, pode ser descrito como ocorrendo em 3 fases, nomeadamente:

- Difusão do corante na solução ou dispersão de tingimento, até à superfície da fibra;
- Adsorção das moléculas de corante na superfície da fibra;
- Difusão do corante da superfície para o interior da fibra.

No caso da aplicação de corantes reativos, podemos ainda encontrar uma quarta etapa, que consiste na reação química entre o corante e a fibra, com a formação de ligações covalentes.

O transporte do corante da superfície da fibra para o seu interior é o passo mais lento do processo de tingimento e, portanto, a etapa que mais condiciona a sua velocidade global (Clark, 2011).

2.2.1.1. Substantividade

A substantividade pode ser descrita como uma medida da extensão da atração entre o corante e a fibra, da qual resulta a adsorção do primeiro na superfície do segundo.

Quando a fibra é colocada na solução de tingimento, as moléculas de corante transferem-se da solução para a fibra, resultando numa diminuição da concentração de corante no banho, fruto da sua substantividade para o substrato. As moléculas de corante dissolvidas na solução aquosa podem mover-se através dos canais, poros ou capilares existentes nas regiões não cristalinas das fibras e serem posteriormente adsorvidas na sua superfície interna.

Existem dois tipos de fenómenos de adsorção, adsorção física e adsorção química. No caso da adsorção física, as forças de ligação envolvidas incluem forças de Van der Waals, electrostáticas de vários tipos, pontes de hidrogénio e interações hidrofóbicas. A adsorção química é caracterizada

pela formação de uma reação covalente entre o adsorvido e o adsorvente em localizações específicas da superfície (Burkinshaw, 2016).

Enquanto o transporte de corante se encontra essencialmente dependente de fatores mecânicos (capilaridade e difusão termo-induzida), a sua adsorção na superfície interna das fibras resulta do conjunto de interações físico-químicas que se podem estabelecer entre a fibra e o corante, as quais dependem essencialmente do tipo de grupos funcionais presentes em cada um deles e da respetiva estrutura molecular (Burkinshaw, 2016).

2.2.1.2. Afinidade

Do ponto de vista químico, a afinidade representa uma propriedade intrínseca da matéria, em virtude da qual um corpo apresenta tendência para interagir quimicamente com outro, podendo neste contexto ser definida como a diferença entre o potencial químico do corante na fibra e o seu correspondente potencial químico no banho de tingimento (Burkinshaw, 2016).

Assim, podemos afirmar que um corante apresenta afinidade para uma dada fibra se, no decorrer o tingimento, for atraído e absorvido por ela, dependendo a sua intensidade, do tipo e extensão das interações moleculares que se podem estabelecer entre o corante e a fibra.

2.2.1.3. Rendimento da Reação

O rendimento num processo de tingimento, depende do grau de fixação do corante nas fibras, podendo ser definido como a proporção de corante colocada na solução de tingimento que é absorvida pelo substrato e nele permanece retida após a sua conclusão e realização dos processos posteriores a ele associados, nomeadamente as lavagens finais. Estas consistem num tratamento em meio aquoso, com o objetivo de remover as moléculas de corante não fixadas, para que não afetem a solidez do tingimento durante o seu uso (Burkinshaw, 2016).

2.2.1.4. Interações com a Água

As interações entre a água e a fibra assumem um papel central na aplicação de várias classes de corantes. Fibras hidrofílicas como o algodão, atraem a água, a qual difunde pelas regiões amorfas das fibras, quebrando as pontes de hidrogénio intermoleculares e provocando o inchamento das fibras. Este fenómeno ocorre também no tingimento de fibras sintéticas como a poliamida. O

inchamento aumenta o tamanho das cavidades das regiões amorfas das fibras, facilitando desta forma a difusão do corante no seu interior. O inchamento das fibras é potenciado pelo aumento de temperatura, sendo esta uma das razões pelas quais quando esta aumenta, se regista um incremento na velocidade de tingimento (Perkins, 1996).

Fibras hidrofóbicas não incham muito na presença de água. A água apresenta neste caso um papel mais passivo no tingimento. Atua sobretudo como um meio no qual se dissolve o corante, de forma a que este se apresente na forma de partículas suficientemente pequenas para que possam penetrar facilmente na estrutura das fibras. Atua também como meio através do qual ocorre a transferência de calor para a fibra (Perkins, 1996).

2.2.2. Processos de Tingimento

Independentemente do tipo de fibra a tingir e do corante selecionado para o efeito, o objetivo do tingimento consiste em última análise na coloração uniforme da massa de fibras constituinte do material. A forma como o processo de aplicação dos corantes se desenvolve, depende de vários fatores, nomeadamente da forma em que se apresenta o material a tingir, do tipo de corantes a utilizar e do parque de máquinas disponível. Assim, podemos optar por processos de tingimento por esgotamento (descontínuos) ou por processos de tingimento por impregnação, podendo estes ser divididos em processos descontínuos ou semi-contínuos, em função da forma como se desenvolve a fase de fixação do corante nas fibras.

2.2.2.1. Processos de Tingimento por Esgotamento

No tingimento por esgotamento, o corante está completa ou parcialmente dissolvido no banho de tingimento, encontrando-se o substrato em contacto com a solução durante todo o processo. O transporte do corante para a superfície da fibra é potenciado pelo movimento do banho e/ou do substrato a ser tingido.

Neste tipo de processo são normalmente usadas soluções diluídas de corante, cujas razões de banho podem variar entre 1:5 e 1:20, sendo o corante inicialmente adsorvido pela superfície da fibra e difundindo posteriormente para o seu interior. A maior parte dos tingimentos por esgotamento envolve a aplicação de gradientes de temperatura, iniciando-se o processo a uma temperatura próxima da ambiente, a qual aumenta de seguida lentamente até à temperatura final de tingimento, dependendo esta do tipo de corante aplicado.

As receitas do tingimento por esgotamento incluem a utilização de alguns agentes auxiliares, em conjunto com o corante, os quais são introduzidos em primeiro lugar no banho de tingimento que contém o substrato, de forma a permitir a sua uniforme distribuição na solução de tingimento e no substrato. Os corantes são introduzidos posteriormente no banho e de novo este deve circular antes de iniciar a subida de temperatura, de forma a obter uma uniformização da sua distribuição no substrato.

2.2.2.2. Processos de Tingimento por Impregnação

O tingimento por impregnação pode ser executado através de processos contínuos ou semi-contínuos. No tingimento em processos contínuos, o corante encontra-se já fixado nas fibras no momento em que o tecido abandona a máquina. Evita-se dessa forma a necessidade de efetuar posteriormente uma fase de maturação, no decorrer da qual se processa a fixação do corante, situação que ocorre sempre nos processos semi-contínuos.

Independentemente do tipo de processo de tingimento por impregnação, o mesmo envolve sempre a realização de duas etapas. A primeira envolve a passagem do substrato no banho, sendo a quantidade de solução retida pelo substrato à saída dos rolos espremedores determinada pela pressão exercida pelos mesmos, em função da taxa de expressão pretendida (*pick-up*), sendo estas grandezas inversamente proporcionais.

Concluída a fase de impregnação, o material sofre na maioria das situações uma pré-secagem, encontrando-se nesta fase o corante depositado no substrato, mas não fixado. Assim, deve de seguida promover-se a fixação do corante nas fibras, encontrando-se as condições em que a mesma se realiza dependentes do sistema fibra/corante em questão.

2.2.2.3. Rendimento do Processo de Tingimento

Por razões de ordem económica e ambiental, o rendimento do processo de tingimento deve ser tão elevado quanto possível. Os corantes são caros, assumindo por isso um papel preponderante no custo total do processo de tingimento. Além disso, o corante que fica retido nas soluções de tingimento e nas águas de lavagem não pode ser reutilizado, sendo por isso considerado desperdício, fatores que no seu conjunto reduzem a eficácia económica do processo. Por outro lado, os corantes retidos nos efluentes têxteis são considerados materiais poluentes que devem

ser alvo de controlo, obrigando à realização de tratamentos posteriores, no sentido de minimizar o seu impacto ambiental. Estas são algumas das razões pelas quais se recorre muitas das vezes à utilização de produtos auxiliares que têm como objetivo controlar e/ou melhorar o rendimento tintorial do processo.

Nos processos de tingimento por esgotamento, o tempo de duração do processo é substancialmente maior que nos processos de tingimento por impregnação, uma vez que é necessário que o corante se transfira gradualmente do banho de tingimento para a fibra, até que se atinja o equilíbrio, momento a partir do qual as velocidades de adsorção e dessorção são iguais. O tempo necessário para que se atinja o equilíbrio, depende de múltiplos fatores, tais como a temperatura, tipo de corante, tipo de fibra e tipo de auxiliares utilizados no tingimento.

O rendimento obtido no momento em que se atinge o equilíbrio pode variar, em função das condições em que se desenrola o tingimento, o mesmo acontecendo com o tempo necessário para que tal aconteça. Sendo o processo de tingimento um processo exotérmico, a utilização de baixas temperaturas favorece o rendimento da reação. Sabe-se, no entanto que, a velocidade de tingimento é influenciada pela temperatura à qual o mesmo se realiza e que será tão mais elevada quanto maior for a temperatura utilizada. Assim, o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio será tão mais longo quanto mais baixa for a temperatura. Na prática industrial favorece-se habitualmente o tingimento a temperaturas mais elevadas, uma vez que se verifica que do ponto de vista económico, os ganhos associados ao aumento do rendimento não compensam os custos associados ao prolongamento do processo de tingimento.

Muitas vezes o rendimento no equilíbrio pode também ser aumentado se adicionarmos à solução de tingimento, outros reagentes capazes de promover um deslocamento do equilíbrio no sentido da transferência de corante do banho para a fibra. No entanto, na maioria das situações, o custo económico e ambiental associado à sua utilização acaba por ser superior aos ganhos de rendimento que lhe são imputados.

2.3. Tingimento das Fibras de Algodão

Tratamento prévio

Todos os substratos têxteis necessitam da realização de tratamentos prévios antes de serem tingidos (Broadbent, 2001). Estas operações, têm como objetivo a eliminação de impurezas

presentes nas fibras, de forma a melhorar a estrutura do material e torná-lo apto às operações posteriores de tingimento, estamparia e acabamentos (Araújo & Castro, 1984).

As operações de tratamento prévio a realizar variam mediante o tipo de substrato têxtil e o destino e cor final dos materiais a tratar (Marsh, 1951).

As gorduras, ceras, pectinas e sais minerais contidos nas fibras de algodão cru constituem um obstáculo à realização das operações de ultimação, uma vez que conferem às fibras carácter hidrofóbico. A sua remoção é conseguida através da realização de uma operação denominada de fervura alcalina, a qual consiste num tratamento em solução alcalina a uma temperatura próxima da ebulição. Consegue-se desta forma promover a hidrólise das gorduras e ceras, facilitando a sua remoção, obtendo-se como resultado um algodão hidrófilo. Para além das ceras e gorduras, todas as impurezas solúveis, bem como pectinas e proteínas são também removidas (Araújo & Castro, 1984).

Todas as fibras naturais possuem cor. No caso do algodão, acredita-se que seja devido ao produto da condensação do ácido cafeico e quínico. O objetivo da operação de branqueamento consiste em eliminar essa cor e remover alguns outros tipos de impurezas não eliminadas na operação de fervura, nomeadamente restos de cascas que não tenham sido eliminadas no decorrer da operação de fervura (Hickman, 1995).

O algodão e as restantes fibras de origem celulósica, podem ser tingidas com diferentes classes de corantes.

2.3.1. Corantes Utilizados no Tingimento do Algodão

Os corantes são constituídos por moléculas capazes de absorver radiação na região visível do espectro eletromagnético. A formação de cor deriva da deslocalização de eletrões, através de sistemas conjugados de ligações duplas e simples. Caraterizam-se por normalmente possuírem cor intensa, serem total ou parcialmente solúveis no seu meio de aplicação (geralmente água) e apresentarem a capacidade de, quando ligados à fibra, resistir aos tratamentos a que a mesma é submetida no decorrer do processo de fabrico e durante a sua vida útil.

2.3.1.1. Corantes Diretos

Os corantes diretos possuem caráter aniônico e substantividade para as fibras celulósicas, sendo normalmente aplicados na presença de eletrólitos. A sua principal vantagem reside na simplicidade do processo de tingimento, embora por vezes, seja necessário realizar tratamentos posteriores, sempre que a solidez em meio húmido seja um fator a ter em conta (Hickman, 1995). A solidez à luz desta classe de corantes pode variar desde fraca a excelente, sendo a solidez à lavagem geralmente baixa (Perkins, 1996).

Esta classe de corantes depende de forças secundárias como as pontes de hidrogénio e forças de Van der Waals para se ligarem à celulose, encontrando-se a intensidade das interações estabelecidas dependente do tamanho e linearidade das moléculas de corante.

A maioria dos corantes diretos apresentam estruturas azo, sendo mais abundantes os diazo e triazo, devido à necessidade de maiores pesos moleculares para obter níveis de solidez mais elevados.

Estes corantes são solúveis em água devido à presença de grupos sulfónicos nas suas moléculas, os quais lhe conferem um carácter polar adequado para que possam ser dissolvidas em meio aquoso.

A presença de eletrólitos no banho de tingimento promove o esgotamento dos corantes diretos. A celulose em contacto com a água apresenta carga negativa, assim como o corante, originando fenómenos de repulsão que dificultam o esgotamento do corante durante o tingimento. Quando o sal (cloreto de sódio ou sulfato de sódio) é adicionado ao banho de tingimento, os iões sódio são adsorvidos à superfície das fibras, neutralizando parcialmente o seu potencial elétrico negativo. Este fenómeno permite que as moléculas de corante se aproximem o suficiente para que as interações entre a fibra e o corante possam ocorrer (Hickman, 1995).

2.3.1.2. Corantes de Cuba

Os corantes de cuba são fundamentalmente usados no tingimento de fibras celulósicas, mas podem ser também aplicados em fibras proteicas (Perkins, 1996). Podem ser divididos em dois grupos, conforme a sua composição química, os indigóides e os antraquinónicos (Araújo & Castro,

1984). Por norma possuem excelente solidez aos mais diversos agentes, com exceção dos corantes à base de indigo (Perkins, 1996).

No seu estado original, o corante é insolúvel em água, sendo por isso necessário efetuar uma redução de forma a torná-lo solúvel. Esta redução pode ser feita com hidrossulfito de sódio em presença de hidróxido de sódio. Nestas condições, forma-se o leuco-derivado do corante, solúvel em água e com substantividade para a celulose, o qual apresenta uma tonalidade diferente da inicial. Concluído o tingimento, por oxidação lenta em contacto com o ar, ou rápida na presença de um oxidante, regenera-se o corante de cuba insolúvel no interior da fibra (Araújo & Castro, 1984).

2.3.1.3. Corantes Sulfurosos:

São usados normalmente em cores como preto, castanho, azul marinho e tonalidades escuras (Hickman, 1995), sendo o seu baixo preço a sua maior vantagem (Perkins, 1996). A sua solidez varia de boa a excelente, embora não possuam a característica resistência dos corantes de cuba a lavagens com lixívia de cloro ou detergentes contendo perborato.

Trata-se também neste caso de corantes insolúveis em água, sendo a sua aplicação semelhante à dos corantes de cuba, uma vez que primeiro é necessário realizar uma redução alcalina, a qual, neste caso poderá ser efetuada com sulfureto de sódio e hidróxido de sódio, de forma a obter-se a forma leuco do corante, solúvel em água. De seguida, procede-se ao tingimento propriamente dito e por fim faz-se uma oxidação, por exemplo com dicromato de potássio em meio ácido (Araújo & Castro, 1984).

2.3.1.4. Corantes Reativos

A descoberta em 1884 de corantes substantivos que podiam ser aplicados diretamente em algodão, sem necessidade de utilização de mordentes, vieram simplificar o tingimento das fibras celulósicas. Simultaneamente, procurava-se responder e satisfazer os anseios do consumidor, no que diz respeito à solidez dos tintos à lavagem, tendo em conta o número e tipo de lavagens a que os materiais eram sujeitos durante a sua vida útil.

Passadas três décadas da descoberta do primeiro corante direto, surgiram os corantes de cuba, sulfurosos e azóicos. Durante as 4 décadas seguintes, as técnicas de tingimento mais utilizadas

consistiam em colocar substâncias insolúveis no interior das regiões amorfas das fibras de algodão, uma vez que eram aquelas que garantiam níveis de solidez à lavagem mais elevados.

Foi apenas em 1950 que surgiram os corantes reativos vinilsulfônicos, capazes de reagir com a lã. Mais tarde, a Imperial Chemical Industries conseguiu desenvolver um processo de tingimento reativo para a celulose, utilizando uma tricromia de corantes, com aplicação prática a nível industrial (Clark, Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Volume 2, 2011) (Hickman, 1995).

Os corantes reativos possuem a propriedade de formar ligações covalentes com as fibras, o que conduz à obtenção de elevados níveis de solidez aos tratamentos húmidos (Araújo & Castro, 1984).

As estruturas moleculares dos corantes reativos assemelham-se aos corantes ácidos ou corantes diretos para o algodão, mas com um grupo reativo ligado ao cromóforo. Assim, estes corantes têm na sua estrutura um cromóforo, um ou mais grupos reativos e grupos sulfônicos, sendo estes os responsáveis pela sua solubilidade em água. Uma vasta gama de possíveis grupos reativos foi testada pelos fabricantes dos corantes, sendo que apenas um número reduzido deles apresentou viabilidade comercial. O grupo reativo deve apresentar reatividade adequada para com a celulose, e simultaneamente baixa reatividade com a água, uma vez que esta pode desativá-lo por hidrólise. A hidrólise do grupo reativo do corante ocorre de forma análoga à sua reação com a celulose, envolvendo um ião hidroxilo da água, em vez do ião celulosato da celulose.

Além disso, a ligação do corante com a fibra deve ter uma estabilidade adequada para resistir as lavagens posteriores a que vai ser submetido no decurso da sua vida útil. Outros fatores importantes a considerar são a facilidade de fabrico do corante, a sua estabilidade durante o armazenamento e o seu custo final (Broadbent, 2001).

2.3.1.4.1. Estrutura e Propriedades

A conceção estrutural deste tipo de corantes quase sempre envolve um ou mais compromissos, no que se refere às suas propriedades finais. Assim, o aumento do grau de solubilidade é normalmente acompanhado por uma diminuição na afinidade para a celulose; um incremento na substantividade é benéfico, uma vez que permite obter maiores níveis de esgotamento, mas prejudicial para a sua capacidade de migração e para a facilidade de remoção do corante não fixado; uma elevada reatividade permite uma rápida fixação do corante, podendo no entanto levantar problemas no decorrer do armazenamento, devido à possível hidrólise do corante quando armazenado em condições húmidas (Hickman, 1995).

A estrutura molecular dos corantes reativos é semelhante à dos corantes ácidos e diretos, possuindo, no entanto, pelo menos um grupo reativo capaz de estabelecer ligações covalentes com as fibras. A sua estrutura molecular é composta por 4 constituintes fundamentais:

- Grupo cromóforo – Responsável pela formação da cor e o principal responsável pela afinidade manifestada pelo corante para com as fibras. São normalmente estruturas azo, antraquinona ou ftalocianina;
- Grupos solubilizantes – Grupos sulfônicos presentes no cromóforo, que aumentam a solubilidade do corante em água;
- Grupo reativo – Grupo que caracteriza este tipo de corantes, dotando-os da capacidade de reagir com a fibra, através da formação de ligações covalentes;
- Grupo de ligação – Grupo responsável por fazer a ligação entre o cromóforo e o grupo reativo.

Grupos reativos

Apenas alguns grupos reativos demonstraram aptidão para responder aos requisitos comerciais impostos pelo mercado do tingimento de fibras celulósicas, de entre os quais podemos citar os mais importantes:

- Diclorotriazina

Os corantes que possuem este grupo reativo apresentam estabilidade em soluções neutras, à temperatura ambiente, mas estão sujeitos ao ataque dos grupos OH, a pH alcalino. Em condições ácidas podem também sofrer hidrólise. O grupo diclorotriazina é extremamente reativo e reage facilmente com as fibras celulósicas, mesmo a baixas temperaturas, sendo por isso aplicados a temperaturas entre os 25-40 °C. Os corantes que possuem este grupo reativo são normalmente constituídos por cromóforos de reduzida dimensão, de forma a aumentar a difusão do corante na fibra durante a fase de esgotamento.

- Monoclorotriazina

Estes corantes são aplicados da mesma forma que os anteriores, mas apresentam menor reatividade quando comparados com eles, necessitando por isso de temperaturas mais elevadas (80° C) e pH na ordem de 11, para que possa ocorrer a fixação do corante à celulose.

- Monofluortriazina

Devido à maior eletronegatividade do flúor, quando comparado com o cloro, os corantes que possuem este grupo reativo apresentam maior reatividade do que os que contêm o grupo reativo monoclorotriazina. A substantividade e a solubilidade destes corantes pode ser consideravelmente modificada pela introdução de substituintes adequados no cromóforo, ou na ponte de ligação. Requerem uma temperatura de aplicação entre os 40-60 °C.

- Dicloroquinoxalina

Estes corantes foram introduzidos pela Bayer, sob o nome Levafix E e os seus grupos reativos baseiam-se no anel de quinoxalina. Caracterizam-se por possuírem reatividade comparável à dos corantes que contêm o grupo reativo diclorotriazina ou difluorcloropirimidina. A aplicação por processos de esgotamento é realizada a uma temperatura na ordem de 50°C, o que permite a sua combinação com corantes que possuem o grupo difluorcloropirimidina. São suscetíveis à degradação oxidativa, quando expostos à luz ou calor na presença de peróxidos.

- Difluorcloropirimidina

Os corantes difluorcloropirimidina foram introduzidas pela Bayer sob a designação Levafix EA e pela Sandoz sob a designação Drimarene R e K. A sua temperatura de aplicação varia entre 40-50°C, sendo por isso classificados como corantes que tingem a baixas temperaturas. A ligação corante-fibra formada neste caso é mais estável à hidrólise ácida, quando comparada com a que se estabelece no caso dos corantes com o grupo diclorotriazina, mas tendem a oxidar sob a influência da luz, na presença de perboratos.

- Tricloropirimidina

Estes corantes foram lançados pela Sandoz sob a designação Drimarene Z e X, baseando-se no seu grupo reativo o anel de pirimidina que incorpora três átomos de cloro. Os corantes que apresentam este grupo reativo têm baixa reatividade, razão pela qual requerem uma temperatura de tingimento elevada (80°C) durante a sua aplicação. De uma forma geral, a estabilidade da ligação corante-fibra dos corantes que contêm o anel diazina, é superior à dos corantes que contêm o anel triazina (Clark, 2011).

- Vinilsulfônico

Os corantes que possuem este grupo reativo diferem dos corantes reativos com anéis heterocíclicos halogenados, uma vez que têm a particularidade de reagir com a celulose através de reações de adição nucleofílica e não através de reações de substituição nucleofílica como acontece com corantes reativos anteriormente apresentados. Dada a reatividade relativamente elevada deste grupo reativo, este tipo de corantes requer uma temperatura de tingimento entre 40-60°C. A sua substantividade para com a celulose é mais baixa do que a dos corantes com anéis heterocíclicos, uma vez que, ao contrário do anel heterocíclico, o grupo vinilsulfona tem pouca afinidade para a fibra. A sua baixa substantividade facilita a remoção do corante não fixado no final do processo. Outra vantagem deste tipo de corantes em comparação com os corantes de triazina é a sua maior estabilidade em condições ácidas; no entanto, a ligação corante-fibra pode quebrar sob condições alcalinas (Clark, 2011) (Perkins, 1996).

Reação do corante com as fibras

Os grupos reativos, são responsáveis pela ligação da molécula de corante à celulose e podem reagir segundo dois diferentes tipos de mecanismos:

- A reação de substituição nucleofílica entre um corante reativo com um grupo relativo à base de triazina e a celulose, a pH alcalino, constitui o exemplo de uma reação do tipo SN2 e pode ser representada da seguinte forma:

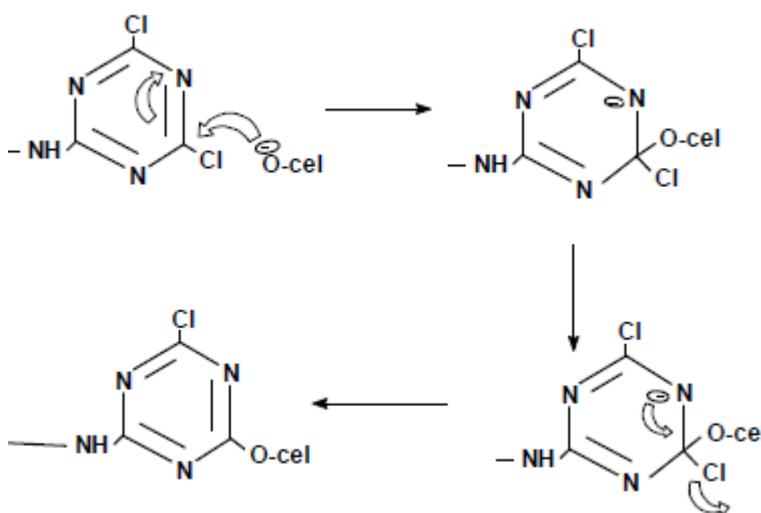


Figura 2: Reação de substituição nucleofílica

- A reação de adição nucleofílica entre corantes com grupos reativos vinilsufônicos e a celulose, pode ser representada da seguinte forma:

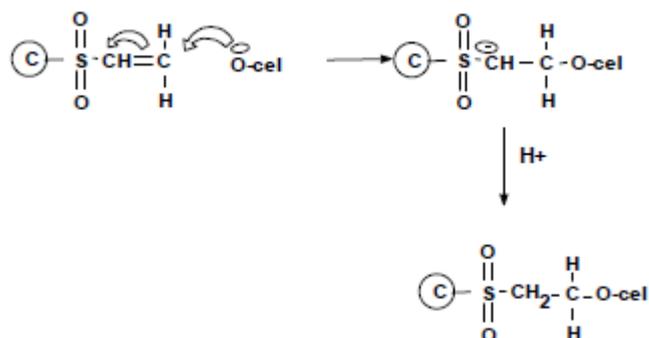


Figura 3:Reação de adição nucleofílica

Hidrólise

Para além da reação do corante com a celulose, podem também ocorrer reações secundárias, sendo a mais prejudicial a reação entre o corante e a água, em meio alcalino, devido à presença de iões hidróxido em solução, conduzindo à hidrólise do corante e desativando dessa forma o grupo reativo envolvido. Existe nestas condições, uma competição entre os iões celulosato e os iões hidróxido. O produto da reação com a água é, portanto, o corante hidrolisado, que não se pode ligar à fibra por ligações covalentes, mas somente através de ligações de Van der Waals e pontes de hidrogénio. Por essa razão, o corante sai facilmente numa lavagem doméstica o que coloca problemas do ponto de vista da solidez à lavagem dos artigos tingidos. Daí a necessidade da realização de lavagens finais intensivas, tendo como objetivo a sua total remoção das fibras (Gomes, 2001).

Classificação dos corantes reativos

Em função do mecanismo de atuação mais indicado para controlar a sua velocidade de tingimento, os corantes reativos podem ser classificados da seguinte forma:

- *Controláveis pelo álcali* – A sua temperatura de fixação situa-se entre os 40 e os 60°C e caracterizam-se por apresentarem esgotamentos relativamente baixos no decorrer do tingimento em meio neutro. Possuem alta reatividade, daí ser necessário prestar especial atenção à forma como se efetua o doseamento dos agentes alcalinos. Neste grupo encontram-se inseridos os corantes com os grupos reativos diclotriazina, difluorcloropirimidina e vinilsulfónico.

- *Controláveis pelo sal* – Possuem temperaturas de aplicação na ordem de 80 °C. São corantes que esgotam facilmente a pH neutro, sendo por isso necessário prestar especial atenção á forma como é adicionado o sal à solução de tingimento. Uma vez que o seu doseamento é fundamental no controlo da velocidade de tingimento em meio neutro. Normalmente estes corantes possuem baixa reatividade, encontrando-se os corantes com os grupos tricloropirimidina e aminoclorotriazina incluídos neste grupo.
- *Controláveis pela temperatura* – Estes corantes reagem com a celulose a temperaturas elevadas na ausência de álcali. Podem também ser aplicados nas mesmas condições dos controláveis a temperaturas entre os 80 e 100°C.

Resumindo, os corantes com reatividade relativamente elevada e moderada substantividade, são aplicados a temperaturas relativamente baixas e a obtenção de um tingimento uniforme pressupõe um rigoroso controlo da adição de álcali. Por sua vez, os corantes com reatividade relativamente baixa e elevada substantividade necessitam de temperaturas mais elevadas sendo necessário um cuidado acrescido na adição do sal (Hickman, 1995).

2.3.1.5. Corantes Reativos Bifuncionais

O conceito de corante reativo bifuncional foi estabelecido com a criação do CI Reactive Black 5. O uso de corantes monofuncionais para cores extremamente escuras podia proporcionar mais de 50% do corante perdido por hidrólise. Alguns países começaram a demonstrar preocupações relacionadas com as descargas nos efluentes destas substâncias coradas. Esta preocupação levou a um interesse crescente na criação de corantes que hidrolisassem em menor extensão, devido ao reduzido rendimento do processo de tingimento e às penalizações criadas para este problema ambiental.

O grupo reativo contribui para o aumento do peso molecular do corante, não modificando, no entanto, a sua cor. Apesar disso, outras propriedades dos corantes poderão ser afetadas pela sua presença, nomeadamente a solubilidade, grau de agregação, substantividade, capacidade de migração, etc.

A existência de um grupo reativo adicional na molécula de corante, pode trazer benefícios acrescidos, uma vez que potencia o aumento do rendimento da reação de fixação do corante nas

fibras. Assim, se um dos grupos reativos hidrolisar, fica desativado, tal como acontece com os corantes reativos monofuncionais, não podendo a partir desse momento reagir covalentemente com as fibras. Contudo, se a molécula de corante tiver dois grupos reativos, existe ainda a possibilidade de o segundo grupo reagir com a fibra, aumentando dessa forma o número de moléculas de corante que se ligam covalentemente às fibras e conseqüentemente o rendimento da reação de fixação.

Supondo que a probabilidade de um grupo reativo reagir com as fibras é de 60% e assumindo que a hidrólise do primeiro grupo reativo não altera a capacidade reacional do segundo grupo do mesmo tipo, então a probabilidade de fixação de um corante bifuncional com estas características passaria a ser de 84%. Mesmo que exista a possibilidade de a hidrólise de um dos grupos reativos condicionar a capacidade de reação do segundo grupo reativo continua a existir um maior potencial de fixação de um corante bifuncional do que de um corante monofuncional (Renfrew, 1999).

Em função dos dois grupos reativos presentes na molécula de corante serem iguais ou diferentes, os corantes bifuncionais podem ser classificados como homobifuncionais ou heterobifuncionais:

- Homobifuncionais

Bis (Monoclorotriazina)

Bis (Vinilsulfônico)

Bis (Aminoclorotriazina)

- Heterobifuncionais

Vinilsulfônico/Monofluortriazina

Vinilsulfônico/Monoclorotriazina

Vinilsulfônico/Aminoclorotriazina

Vinilsulfônico/Aminofluortriazina

Tendo como finalidade o aumento dos níveis de corante fixado na fibra surgiu no mercado a gama Procion® H-E. Os corantes que integravam esta gama eram compostos por dois grupos reativos monoclorotriazina. A presença destes dois grupos reativos resultaram numa maior substantividade e num aumento da eficiência de fixação, melhorando economicamente o processo e diminuindo a cor do efluente.

Os Sumifix® Supra são corantes heterobifuncionais que possuem um grupo reativo monoclorotriazina e um grupo vinilsulfônico. A conjugação destes grupos reativos permitiu alargar a gama de temperaturas de aplicação destes corantes (60°C para vinilsulfónico e 80°C para monoclorotriazina). Esta combinação permite que seja obtido maior grau de fixação do corante dentro de um limite mais alargado de temperatura, contribuindo dessa forma para aumentar a reprodutibilidade de cor.

O sucesso destas combinações resultou numa procura de um “mix and match” pelos fabricantes de corantes obtendo-se por exemplo a combinação do grupo monofluortriazina com o grupo vinilsulfónico comercializável sob a gama CA da marca Levafix® (Taylor, 2001).

2.3.2. Tingimento das Fibras de Algodão com Corantes Reativos

Um processo típico de tingimento de materiais celulósicos por esgotamento, utilizando corantes reativos, apresenta três fases distintas:

- Na fase inicial, o tingimento processa-se em meio neutro. Durante esta fase o corante é absorvido pelas fibras numa extensão que depende da sua substantividade e das condições em que o processo se desenvolve (temperatura, concentração de eletrólitos, etc.). No decorrer desta fase o corante é capaz de migrar, promovendo dessa forma a uniformidade do tingimento. O cloreto ou sulfato de sódio é adicionado logo no início do processo ou gradualmente ao longo da fase de esgotamento. A temperatura do banho é aumentada gradualmente para aumentar a velocidade de difusão do corante na fibra.
- Na fase posterior de fixação, o pH é aumentado por completa ou gradual adição de agentes alcalinos à solução de tingimento. A alteração de pH registada conduz à ionização de alguns grupos hidróxilo na celulose, possibilitando dessa forma a reação nucleofílica da celulose com o corante. O processo de fixação resulta numa absorção adicional de corante a partir da solução de tingimento, até que se estabeleça um novo equilíbrio.
- Na lavagem pós-tingimento procede-se à remoção do corante não fixado covalentemente às fibras, no qual se inclui o corante hidrolisado que, por ter perdido a capacidade de reagir quimicamente com a celulose, se comporta como um corante direto de baixa afinidade. Para tal, começam por se efetuar lavagens sucessivas com água fria e quente, no decorrer das quais algum corante não fixado é eliminado juntamente com o sal e o álcali. Posteriormente efetua-se outra lavagem usando uma solução de detergente à

ebulição (ensaboamento) eliminando o restante corante não fixado. Por fim, enxagua-se em água morna (Broadbent, 2001).

O uso de sal, seja cloreto de sódio ou sulfato de sódio em grandes quantidades é essencial na sua aplicação em tingimentos por processo de esgotamento. É muito importante que este composto esteja livre de resíduos alcalinos, uma vez que caso tal não aconteça poderá conduzir à hidrólise ou fixação prematura do corante. As impurezas que mais podem afetar a reprodutibilidade e o rendimento do processo são os metais alcalino-terrosos cálcio e magnésio, assim como os elementos de transição cobre e ferro.

No que diz respeito ao agente alcalino, os mais usados são a soda cáustica (hidróxido de sódio), *soda ash* (carbonato de sódio), bicarbonato de sódio, silicato de sódio e vários fosfatos. A sua adição deve ser efetuada depois de bem dissolvidos, para evitar problemas no tingimento (Hickman, 1995).

2.3.2.1. Cinética do Processo de Tingimento

Na tentativa de providenciar uma explicação baseada em princípios físico-químicos, foram desenvolvidos vários modelos para o efeito. A criação de modelos matemáticos capazes de suportar cada uma das etapas associadas à transferência do corante para as fibras seria complicado, razão pela qual os modelos desenvolvidos procuravam descrever as etapas que mais condicionam a velocidade global do processo. Como a difusão do corante na fibra é normalmente a etapa mais lenta, é nela que se centram a maioria dos modelos desenvolvidos. Quando nenhum modelo físico-químico está disponível, usam-se geralmente relações empíricas (Clark, Handbook of textile and industrial dyeing, volume 1, 2011).

A cinética de um tingimento depende fortemente do tipo de maquinaria e dos processos utilizados, aceitando-se geralmente que a determinação das curvas de esgotamento é essencial para avaliar a cinética tintorial. Contudo, para que tal possa acontecer, torna-se necessário conhecer a concentração do corante presente na fibra ou no banho de tingimento a cada instante do processo. Uma avaliação correta da cinética do tingimento com corantes reativos, implica conhecer o comportamento dos mesmos nas diferentes fases do processo de tingimento (Gomes, 2001). Os dados recolhidos acerca da cinética de tingimento, permitem a comparação entre dois ou mais processos de tingimento. As curvas de esgotamento podem ser determinadas a temperatura de

tingimento constante, ou sob condições em que a temperatura e outras variáveis de tingimento se alterem (Zhao, 2014).

No caso dos corantes reativos, o conhecimento do seu perfil SEF, permite prever o comportamento do corante nas condições em que esse perfil foi definido, onde “S” representa o seu esgotamento primário, que é aquele que acontece na presença de eletrólitos neutros. O “E” representa o esgotamento no equilíbrio e por fim o “F” representa a fixação do mesmo. Na figura 4 encontra-se uma representação esquemática do perfil SEF de um corante.

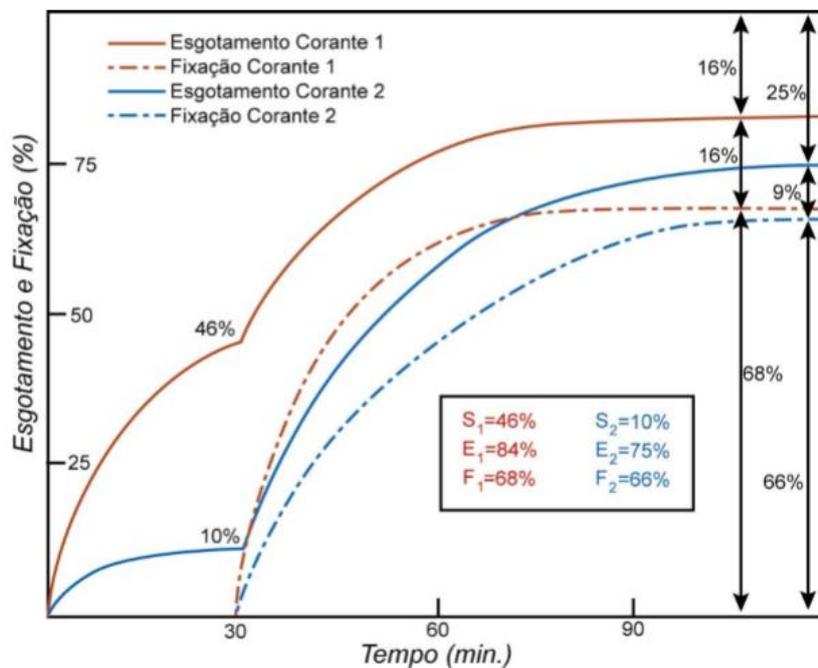


Figura 4: Representação do perfil SEF de um corante

2.3.2.2. Variáveis que mais Condicionam a Cinética do Processo de Tingimento

As variáveis que mais influenciam a cinética de tingimento são a temperatura, a razão de banho, o pH da solução de tingimento e a concentração de eletrólitos.

Temperatura

A temperatura, é um dos métodos de controlo da cinética do tingimento, condicionando a velocidade do mesmo e é diretamente proporcional ao aumento de temperatura. Partindo do equilíbrio, regra geral, com a diminuição da temperatura existe um aumento do esgotamento de

corante para a fibra. Em muitas situações, o aumento gradual da temperatura de tingimento permite controlar a velocidade de esgotamento, eventualmente com o auxílio da adição de produtos químicos, tais como ácidos ou sais.

Razão de Banho

A razão de banho não está apenas dependente do processo usado, mas também do parque de máquinas disponível.

A razão de banho relaciona-se com a percentagem de corante esgotado de uma forma inversamente proporcional, ou seja, quanto maior a razão de banho menor o esgotamento.

pH

O pH do banho de tingimento deve ser ajustado de acordo com o sistema fibra/corante. A sua influência pode variar de caso para caso, porém deve proporcionar as condições ideais à formação de ligações entre o corante e as fibras, garantindo em simultâneo que a velocidade de tingimento seja a adequada.

Eletrólitos

A presença de eletrólitos constitui um dos métodos mais eficazes de controlar a afinidade dos corantes, o seu efeito depende do corante usado e das condições de aplicação.

2.4. Otimização do Processo de Tingimento com Corantes Reativos

Na atualidade, o mercado têxtil caracteriza-se cada vez mais pela produção de pequenos lotes de materiais de alta qualidade e pela necessidade de dar uma resposta rápida às solicitações colocadas pelos clientes, mantendo elevados padrões de qualidade e o mais baixo custo possível. Para que possam ser competitivas neste cenário, as empresas sentem cada vez mais a necessidade de otimizar os seus processos produtivos, procurando reduzir os tempos de processamento, o número de não conformidades e o impacto ambiental dos seus processos. Só desta forma se torna possível reduzir os custos de processamento e aumentar os níveis de produtividade, sem reduzir a qualidade do produto final.

A produtividade pode também ser aumentada através da combinação de processos, eliminando algumas das etapas da preparação e/ou das operações de pós-tratamento. O aumento das cargas das máquinas também contribui para o aumento da produtividade.

Um dos fatores que mais influencia a produtividade deste setor é a duração dos processos de tingimento. Processos de tingimento demasiado longos podem reduzir drasticamente a capacidade produtiva da empresa e muitas das vezes contribuir igualmente para uma redução da qualidade do produto final. A falta de informação fiável acerca da evolução dos processos de tingimento não permite na generalidade das situações identificar o exato momento em que o equilíbrio foi já atingido e o corante se distribuiu uniformemente desde a superfície até ao centro das fibras, impedindo que o mesmo seja interrompido nesse exato momento. Na ausência desta informação, os processos são muitas vezes concebidos de forma demasiado conservadora, prolongando-os em demasia no tempo, de forma a garantir que o tingimento não seja interrompido antes de os pressupostos anteriormente definidos serem alcançados. Este prolongamento do tempo de processamento tem também obvias e fortes implicações ao nível dos consumos energéticos associados aos processos, situação que contribui para aumentar o seu impacto ambiental e reduzir a sua sustentabilidade.

As não conformidades associadas aos processos de tingimento, traduzem-se regra geral na obtenção de cores que apresentam desvios em relação à cor pretendida e no aparecimento de manchanentos, resultantes de uma distribuição não uniforme do corante pelas fibras. Um dos fatores que mais pode contribuir para o aparecimento de manchanentos é o desenvolvimento do processo em condições tais que propiciem a existência de etapas do processo nas quais a velocidade de tingimento seja demasiado elevada, situação que poderá potenciar uma irregular distribuição do corante pelo material a ser tingido. Para evitar a ocorrência deste tipo de situações é necessário fazer um estudo exaustivo do processo, avaliando a sua cinética e identificando as etapas em que tal possa acontecer. Quando tal se verificar necessário, devem ajustar-se as variáveis do processo, de forma a garantir que o esgotamento ocorra de forma gradual e o mais uniformemente possível ao longo do tempo de tingimento. Evitar-se-á dessa forma a necessidade de desenvolver fases de migração suplementares para promover a difusão do corante das zonas mais tingidas para as menos tingidas, sendo que este tipo de procedimento se torna mesmo inviável a partir do momento em que o corante se encontra ligado covalentemente às fibras (Park, 1985) (Comelo, 2002).

2.4.1. Monitorização e Controlo do Processo de Tingimento

A monitorização e controlo da cinética do tingimento constitui uma necessidade para as tinturarias se manterem competitivas e cumprirem com os requisitos de qualidade exigíveis e baixos custos de produção.

Um sistema típico de monitorização do processo de tingimento permite monitorizar algumas das variáveis do processo de tingimento, nomeadamente a temperatura, pH e condutividade das soluções de tingimento.

Existem também alguns dispositivos que medem a absorvância do banho de tingimento e com base nessa informação determinam a concentração dos corantes em solução e o respetivo esgotamento, os quais podem ser divididos em duas categorias:

- Sistemas de monitorização direta do banho de tingimento
- Sistemas de monitorização indireta do banho de tingimento

Nos sistemas de monitorização direta da solução de tingimento, um pequeno volume do banho de tingimento circula através de uma ou mais células de fluxo contínuo, permitindo traçar o respetivo espetro de absorção num espectrofotómetro. A razão para a utilização de várias células de fluxo contínuo prende-se com o facto de existirem grandes variações na concentração de corante no decorrer do tingimento, situação que pode provocar leituras de absorvância fora do alcance do espectrofotómetro. Tipicamente, um espectrofotómetro opera numa gama de 0,005 a 1,5 unidades de absorvância. Um dos principais inconvenientes dos sistemas de monitorização direta prende-se com a possível ocorrência de erros associados a leituras de absorvância de banhos de tingimento que contenham corantes não-solúveis, corantes agregados ou corantes cujo espetro apresente alguma sensibilidade a variações de temperatura, sal ou pH.

Nos sistemas de monitorização indireta, uma pequena amostra do banho de tingimento é recolhida e posteriormente diluída. O solvente utilizado pode ser, por exemplo, uma solução tampão para remover qualquer dependência do pH. Por outro lado, se o corante for insolúvel em água, podemos utilizar um solvente adequado para proceder à sua dissolução e posterior análise no espectrofotómetro. Por fim, são determinadas as concentrações de cada corante presente na solução, de acordo com a lei de Beer-Lambert e da aditividade das espécies em solução, sendo que este método permite a determinação da concentração da maioria das classes de corantes (J. Park, 2009) (Zhao, 2014).

As informações que podem ser recolhidas por este tipo de sistemas de monitorização do banho de tingimento, com relevância do ponto de vista prático são:

- Concentração dos corantes que constituem a solução de tingimento
- Esgotamento
- Temperatura
- pH
- Condutividade
- Taxa de Strike (velocidade máxima de esgotamento)
- Temperatura de Strike (temperatura à qual se regista a velocidade de tingimento máxima).

Entre estes atributos, a concentração de corante, a temperatura, pH e condutividade são diretamente medidos pelo sistema, sendo as restantes informações deduzidas a partir dessas medições. (Zhao, 2014).

3. Desenvolvimento Experimental

O objetivo do presente trabalho consistiu em realizar uma análise crítica de um processo de tingimento de algodão com corantes reativos, através da sua monitorização por métodos indiretos e com base nos resultados obtidos, proceder à sua otimização, reduzindo a sua duração e a propensão ao aparecimento de manchamentos. Para tal, selecionou-se um processo tingimento utilizado em âmbito industrial, normalmente aplicado a uma tricromia de corantes Levafix® CA.

Para que a análise do processo de tingimento pudesse ser levada a cabo, primeiro foi necessário determinar as curvas de calibração para cada corante. De seguida foi analisada a influência dos eletrólitos e agentes alcalinos no seu perfil espectral. Por fim foram realizados vários tingimentos avaliando a sua cinética e introduzindo sucessivas alterações no sentido de proceder à otimização do processo.

3.1. Materiais Utilizados

Os materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho experimental foram os seguintes:

- Tecido 100% algodão branqueado (Tafetá 125g/m²);
- Corante reativo Levafix amarelo CA (Vinilsulfónico/monofluortriazina);
- Corante reativo Levafix azul CA (Vinilsulfónico/monofluortriazina);
- Corante reativo Levafix vermelho CA (Vinilsulfónico/monofluortriazina);
- NaCl - Cloreto de sódio;
- NaOH - Hidróxido de sódio (70g/L);
- Na₂CO₃ - Carbonato de sódio;
- Solução tampão pH 5 (0.096M de ácido cítrico, 0.2M hidróxido de sódio).

Todos os materiais e reagentes foram fornecidos pelo Laboratório de Ultimeção da Universidade do Minho.

3.2. Métodos

Curvas de calibração dos corantes

Para que se possa proceder à análise das soluções de tingimento no SIMCOR, é necessário realizar-se uma calibração prévia de cada corante a ser estudado. Para tal, foi inicialmente

preparada uma solução-mãe de cada um dos corantes a analisar, com a concentração de 0.25 g/L de corante. Para o traçado das curvas de calibração, o sistema preparou automaticamente um conjunto de soluções padrão nas concentrações de 0.005 g/L, 0.01 g/L, 0.02 g/L, 0.03 g/L, 0.04 g/L e 0.05 g/L. Depois de preparadas as soluções padrão, o sistema procedeu à sua análise, determinando as curvas de calibração de cada corante e armazenando-as de seguida, para posterior utilização na avaliação das curvas de esgotamento dos corantes.

Análise da estabilidade espectral dos corantes

De forma a garantir a aplicabilidade da lei de Beer-Lambert, avaliou-se a influência dos reagentes utilizados (sal e agentes alcalinos), no perfil espectral de cada um dos corantes analisados. Para tal, foram preparadas soluções com 0.1 g/L de corante, procedendo-se de seguida à avaliação do seu perfil espectral em função da composição da solução de tingimento, utilizando-se para o efeito o SIMCOR.

No decorrer da análise, o sistema recolheu amostras a intervalos de 3 minutos, efetuando de seguida o traçado dos respetivos espetros. Nos primeiros 9 minutos de análise, a solução continha apenas corante. Ao minuto 9 foi adicionado sal (cloreto de sódio) na concentração de 10g/L. Por fim, ao minuto 21 foi adicionado hidróxido de sódio ou carbonato de sódio na concentração de 0.3ml/L e 4g/L respetivamente. (Figura 5).

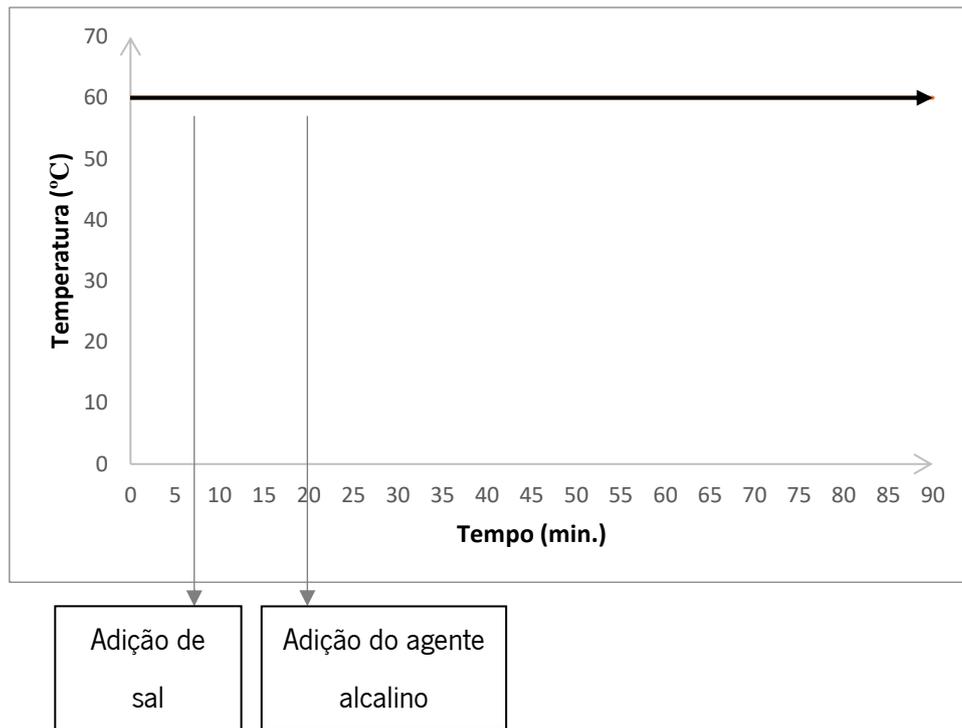


Figura 5: Processo utilizado na análise da estabilidade espectral dos corantes

Avaliação da cinética de tingimento

A cinética de tingimento dos corantes estudados, foi avaliada a partir da análise das curvas de esgotamento, tendo estas sido obtidas através da utilização do Sistema Integrado de Monitorização da Cor (SIMCOR). Este equipamento mede o esgotamento automaticamente, através da recolha de soluções do banho de tingimento, a intervalos de tempo pré-definidos pelo utilizador, as quais são previamente diluídas antes de se proceder à sua análise. Determinadas as concentrações de cada um dos corantes em solução, o sistema determina os respetivos esgotamentos percentuais, representando graficamente a evolução do esgotamento de cada um deles ao longo do tempo de tingimento, o mesmo acontecendo com a evolução do espectro da solução.

Avaliação da solidez à lavagem das amostras tingidas

A avaliação da solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial, foi realizada de acordo com a norma ISO 105-C06:1994, ensaio A1S, à temperatura de 40°C, utilizando um volume de banho de 150mL, durante 30 minutos, na presença de 10 esferas metálicas. Foi usado um tecido testemunho multifibras. O detergente usado foi o ECE sem branqueador ótico. Foi avaliado o grau de manchamento do tecido testemunho e a alteração de cor das amostras com recurso à escala de cinzentos.

Avaliação da solidez à fricção a seco e a húmido

A avaliação da solidez dos tintos à fricção a seco e a húmido foi realizada de acordo com a norma NP EN ISO 105-X12, o ensaio foi realizado com 10 ciclos para cada amostra a seco e a húmido. Devido à dimensão das amostras apenas foi apenas realizado o ensaio à trama. Os resultados obtidos foram analisados por comparação com a escala de cinzentos.

Avaliação do corte transversal das fibras tingidas

Com o objetivo de avaliar se os tintos produzidos apresentavam uma distribuição uniforme do corante desde a superfície até ao interior das fibras, foi realizado um corte transversal das fibras tingidas, procedendo-se posteriormente à sua análise microscópica.

Avaliação dos espectros de refletância das amostras tingidas

Tendo como objetivo avaliar a evolução de cor das amostras tingidas ao longo da etapa final do tingimento, procedeu-se à avaliação dos espectros de refletância de amostras com diferentes tempos de tingimento. Para o efeito, recorreu-se à utilização de um espectrofotómetro de reflexão Datacolor® 550.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

4.1. Análise da Estabilidade Espectral dos Corantes

4.1.1. Corante Levafix® Amarelo CA

Pela análise dos resultados obtidos, apresentados nas figuras 6 e 7, é possível observar-se que o espectro inicial, traçado no momento em que a solução apenas continha corante, apresenta uma absorvância inferior à dos espectros seguintes, traçados em condições análogas. Uma possível explicação para este facto, poderá estar relacionada com a existência de pequenos agregados de corante na solução, nos instantes iniciais, os quais devido à agitação e ao aumento de temperatura da solução acabam por se dissolver, aumentando dessa forma o número de espécies absorventes em solução e consequentemente a absorvância registada. Ultrapassado este primeiro instante, as soluções seguintes com a mesma composição, apresentam espectros praticamente sobrepostos, indiciando que o fenómeno anteriormente descrito apenas ocorre nos primeiros instantes de análise.

Daqui pode-se concluir que será importante que antes de se proceder à análise das curvas de esgotamento, as soluções de tingimento sejam colocadas na máquina de tingir e feitas circular durante 3-5 minutos, garantindo dessa forma a completa desagregação do corante antes de introduzir o substrato na solução e iniciar o tingimento propriamente dito.

Como se pode constatar pela análise das figuras 6 e 7, a adição de cloreto de sódio à solução de tingimento, na concentração de 10g/L, não altera de forma significativa o espectro da solução, tal como se pode constatar pela análise dos espectros traçados entre os 12 e os 18 minutos para o caso da solução posteriormente alcalinizada com hidróxido de sódio e entre os 12 e os 15 para a solução à qual foi adicionado carbonato de sódio, os quais aparecem praticamente todos sobrepostos.

Verifica-se, no entanto, que a adição de carbonato de sódio ou de hidróxido de sódio à solução de tingimento produz alterações espectrais significativas, tal como se pode constatar pela análise dos espectros obtidos. Assim, entre os 24 e os 45 minutos no caso da solução à qual se adicionou hidróxido de sódio (solução A) e entre os 24 e os 42 minutos no caso da solução à qual se adicionou carbonato de sódio (solução B), registaram-se desvios batocrómicos e hiperocrómicos

significativos. Esta alteração prende-se com a alteração do pH da solução, induzida pela adição destes reagentes e confirma os resultados apresentados por vários outros autores que reportaram comportamentos semelhantes para outros corantes reativos (Zhao, 2014). É no entanto possível verificar que independentemente da composição da solução de tingimento, todos os espetros apresentam praticamente a mesma absorvância ao comprimento de onda de 400 nm, formando aí um ponto isosbético. Podemos assim concluir que a aplicação direta da lei de Beer- Lambert, na quantificação da concentração de corante em solução, é apenas viável a este comprimento de onda, uma vez que a absorvância aí registada não depende da composição da solução de tingimento, podendo por isso ser aplicada em qualquer instante do processo de tingimento.

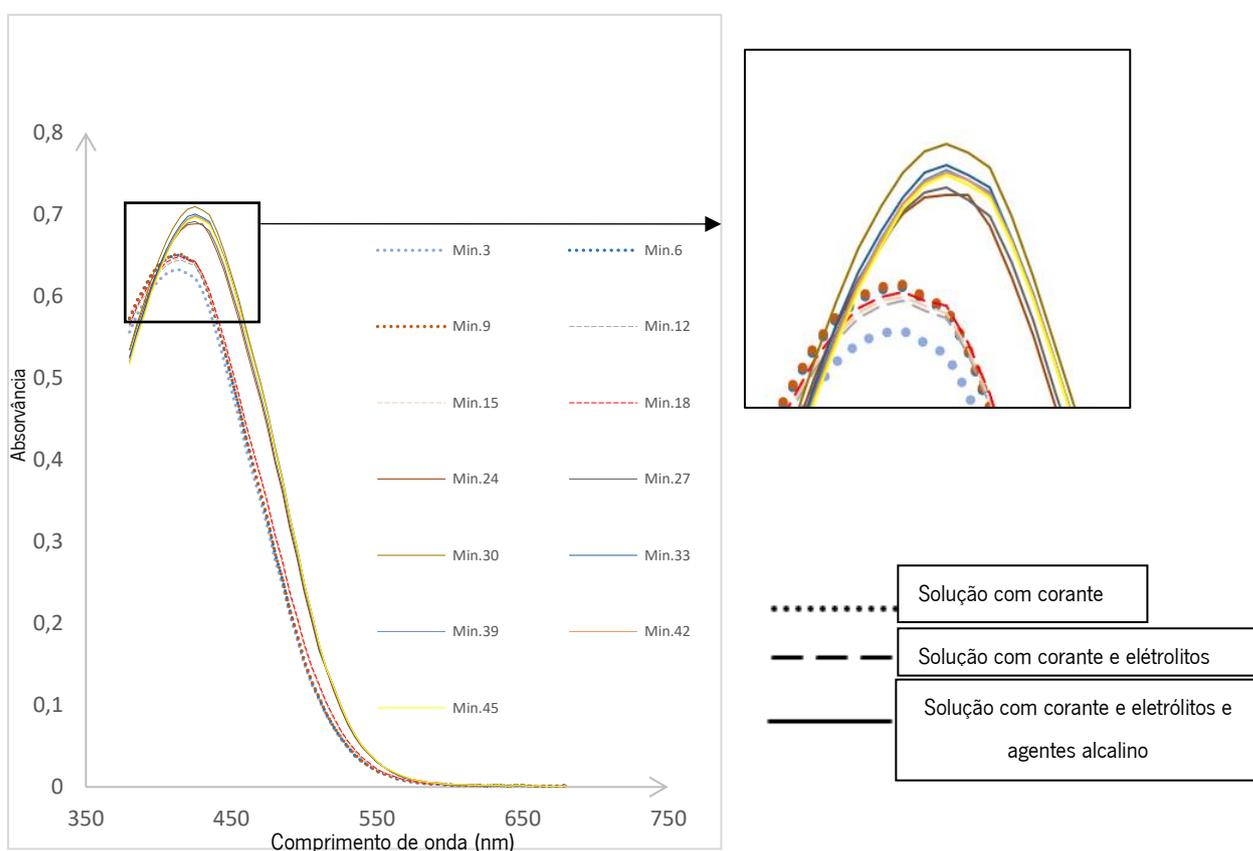


Figura 6: Estabilidade espectral do corante Levafix® amarelo CA na solução A.

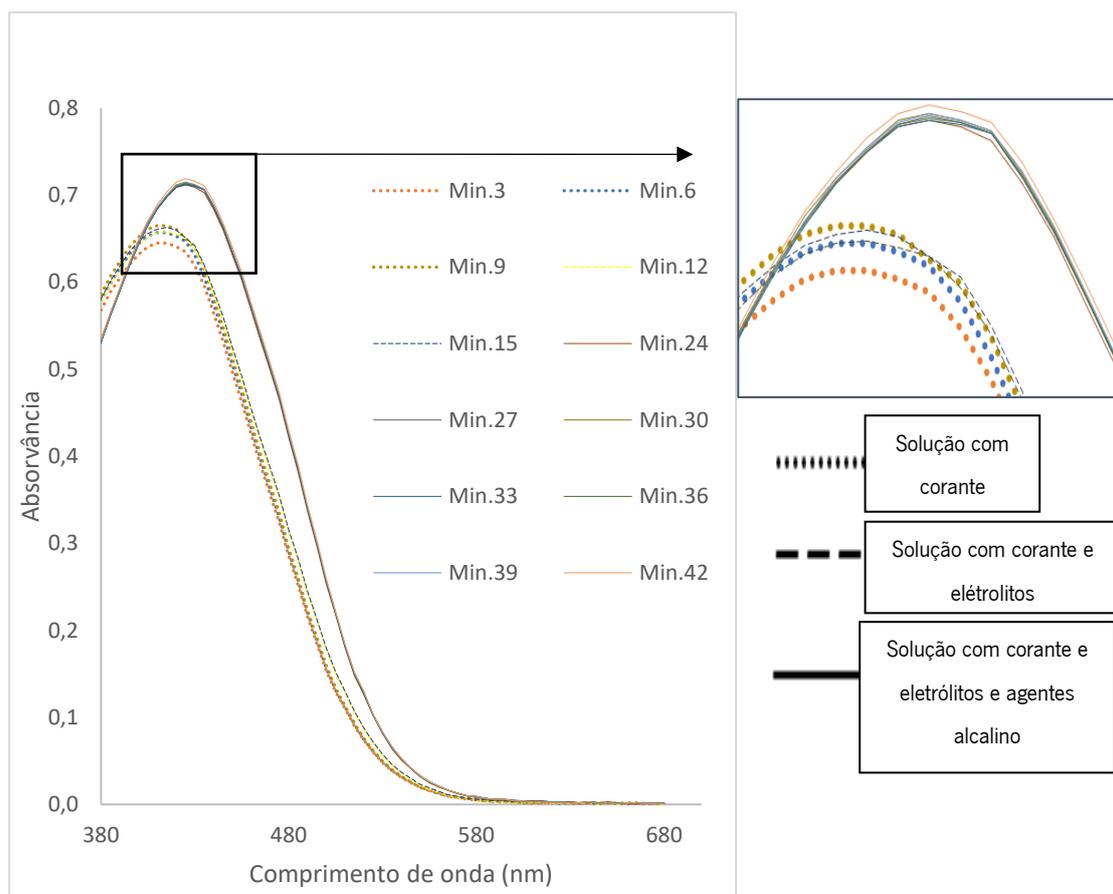


Figura 7: Estabilidade espectral do corante Levafix® Amarelo CA na solução B.

4.1.2. Corante Levafix® Azul CA

Pela análise dos resultados obtidos, apresentados na figura 8 e 9, é possível observar-se que os espectros apresentam um perfil semelhante ao longo do tempo, independentemente do tipo de reagentes adicionados à solução.

As soluções de tingimento que apenas contêm corante, correspondentes aos espectros do minuto 3 até ao minuto 9, não exibem alterações significativas nos espectros de absorvância que indiquem a existência de algum fenómeno a ocorrer.

A adição de cloreto de sódio à solução de tingimento, na concentração de 10g/L, não altera de forma significativa o espectro da solução, tal como se pode constatar pela análise dos espectros traçados entre os 12 e os 18 minutos, os quais aparecem praticamente todos sobrepostos.

Não é por isso possível denotar qualquer desvio que possa indicar algum fenómeno ocorrido.

Após a adição do agente alcalino, hidróxido de sódio (solução A) ou carbonato de sódio (solução B), o perfil dos espectros obtidos mantêm-se praticamente inalterados não revelando qualquer reação à adição destes agentes alcalinos.

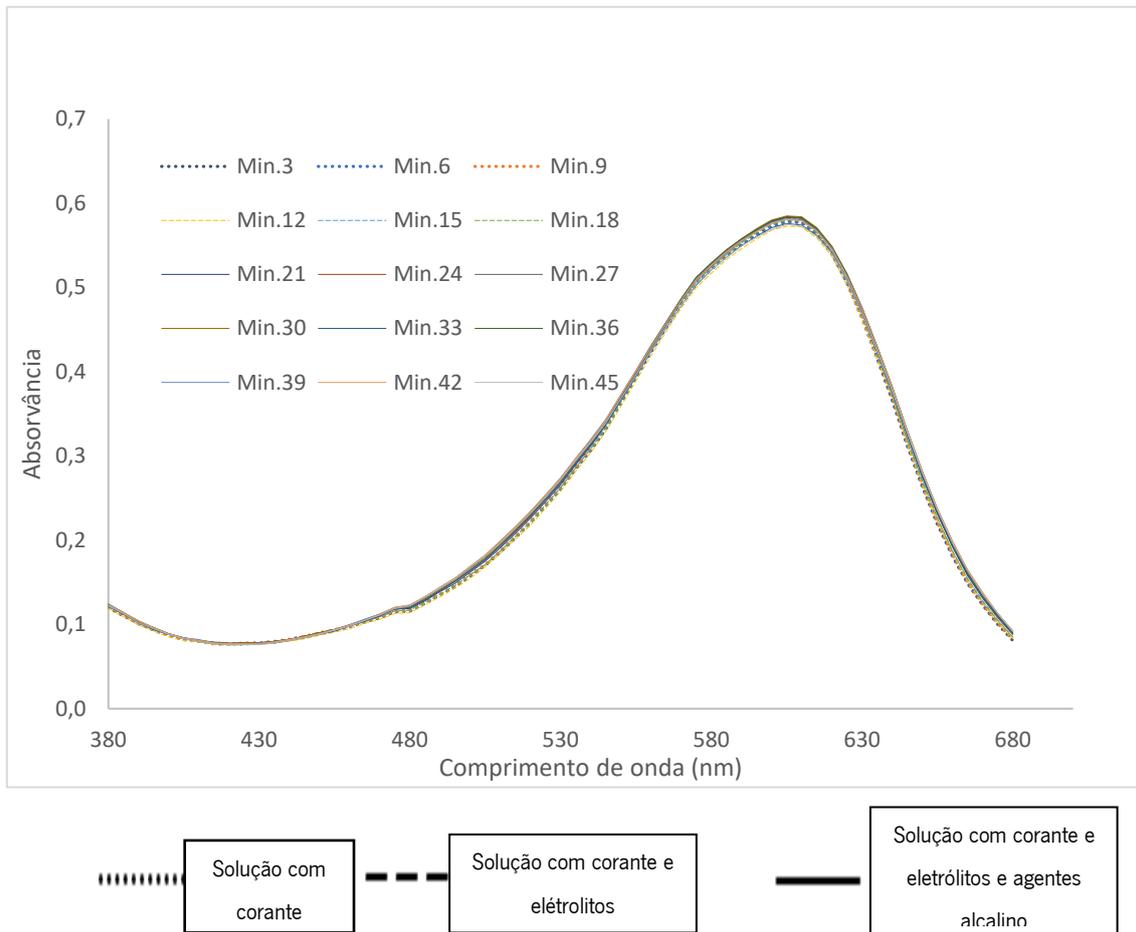


Figura 8: Estabilidade espectral do corante Levafix® Azul CA na solução A.

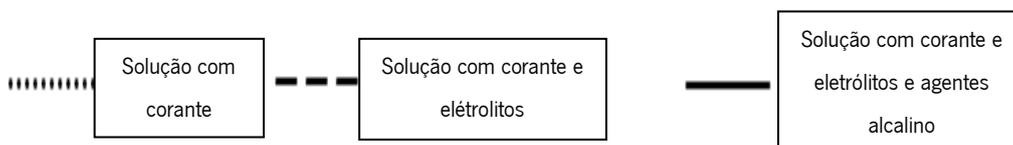
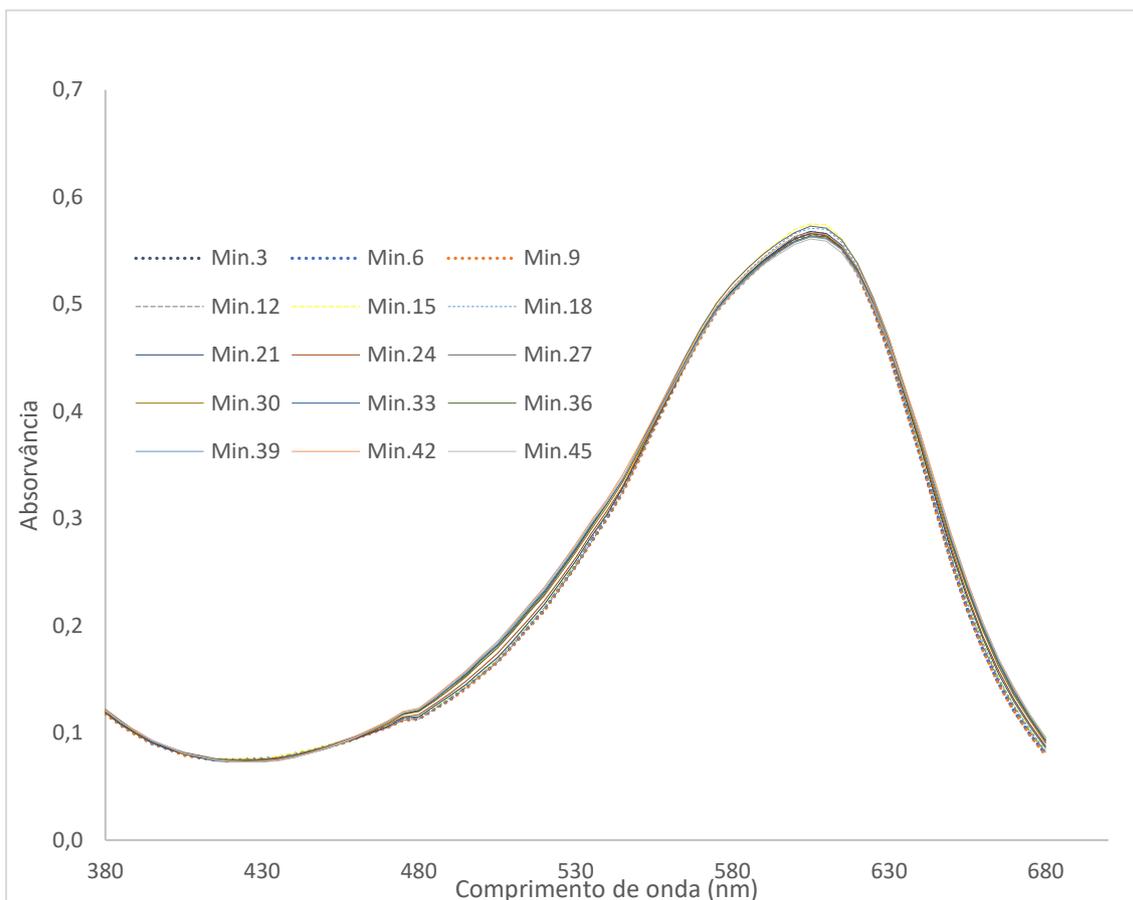


Figura 9: Estabilidade espectral do corante Levafix® Azul CA na solução B.

4.1.3. Corante Levafix® Vermelho CA

Pela análise dos resultados obtidos, apresentados nas figuras 10 e 11, é possível observar-se que o espectro inicial, traçado no momento em que a solução apenas continha corante, apresenta uma absorvância inferior à dos espectros seguintes, traçados em condições análogas, podendo uma vez mais essa situação dever-se à existência de alguns agregados de corante em solução que acabem por dissolver-se devido à agitação e à temperatura da solução. Ultrapassado este primeiro instante, as soluções seguintes com a mesma composição, apresentam espectros praticamente sobrepostos.

Tal como no caso do corante Levafix® amarelo CA, é importante que antes de se proceder à análise das curvas de esgotamento, as soluções de tingimento sejam colocadas na máquina de tingir e feitas circular durante 3-5 minutos, garantindo dessa forma a completa desagregação do corante antes de introduzir o substrato na solução e iniciar o tingimento propriamente dito.

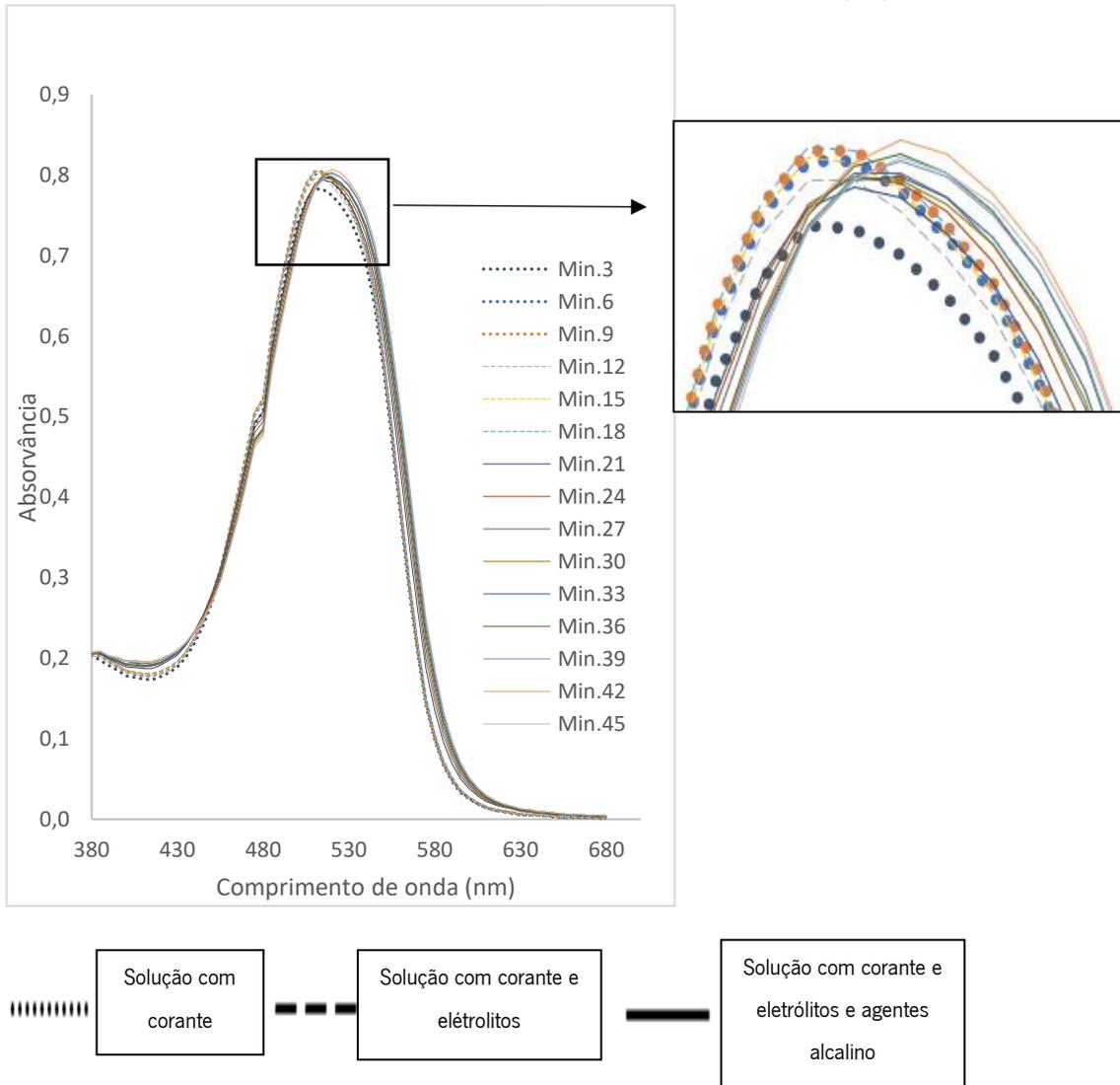


Figura 10: Estabilidade espectral do corante Levafix® Vermelho CA na solução A.

*do cont
ante*

Tal como se constata pela análise das figuras 10 e 11, a adição de cloreto de sódio à solução de tingimento, na concentração de 10g/L, não altera de forma significativa o espectro da solução, tal como se pode constatar pela análise dos espectros traçados entre os 12 e os 18 minutos para ambas as situações, tanto com a solução A na qual foi adicionado hidróxido de sódio como na solução B, na qual foi adicionado carbonato de sódio.

Verifica-se, à semelhança daquilo que acontece com o corante Levafix® amarelo CA, que a adição de carbonato de sódio ou de hidróxido de sódio à solução de tingimento produz alterações espectrais, tal como se pode constatar pela análise dos espectros obtidos entre os 21 e os 45 minutos para ambos os agentes alcalinos, os quais evidenciam desvios batocrómicos e hipercrómicos perceptíveis. Esta alteração prende-se com a alteração significativa do pH da solução, induzida pela adição destes reagentes. É, no entanto, possível verificar que independentemente da composição da solução de tingimento, todos os espectros apresentam praticamente a mesma absorvância aos 450 nm, formando aí um ponto isobéstico. Podemos assim concluir que a aplicação direta da lei de Beer-Lambert, na quantificação da concentração de corante em solução, é apenas viável a este comprimento de onda, uma vez que a absorvância aí registada não depende da composição da solução de tingimento, podendo por isso ser aplicada em qualquer instante do processo de tingimento.

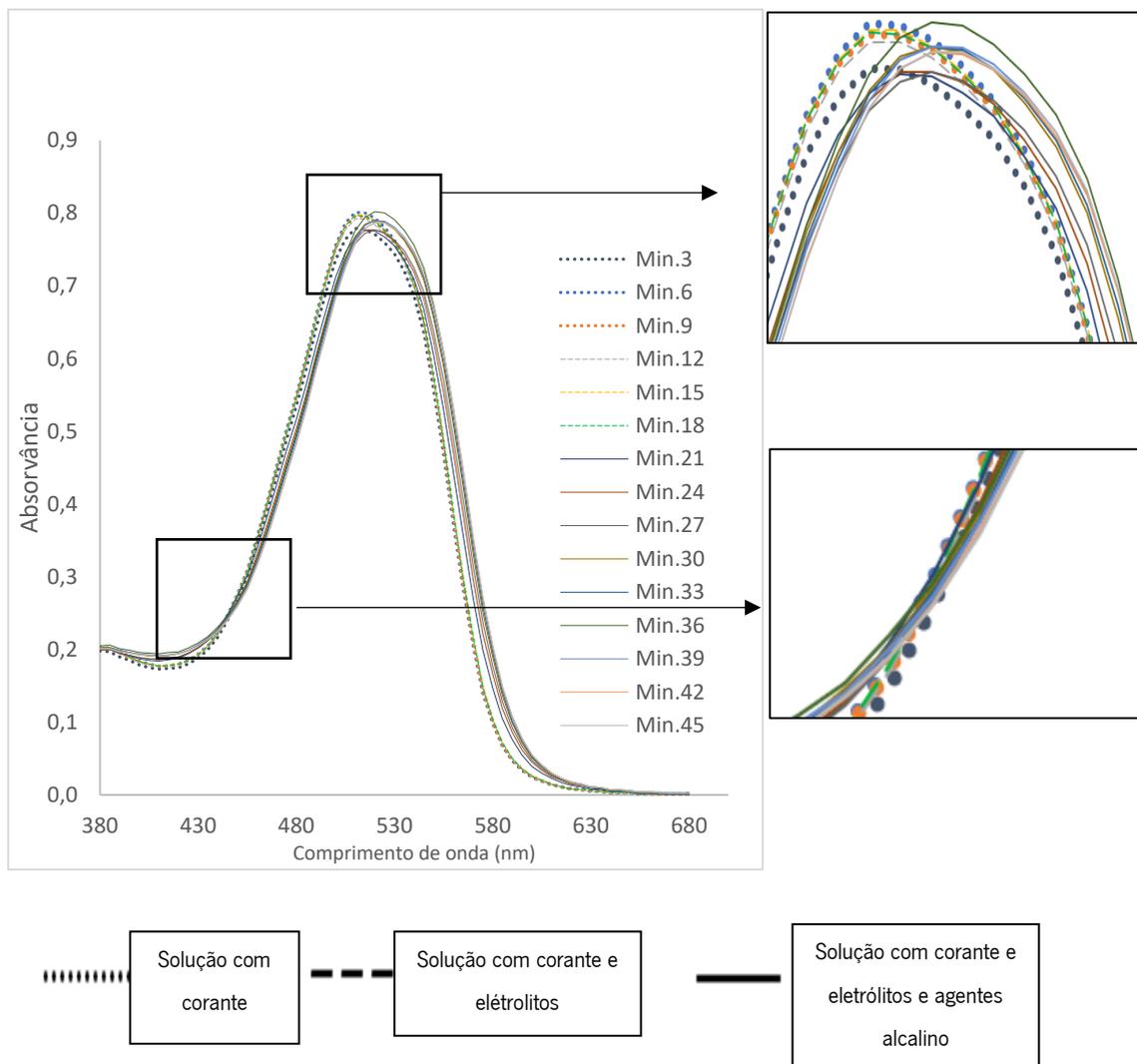


Figura 11: Estabilidade espectral do corante Levafix® Vermelho CA na solução B.

4.2. Análise da Estabilidade Espectral dos Corantes Após Diluição com Solução Tampão

Dadas as alterações do perfil espectral registadas, tanto no corante Levafix® amarelo CA como no Levafix® vermelho CA, foi avaliada a possibilidade de se utilizar uma solução tampão a pH 5, cuja composição foi anteriormente descrita para fazer a diluição das amostras recolhidas, com o objetivo de tentar atenuar as alterações espectrais detetadas.

4.2.1. Corante Levafix® Amarelo CA

Nas figuras 12 e 13 encontram-se representados os resultados obtidos para o corante Levafix® amarelo CA.

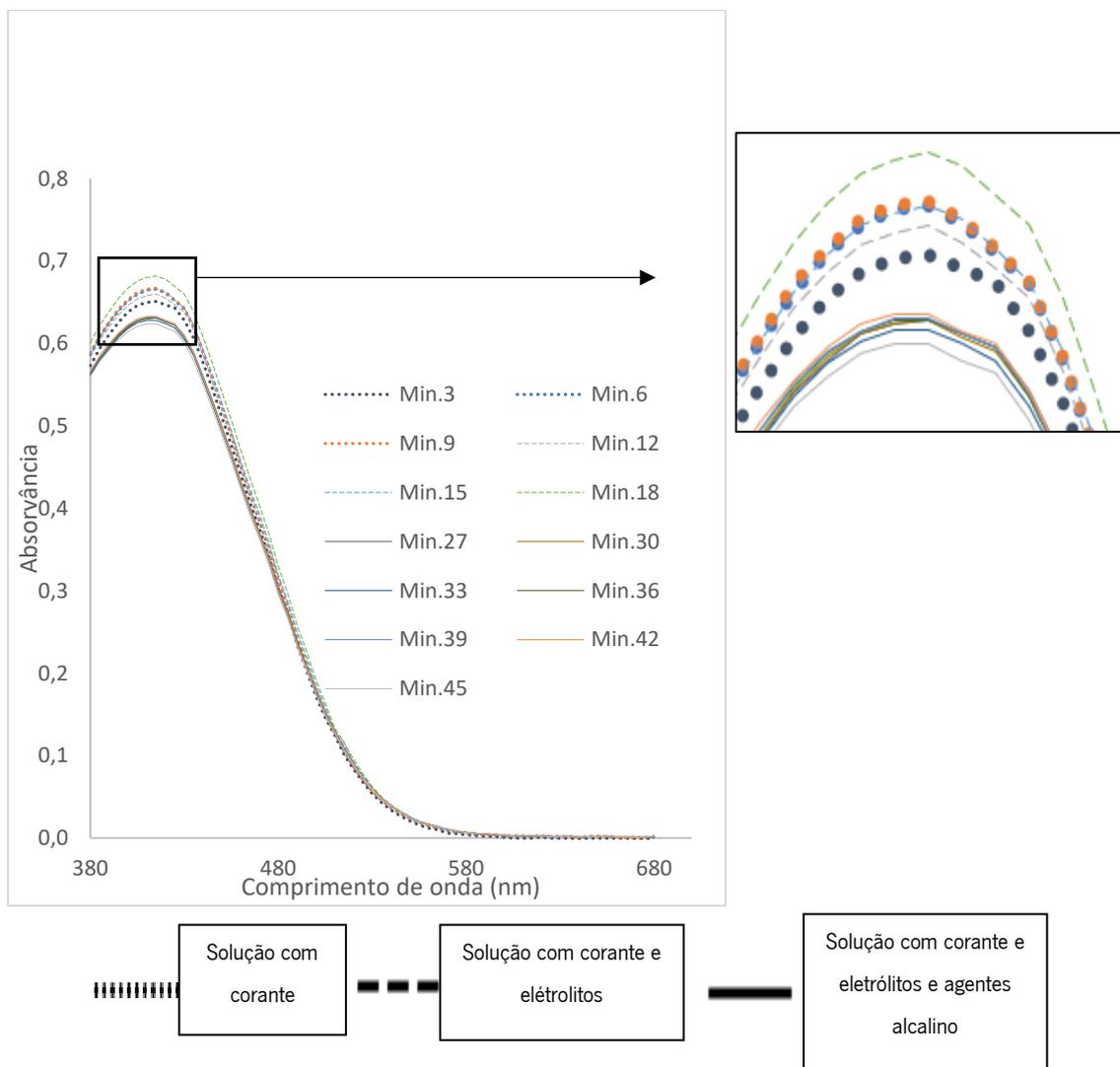


Figura 12: Estabilidade espectral do corante Levafix® Amarelo CA na solução A.

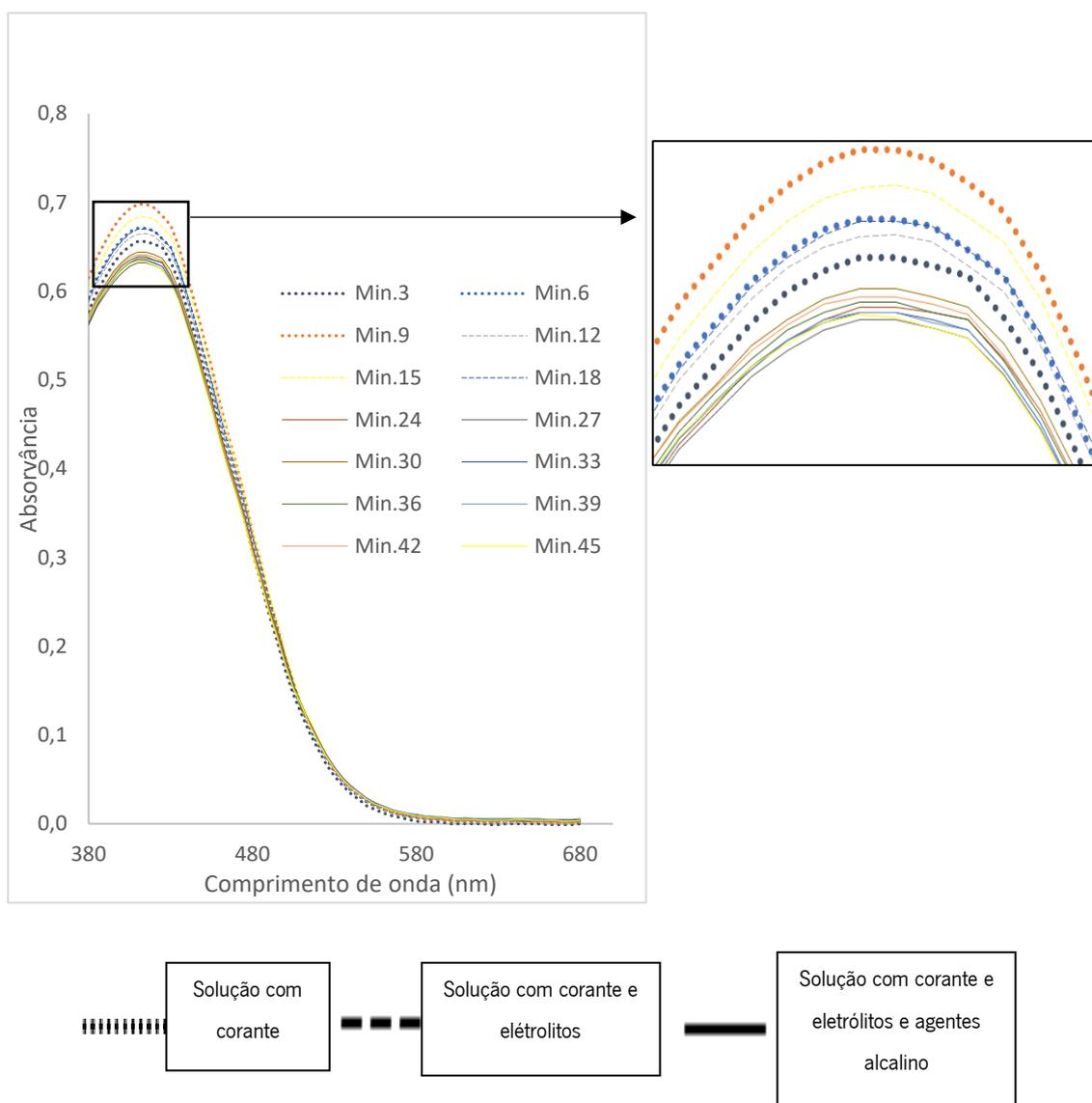


Figura 13: Estabilidade espectral do corante Levafix® Amarelo CA na solução B.

Verificou-se neste caso que independentemente de se utilizar hidróxido de sódio (solução A) ou carbonato de sódio (solução B) como agente alcalino, os desvios espectrais registados são mais perceptíveis no caso das soluções contendo apenas corante e corante na presença de sal. Assim, registam-se desvios hipercrômicos nas soluções que apenas contêm corante, como se pode constatar pela análise das figuras 12 e 13. Este fenómeno poderá estar relacionado com a redução do estado de agregação do corante em solução devido à agitação e temperatura da solução.

Após a adição de agente alcalino, regista-se um forte desvio hipocrômico, que, no entanto, ocorre imediatamente após a alteração do pH da solução mantendo-se os estantes espectros obtidos a partir desse instante praticamente sobrepostos entre si.

4.2.2. Corante Vermelho Levafix CA

Verificou-se pela análise das figuras 14 e 15 que independentemente de se utilizar hidróxido de sódio (solução A) ou carbonato de sódio (solução B), como agente alcalino, os desvios espectrais registados são mais perceptíveis no caso das soluções contendo apenas corante e corante na presença de sal. Assim, registam-se neste caso desvios hipercrômicos, fenómeno que no caso das soluções que apenas contêm corante poderá estar relacionado com a redução do estado de agregação do corante em solução, devido à agitação e à temperatura da solução. Após a adição do agente alcalino, regista-se um forte desvio hipocrômico, mais acentuado no caso da solução B que, no entanto, ocorre imediatamente após a alteração do pH da solução, mantendo-se os estantes espectros obtidos a partir desse instante praticamente sobrepostos entre si.

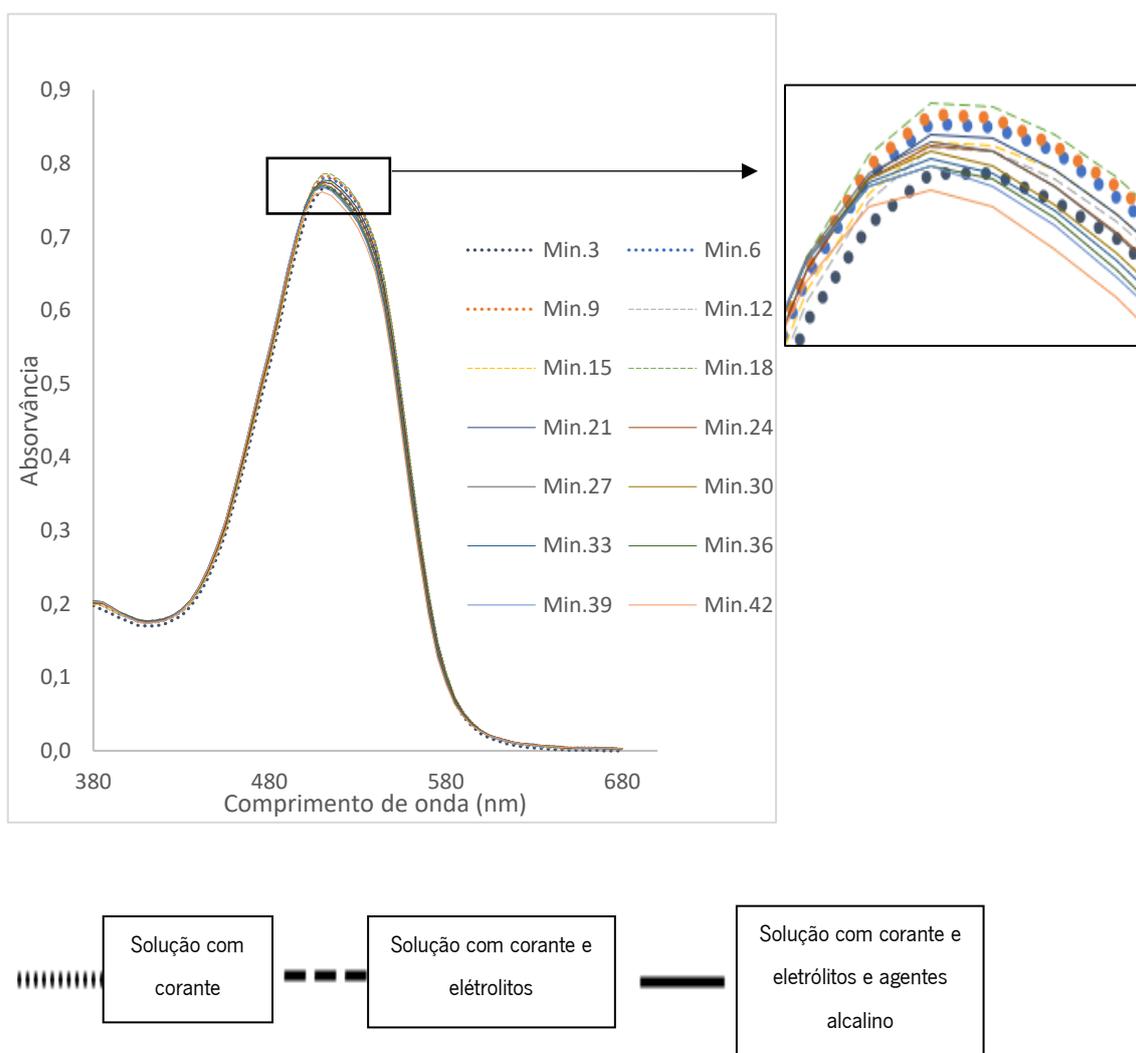


Figura 14: Estabilidade espectral do corante Levafix® Vermelho CA na solução A.

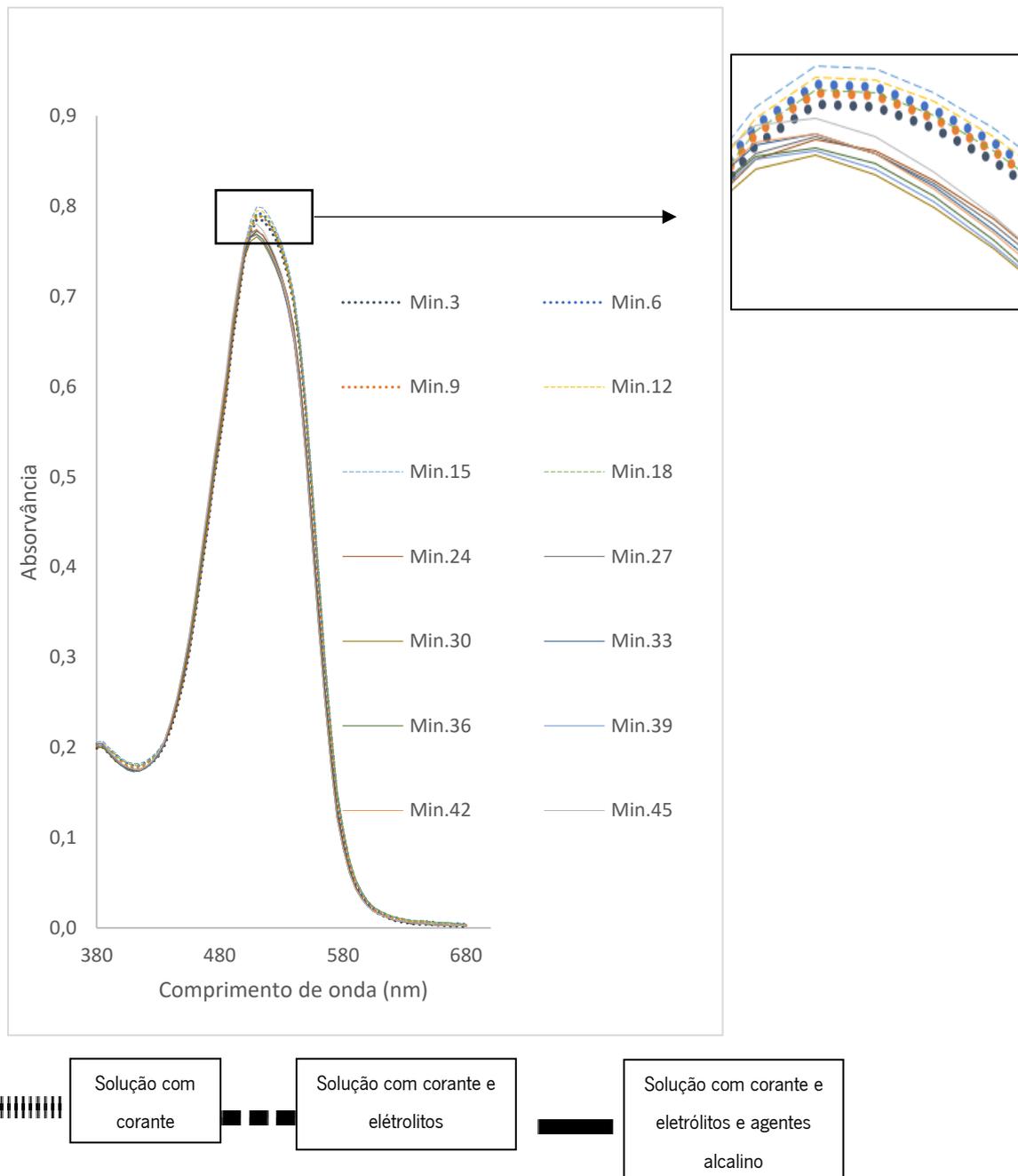


Figura 15: Estabilidade espectral do corante Levafix® Vermelho CA na solução B.

4.2.3. Corante Levafix® Azul CA

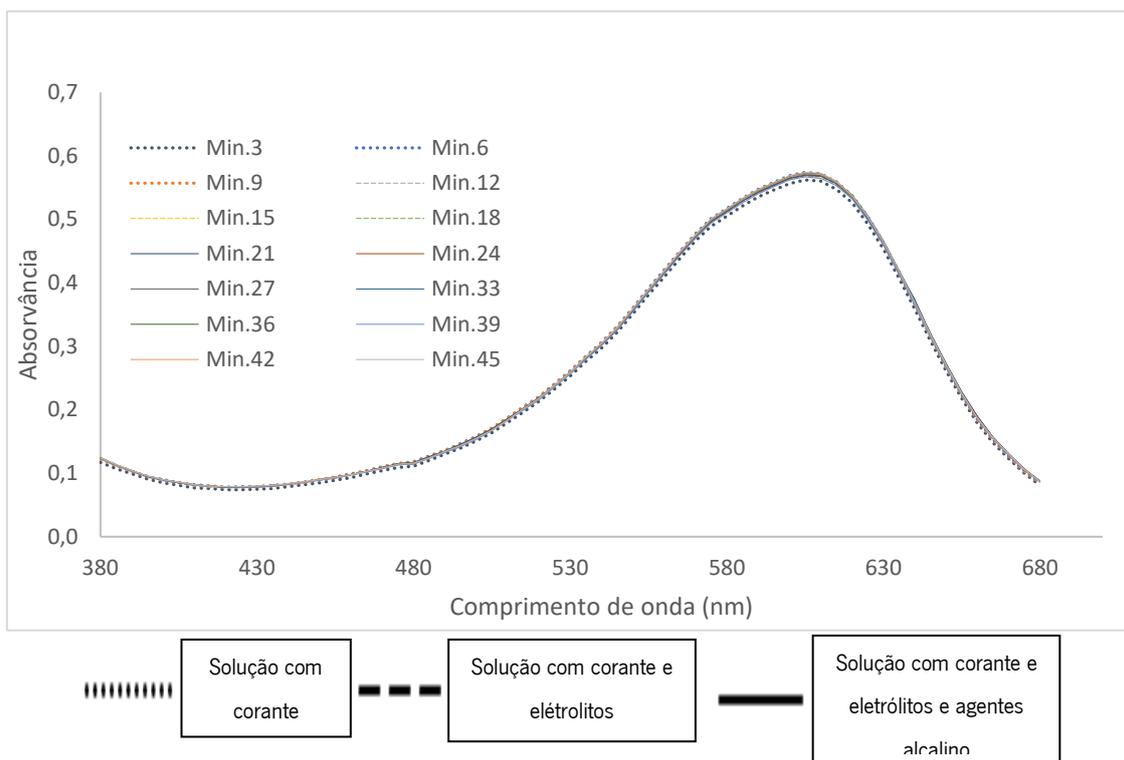


Figura 17: Estabilidade espectral do corante Levafix® Azul CA na solução A.

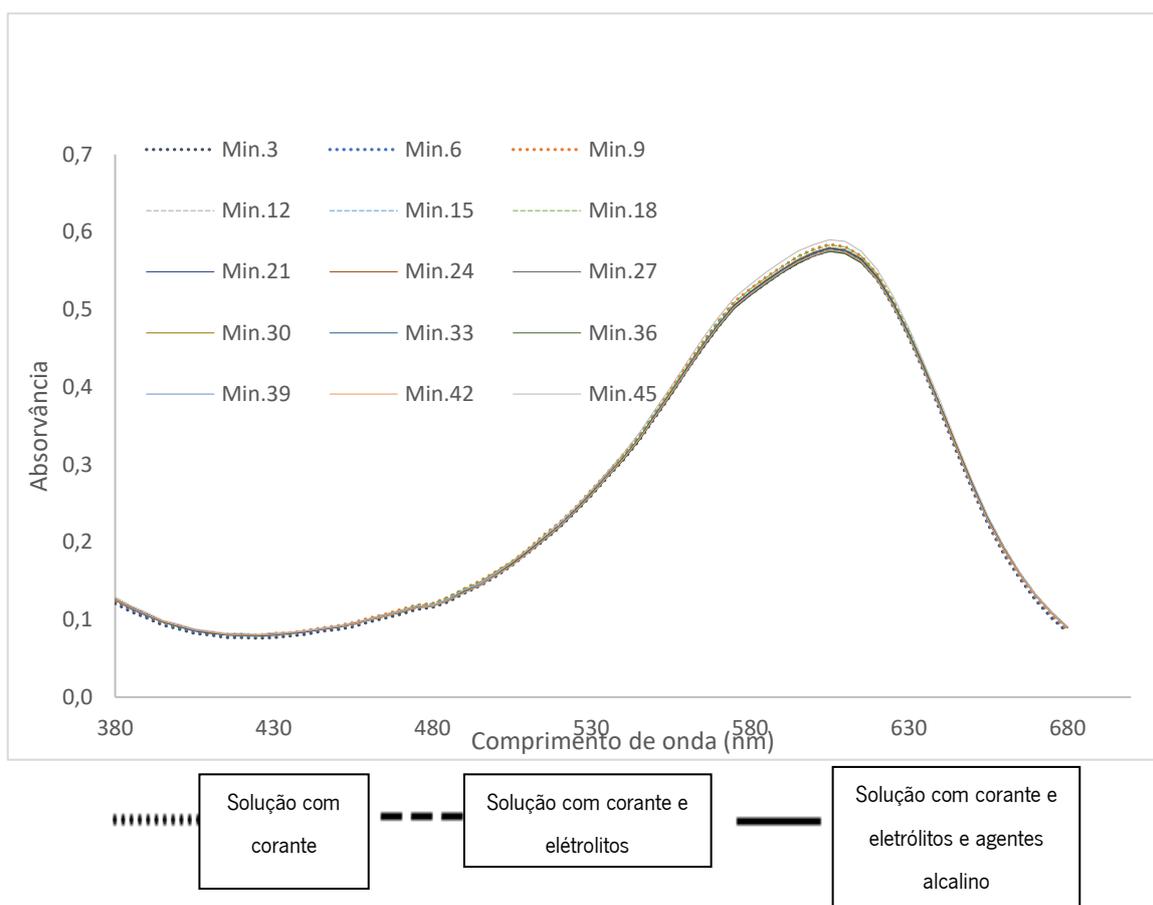


Figura 16: Estabilidade espectral do corante Levafix® Azul CA na solução B.

Como se pode constatar pela análise das figuras 16 e 17, os espectros do corante Levafix® azul CA não apresentam desvios significativos quando diluído com a solução tampão quer se utilize hidróxido de sódio (solução A) quer com carbonato de sódio (solução B) como agente alcalino. Podemos assim concluir que este corante apresenta um comportamento muito semelhante, independentemente de se utilizar água ou solução tampão como solvente.

Em suma, a utilização da solução tampão mostrou-se vantajosa no que diz respeito aos corantes Levafix® amarelo CA e vermelho CA independentemente do agente alcalino utilizado, mas apenas na fase alcalina do processo. Com o corante levafix® azul CA não foram registadas vantagens na sua utilização

4.3. Avaliação da Cinética de Tingimento dos Corantes Aplicados Isoladamente

Após ser realizada toda a análise da estabilidade espectral dos corantes e percebida a influência da adição dos reagentes necessários ao tingimento, passou-se à execução do tingimento e posterior análise da cinética de tingimento.

Não tendo sido possível estabilizar o perfil espectral dos corantes, utilizando a solução tampão testada, optou-se por utilizar água como solvente.

Tendo-se detetado a formação de pontos isobésticos nos corantes Levafix® amarelo CA e Levafix® vermelho CA, a determinação da concentração de corante em solução foi efetuada utilizando o comprimento de onda de máxima absorvância do corante Levafix® azul CA e os comprimentos de onda onde ocorre a formação dos pontos isobésticos no caso dos outros dois corantes. A posterior aplicação da Lei de Beer-Lambert, a estes comprimentos de onda, permitiu determinar as concentrações de cada corante em solução e a partir delas os esgotamentos em cada um dos instantes de tempo avaliados.

4.3.1. Avaliação da Cinética do Processo Industrial

O processo foi realizado e as curvas de esgotamento traçadas para cada corante. Os resultados obtidos pela execução do processo da figura 18 estão representados na figura 19.

No processo industrial facultado pela empresa, o corante e o cloreto de sódio são adicionados no início do processo, entrando o material têxtil após 10 minutos, após 30 minutos de tingimento entra o agente alcalino.

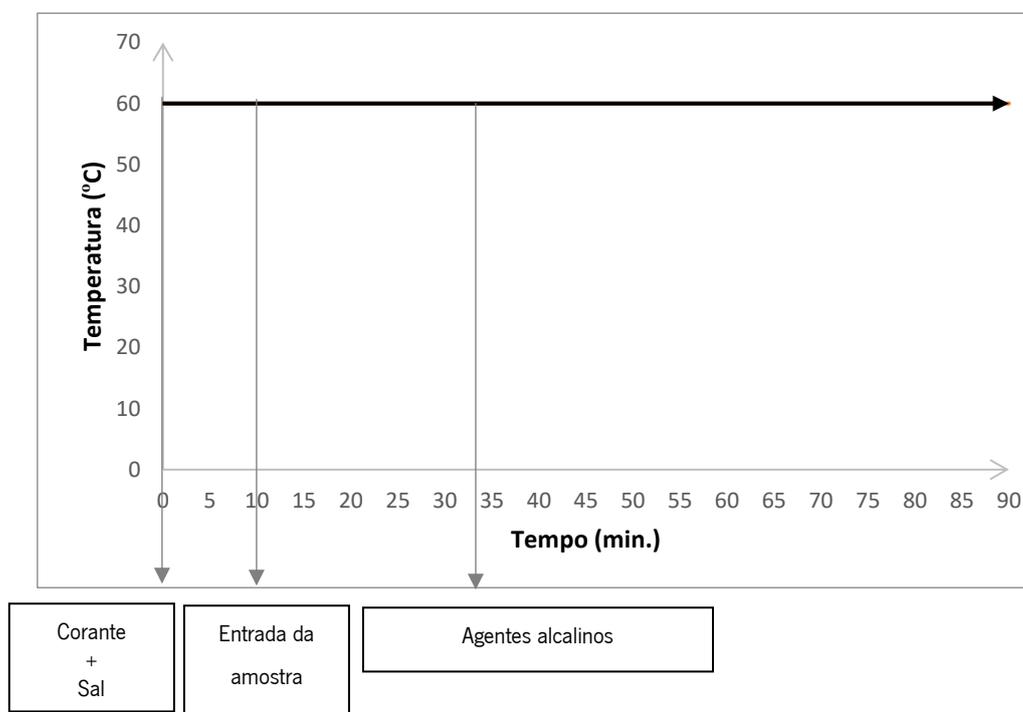


Figura 18: Esquema do processo industrial.

Procedeu-se à avaliação da cinética do tingimento de cada um dos corantes, resultante da utilização do processo representado na figura 18.

Para tal, efetuaram-se tingimento com cada um dos corantes isoladamente nas condições descritas na tabela 1.

Reagentes	Concentração
Corante	0,3 g/L
NaCl	50 g/L
NaOH (70g/L)	10 mL/L
Na ₂ CO ₃	5 g/L
R.B.	1-30
Processo	Processo industrial (Fig. 18)

Tabela 1: Composição da solução de tingimento

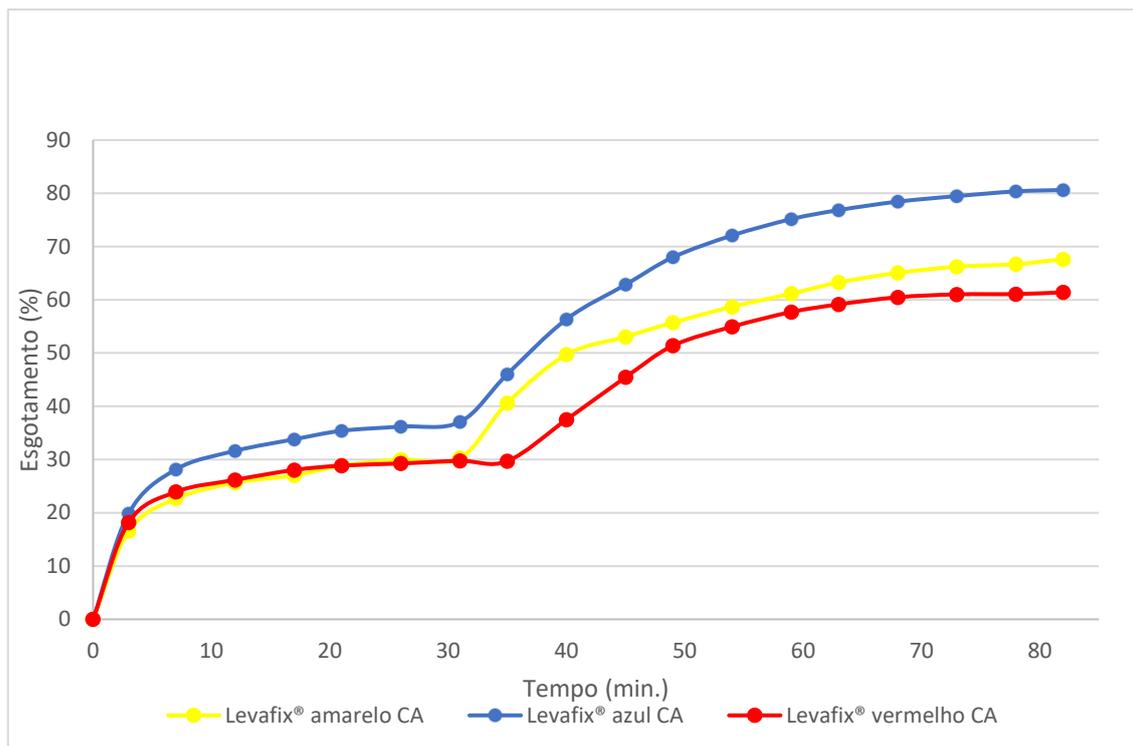


Figura 19: Curvas de esgotamento obtidas pelo processo industrial

Pela análise das curvas de esgotamento obtidas, verificou-se que a velocidade de tingimento no início do processo é demasiado elevada, como se pode constatar pela análise da figura 19, situação que poderá conduzir ao aparecimento de eventuais manchamentos. Também após a adição dos agentes alcalinos se regista um forte incremento na velocidade de tingimento que poderá originar uma distribuição irregular do corante nas fibras.

Verificou-se de igual forma que entre o minuto 10 e 30, o incremento registado no esgotamento não ultrapassa os 5% em qualquer dos corantes analisados. Esta situação indica a existência de períodos de tempo demasiados longos, nos quais a evolução do processo de tingimento é praticamente nula.

É também possível verificar que no momento da interrupção do processo, os corantes Levafix® azul CA e Levafix® amarelo CA ainda não atingiram o equilíbrio, razão pela qual seria necessário prolongar por mais tempo o processo de tingimento.

4.4. Otimização do Processo de Tingimento

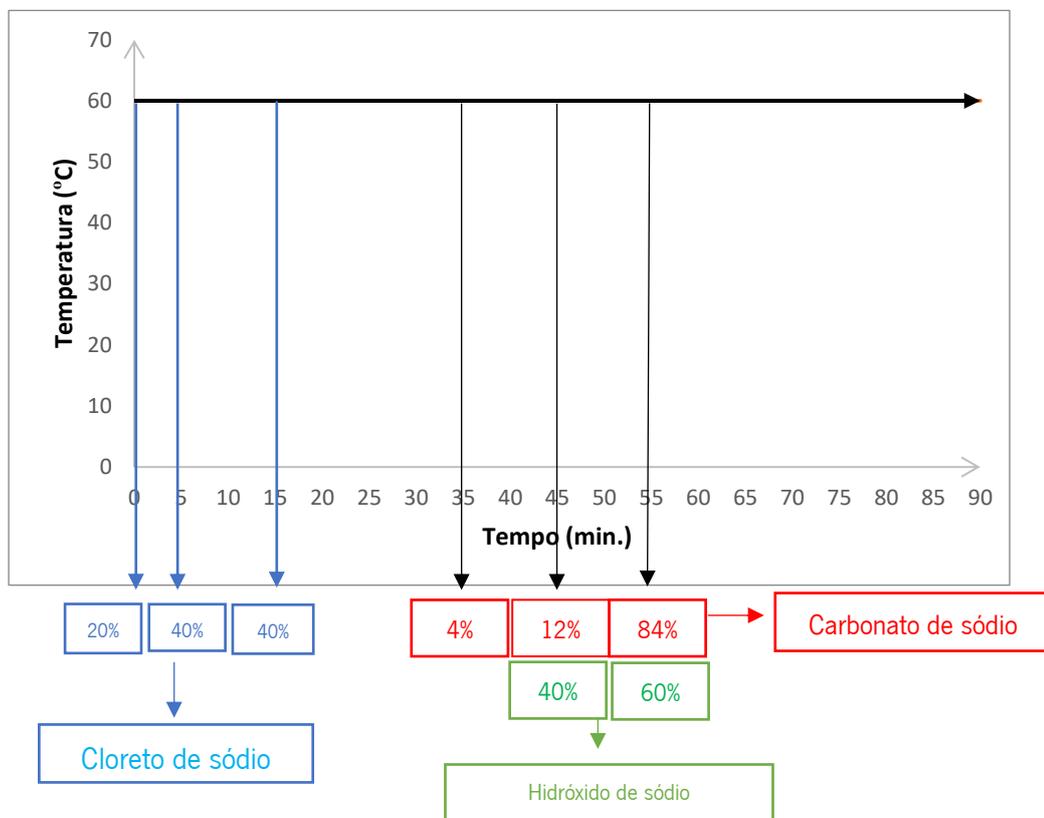


Figura 20: Representação esquemática da simulação do processo industrial.

Identificadas as fragilidades anteriormente descritas no processo industrial, procedeu-se à introdução de algumas correções no mesmo. Assim, numa primeira fase optou-se por dosear a entrada de sal e dos agentes alcalinos, da forma representada no processo esquematizado na figura 20.

Procedeu-se então à avaliação da cinética tintorial de cada um dos corantes aplicados isoladamente, resultante da aplicação do novo processo, tendo-se obtido os resultados apresentados na figura 20.

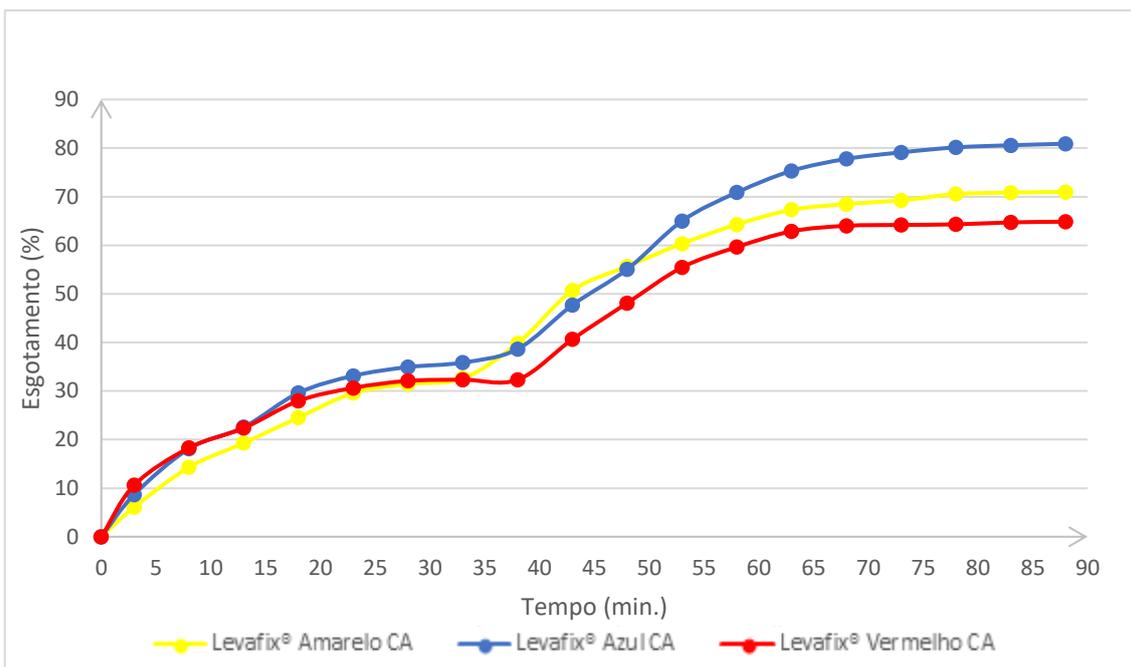


Figura 21: Curvas de esgotamento obtidas após correções introduzidas no processo de tingimento industrial

As alterações introduzidas no processo apresentaram resultados relevantes na etapa inicial do processo, verificando-se que o declive das curvas é menos acentuado nessa fase, e evolui de forma mais linear ao longo dos primeiros 30 minutos de tingimento.

Verifica-se, no entanto, que apesar de se registarem ligeiras melhorias na etapa alcalina do processo, a velocidade de tingimento continua ainda a ser relativamente elevada e potencialmente geradora de distribuição irregular do corante nas fibras.

No momento da interrupção do processo é possível verificar que os corantes Levafix® vermelho e Levafix® amarelo já atingiram o equilíbrio, o mesmo não se podendo dizer no caso do corante Levafix® azul.

No que se refere ao rendimento do processo, não se registam alterações muito significativas, sendo no entanto de realçar um ligeiro aumento no rendimento dos corantes Levafix® vermelho e Levafix® amarelo.

Identificadas as anomalias ainda existentes no processo, procedeu-se a vários reajustamentos no doseamento do sal e dos agentes alcalinos, encontrando-se os vários ajustes e resultados obtidos representados nos anexos.

Após várias tentativas, concluiu-se que o processo que apresenta resultados mais interessantes é o representado na figura 22, através da aplicação do qual foram obtidas as curvas de esgotamento representadas na figura 23.

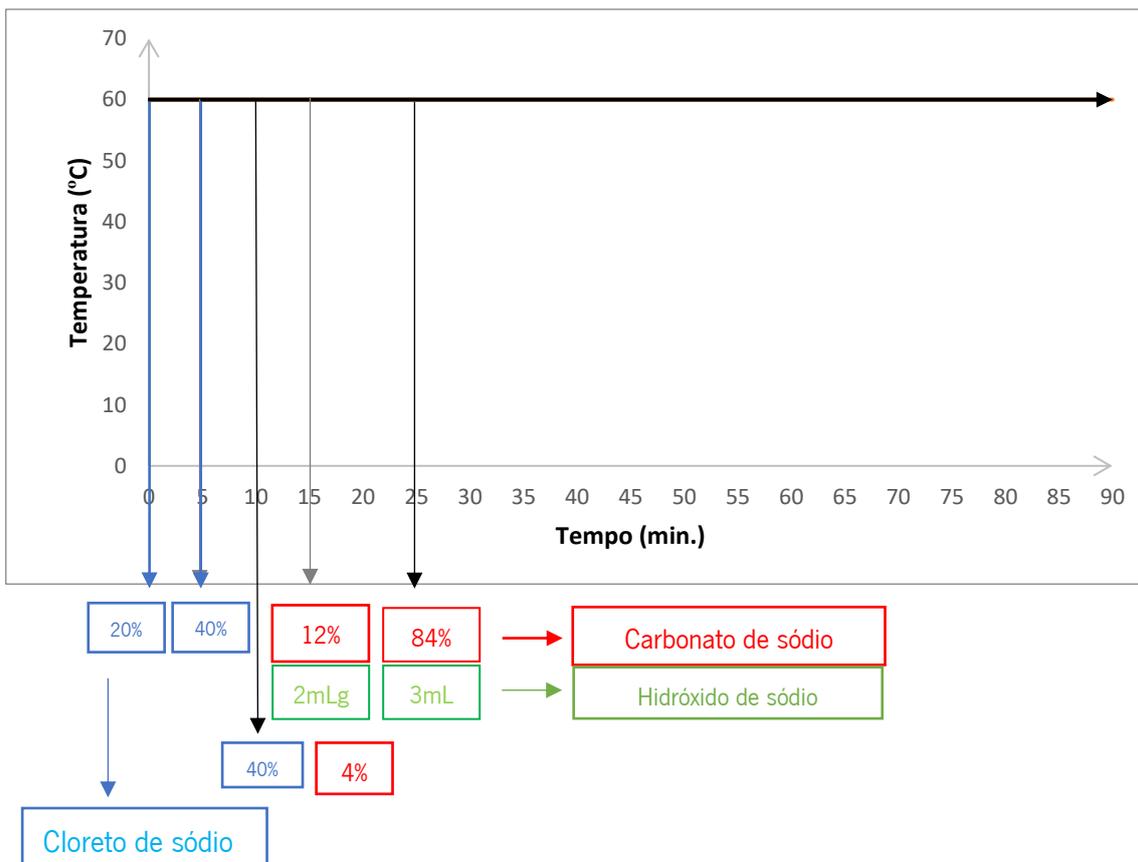


Figura 22: Representação esquemática do processo final otimizado.

As curvas de esgotamento obtidas pela aplicação do processo de tingimento otimizado, representado na figura 22, apresentaram um comportamento próximo daquele que foi idealizado, tal como se comprova pela análise da figura 23.

Assim verifica-se que os corantes não apresentam, agora, velocidades de tingimento demasiado elevadas em nenhuma etapa do processo e que a mesma se mantém praticamente constante até

próximo dos 30 minutos. Consegue-se desta forma que os corantes se distribuam mais uniformemente por todo o material, reduzindo o risco de manchamentos.

Relativamente ao rendimento do processo, é possível constatar que quando comparado com o processo industrial, o corante Levafix® azul CA apresenta neste caso um rendimento ligeiramente inferior. Por sua vez, o corante Levafix® amarelo CA exibe um aumento significativo no rendimento, que se traduz num acréscimo de mais de 4% de corante esgotado. Por fim, o corante Levafix® vermelho CA apresenta rendimento muito semelhante quando aplicado pelos dois processos.

O facto de todos os corantes terem já atingido o equilíbrio ao minuto 55, pressupõem que o processo de tingimento poderá ser interrompido bastante mais cedo do que no processo original, no qual ao minuto 85 o corante Levafix® azul CA não tinha ainda atingido o equilíbrio. Obviamente esta redução no tempo total de processamento acarreta enormes benefícios do ponto de vista económico e ambiental. De igual forma, a redução dos tempos de tratamento se traduz em vantagens do ponto de vista da qualidade do produto final, dada a menor exposição das fibras ao meio de tratamento.

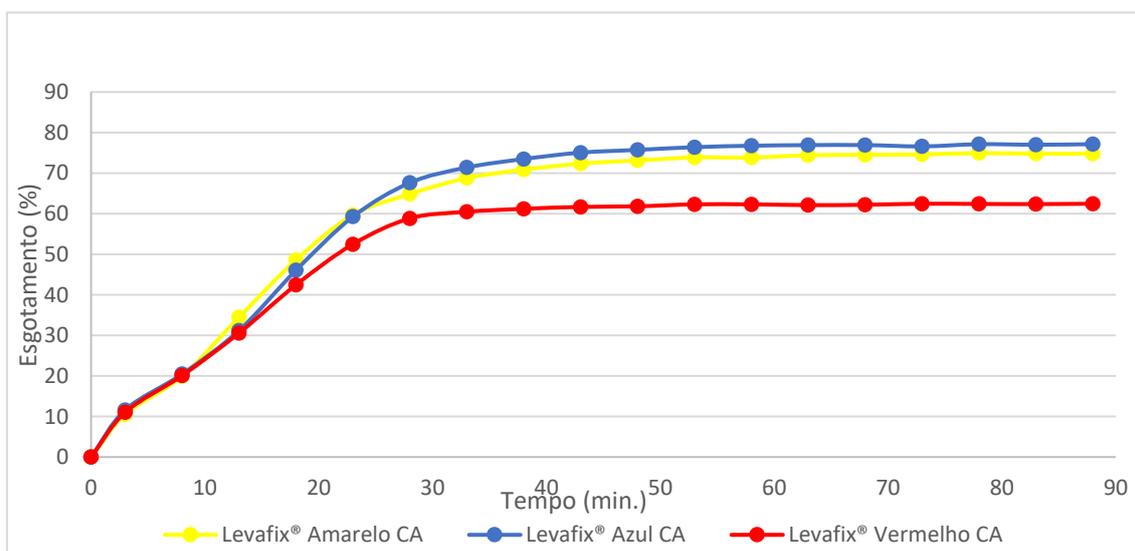


Figura 23: Curvas de esgotamento dos corantes estudados individualmente no processo desenvolvido.

4.4.1. Avaliação Crítica da Cinética de Tingimento dos Corantes Aplicado em Tricromia

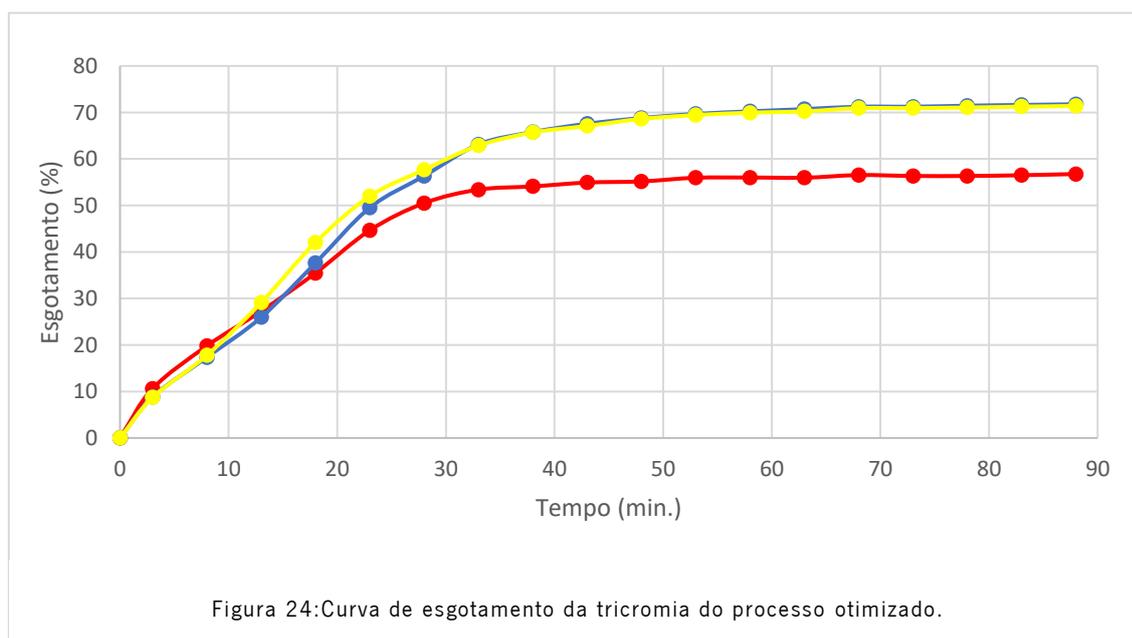
Concluída a análise das curvas de esgotamento dos corantes isolados, passou-se ao tingimento com a tricromia. A composição da solução de tingimento encontra-se descrita na tabela 2 e o processo de tingimento utilizado corresponde ao processo otimizado, esquematizado na figura 22.

Reagentes	Concentração
Corante	0,3 g/L
NaCl	50 g/L
NaOH (70g/L)	10 mL/L
Na ₂ CO ₃	5 g/L
R.B.	1-30
Processo	Processo otimizado (Fig. 22)

Tabela 2: Composição da solução de tingimento para a tricromia

Uma vez que todas as análises anteriores foram realizadas com a aplicação isolada de cada um dos corantes estudados, pretende-se com a realização deste ensaio avaliar se o comportamento dos corantes em mistura é ou não semelhante aquele que demonstraram quando aplicados isoladamente.

Avaliando os resultados apresentados na figura 24 é possível constatar que o perfil das curvas de esgotamento apresentadas na figura 23, correspondentes à aplicação dos corantes isolados,



podendo por isso concluir-se que as conclusões anteriormente obtidas podem ser extrapoladas para a aplicação dos corantes em mistura.

4.5. Identificação do Término do Processo de Tingimento

Tendo-se concluído no ponto anterior que todos os corantes atingiram o equilíbrio ao minuto 55, quando aplicados pelo processo otimizado, torna-se importante perceber o momento a partir do qual podemos dar por finalizado o processo.

Sabe-se que o facto de os corantes terem atingido o equilíbrio não significa por isso que o tingimento pode ser interrompido nesse instante, uma vez que é necessário dar tempo para que o corante depois de adsorvido, complete o seu processo de difusão e se fixe nas fibras.

Neste contexto, entendeu-se que seria útil realizar vários tingimentos com tempos de duração entre 55 e 90 minutos, avaliando para cada uma das amostras tingidas, o espectro de refletância, a solidez à lavagem doméstica e industrial e a solidez à fricção a seco e a húmido. Nos casos em que o corante não tenha completado o processo de fixação, será expectável que as respetivas amostras apresentem refletâncias superiores, da remoção de corante não fixado. Por sua vez, a solidez à lavagem e à fricção a seco e a húmido tenderá a ser tanto pior quanto mais radial for o tingimento.

4.5.1. Avaliação dos Espectros de Refletância das Amostras Tingidas

Avaliados os resultados apresentados na figura 25, é possível identificar que todas as amostras com tempos de tingimento igual ou superior a 60 minutos apresentaram espectros sobrepostos.

Pode daqui concluir-se que todas as amostras apresentam a mesma cor e que com base nesta análise o processo e tingimento pode ser interrompido aos 60 minutos.

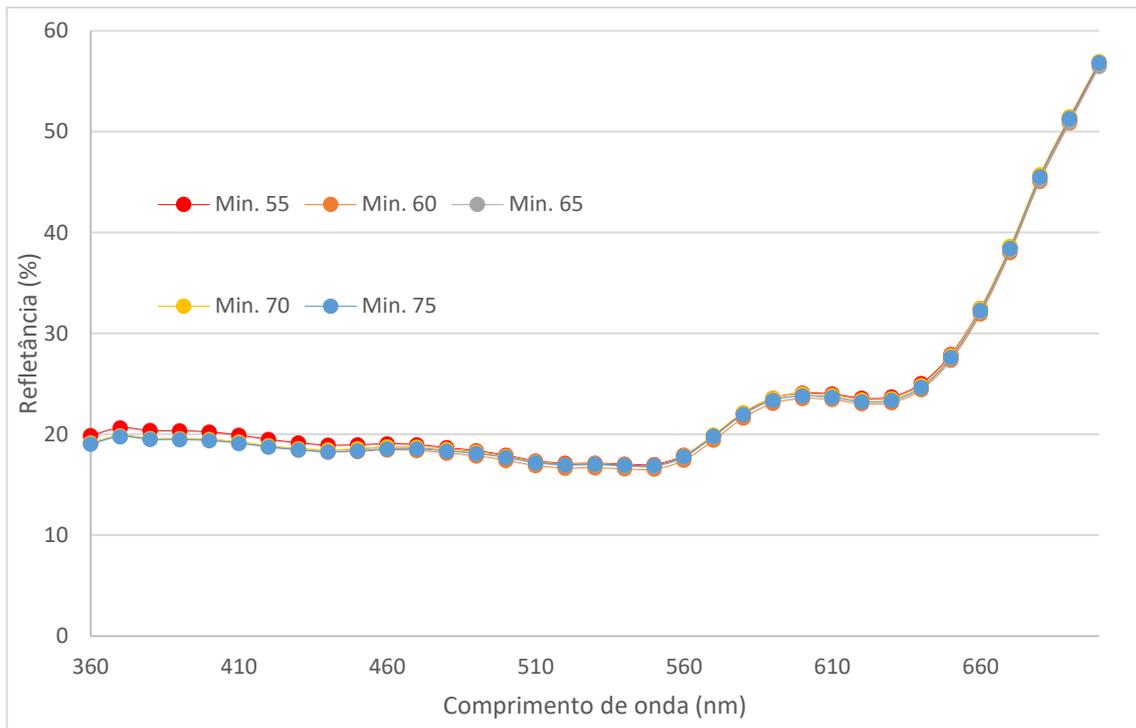


Figura 25: Espectros de refletância das amostras tingidas pelo processo otimizado.

4.5.2. Resultados à Solidez dos Tintos à Fricção a Seco e a Húmido

A avaliação do manchamento do tecido testemunho e a alteração de cor das amostras utilizadas nos testes de solidez dos tintos à fricção foi realizada com recurso à escala de cinzentos.

Os resultados obtidos na análise do manchamento, nos ensaios de solidez à fricção a seco e a húmido, foram de grau 5. O mesmo se verificou para a diferença de cor tendo-se também obtido o grau 5 para todas as amostras.

Sendo a solidez à fricção a seco e a húmido muito boa em todos os casos, é expectável que em todas as amostras o corante se encontre já no interior das fibras e não à sua superfície. Se tal não acontecesse, parte dele seria facilmente removido no decorrer dos ensaios de solidez à fricção.

Daqui se conclui que a interrupção do processo de tingimento a partir dos 55 minutos não levanta problemas do ponto de vista da solidez à fricção.

4.5.3. Resultados do Teste de Solidez dos Tintos à Lavagem Doméstica e Industrial

Nos ensaios de solidez à lavagem doméstica e industrial, procedeu-se à avaliação do manchamento no testemunho multifibras e à alteração de cor da amostra tingida.

Verificou-se em todos os casos que a alteração de cor da amostra foi nula, sendo por isso atribuído o grau 5. Relativamente ao manchamento do testemunho, os resultados obtidos, apresentados na tabela 3, foram também semelhantes para todas as amostras avaliadas.

Pode daqui concluir-se que o tingimento pode ser interrompido a partir do minuto 55 sem que se registre qualquer degradação da solidez à lavagem doméstica e industrial.

Manchamento						
Lã	Acrilica	Poliéster	Poliamida	Algodão	Diacetato	Média
4-5	4-5	5	4-5	5	5	5

Tabela 3: Resultados do manchamento do testemunho.

4.5.4. Resultados da Observação Microscópica

Tendo como objetivo avaliar a possível existência de tingimento radial, foi realizado uma observação microscópica do corte transversal de fibras tingidas durante 55 minutos. O processo usado para o corte transversal necessita do uso de outra fibra como “fundo”. Foi realizado o mesmo processo, mas desta vez com fibras não tingidas para que se perceba as diferenças.

Nas figuras 26 e 27, encontram-se as imagens obtidas na observação microscópica com uma ampliação de 40X.

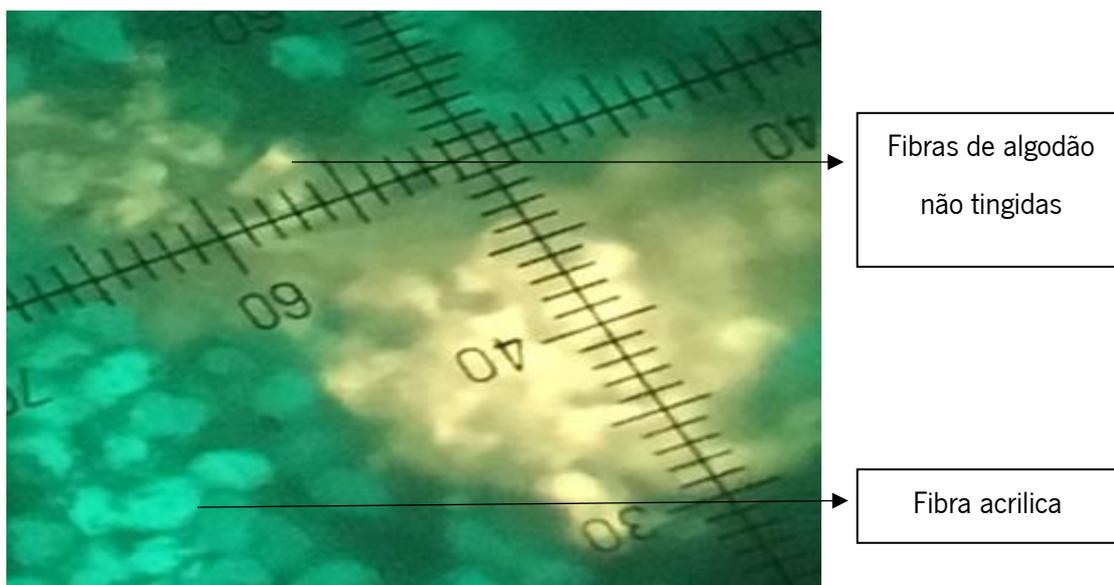


Figura 26: Observação microscópica de fibras de algodão antes do tingimento.

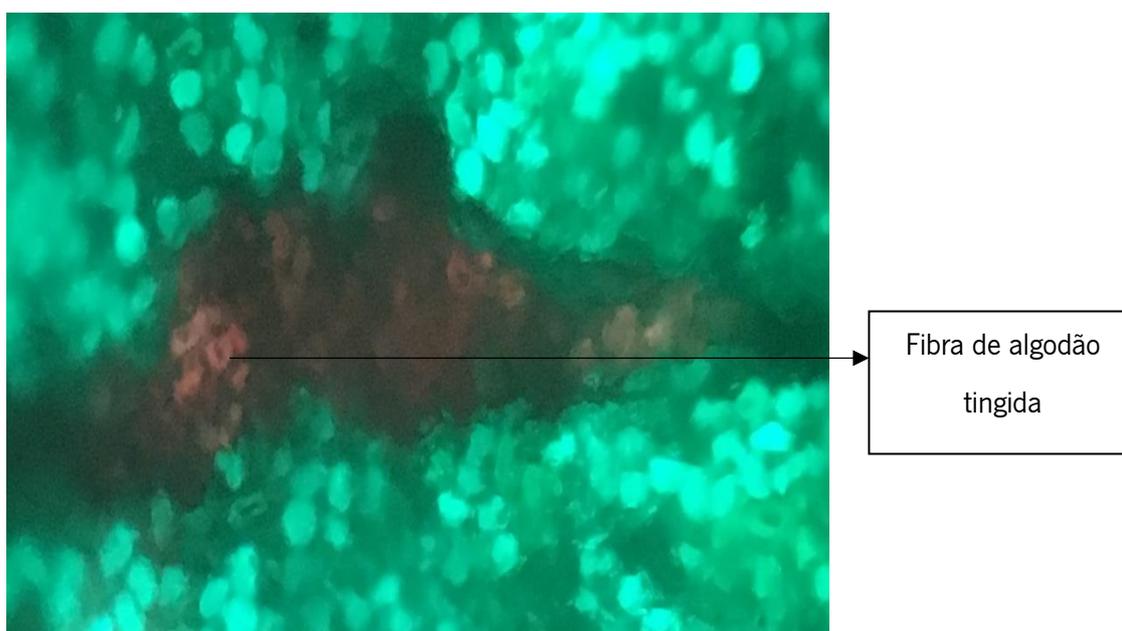


Figura 27: Observação microscópica das fibras tingidas.

Embora a ampliação e a resolução das imagens não permitam conclusões, é possível verificar que não se detetam mais claras nas regiões mais exteriores das fibras, características de um tingimento radial.

5. Conclusão e Perspetivas Futuras

5.1. Conclusão

Concluído o presente trabalho, constata-se que os objetivos inicialmente definidos foram alcançados. Assim, partindo do processo de tingimento original, foi possível conceber um novo processo, capaz de corrigir as principais anomalias detetadas, nomeadamente no que se refere à existência de etapas com velocidade de tingimento demasiado elevada e tempos de processamento demasiado longos.

Sendo o processo de tingimento original um processo isotérmico, a correção das anomalias identificadas passaria obrigatoriamente pela redefinição da forma como se procede à adição dos produtos auxiliares. Nesse sentido, foram definidos novos programas de doseamento de sal e agentes alcalinos, testados em ambiente laboratorial. Pela sua aplicação, conseguiu-se alterar substancialmente o comportamento tintorial dos corantes, uniformizando a sua velocidade de tingimento ao longo do processo, tornando a sua absorção praticamente linear ao longo do tempo e fazendo com que o equilíbrio do processo de tingimento seja alcançado num período de tempo bastante mais curto.

Esta alteração do comportamento tintorial dos corantes revela-se especialmente importante, uma vez que permite reduzir o risco de manchamento e em simultâneo, reduzir os tempos de processamento em cerca de 30 minutos, tornando os processos mais seguros, mais económicos e mais sustentáveis.

Apesar das alterações introduzidas reduzirem substancialmente os tempos de processamento, a qualidade do produto final não foi afetada, tendo-se comprovado que a solidez à lavagem e à fricção a seco e a húmido permanece inalterada, quando comparada com os resultados obtidos pela aplicação do processo original. De igual forma se comprovou que, concluído o tingimento, o corante se encontra uniformemente distribuído por toda a fibra, não se evidenciando quaisquer indícios de tingimento radial.

Concluindo, o processo de tingimento otimizado corrige as principais anomalias detetadas no processo original, permitindo a obtenção de tintos de boa qualidade, em tempos mais curtos e com menor probabilidade de obtenção de produtos não conformes, aumentando dessa forma a rentabilidade do processo e os índices de produtividade da empresa.

Os resultados obtidos permitem também realçar a importância deste tipo de estudo ao nível da política de gestão empresarial, pouco habitual a nível industrial, mas que pode trazer enormes benefícios para as empresas, aumentando os seus níveis de competitividade, tornando-as mais aptas para enfrentar os desafios que os mercados em que se inserem lhes colocam.

5.2. Perspetivas Futuras

Apesar dos excelentes resultados obtidos no âmbito deste estudo, seria importante que o processo desenvolvido fosse testado em ambiente industrial, para que se possa comprovar a sua aplicabilidade nesse contexto. Assim, seria interessante que no futuro se procedesse a esse estudo, avaliando a eventual necessidade de se proceder à introdução de outros tipos de ajustamentos.

Seria de igual forma importante avaliar o processo quando aplicado a outras tricromias de corantes reativos e aferir a sua possível utilização nesses casos.

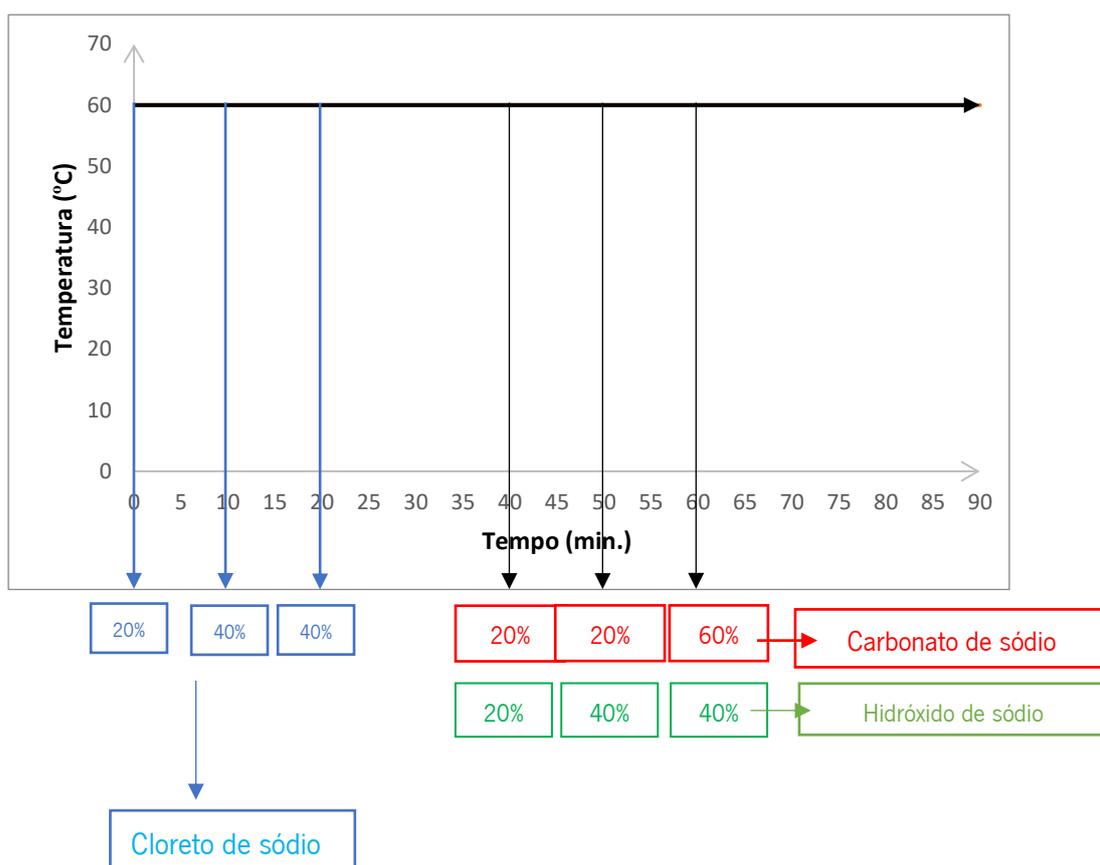
Bibliografia

- Araújo, M. D., & Castro, E. M. (1984). Manual de Engenharia Têxtil. Em M. D. Araújo, & E. M. Castro, *Manual de Engenharia Têxtil* (pp. 48-53, 716-734). Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Broadbent, A. D. (2001). Basic Principles of Textile Coloration. Em A. D. Broadbent, *Basic Principles of Textile Coloration* (pp. 197-214). Canadá: Society of Dyers and Colourists.
- Burkinshaw, S. M. (2016). Physico-chemical Aspects of Textile Coloration. Em S. M. Burkinshaw, *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration* (pp. 153-241). West Yorkshire, UK: Society of Dyers and Colorists.
- Clark, M. (2011). Handbook of textile and industrial dyeing, volume 1. Em M. Clark, *Handbook of textile and industrial dyeing, volume 1* (pp. 1-28, 184-206, 303-359). Philadelphia, USA: Woodhead Publishing Limited.
- Clark, M. (2011). Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Volume 2. Em M. Clark, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Volume 2* (pp. 129-146). Philadelphia, USA: Woodhead Publishing.
- Comelo, M. F. (2002). *Control of dyeing processes by colour*. Universidade de Leeds, UK: Society of dyers and colourists.
- Gomes, J. I. (2001). Química das Cores e Corantes. Em J. I. Gomes, *Química das Cores e Corantes* (pp. 31-35). Braga.
- Hickman, W. S. (1995). *Cellulosics Dyeing*. Manchester, UK: Society of Dyers and Colourists.
- J. Park, J. S. (2009). *Coloration Technology*. Nottingham, UK: Society of Dyers and Colourists.
- J. Park, J. S. (2009). Evolution of right-first-time dyeing production. *Coloration Technology*.
- John A. Taylor, K. P. (2001). The dyeing of cotton with hetero bi-functional reactive dyes containing both a monochlorotriazinyl and a chloroacetyl amino reactive group. *Dyes and Pigments*, 145-152.
- Marsh, L. T. (1951). An Introduction To Textile Bleaching. Em L. T. Marsh, *An Introduction To Textile Bleaching* (p. 151). Londres: Chapman and Hall LTD.

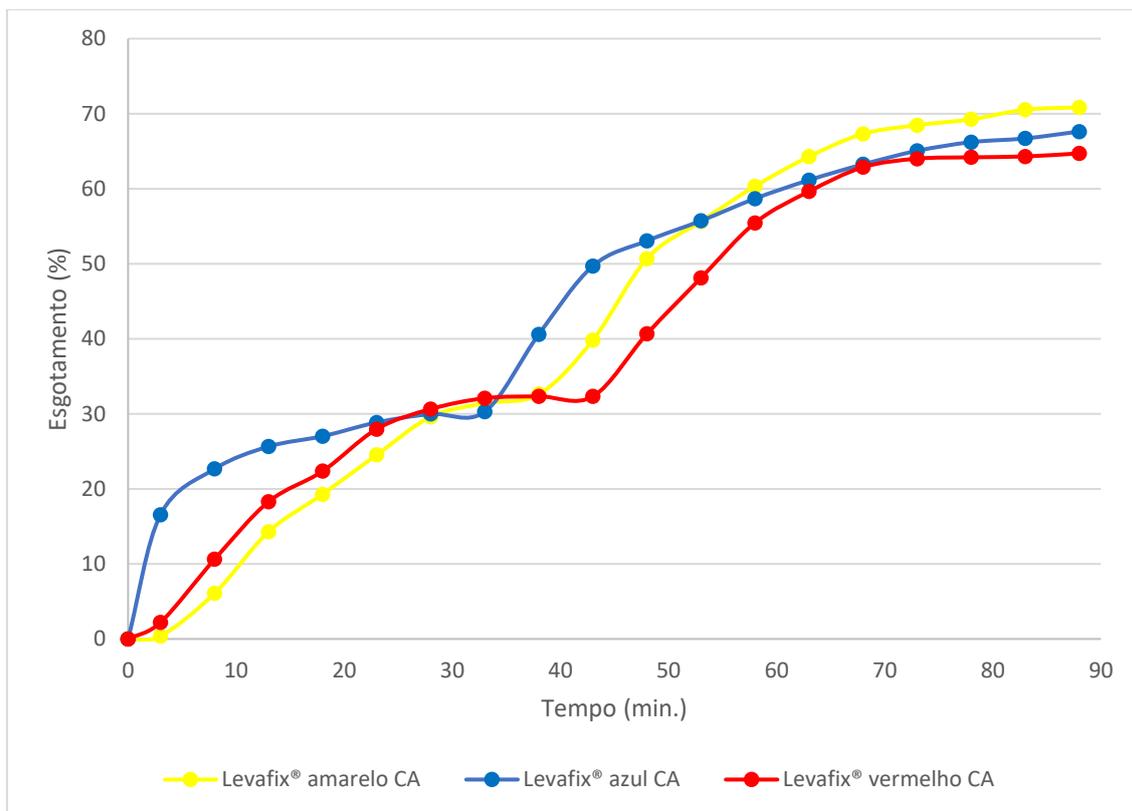
- Park, J. (1985). *Optimisation of batchwise dyeing process*. Leicester, Irlanda: Society of Dyers and Colourists.
- Perkins, W. S. (1996). Textile Coloration and Finishing. Em W. S. Perkins, *Textile Coloration and Finishing* (p. 99). North Carolina: Carolina Academic Press.
- R. Shamey, X. Z. (2014). *Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process*. Cambridge, UK: Woodhead publishing.
- Renfrew, A. H. (1999). *Reactive Dyes for Textile Fibres*. Manchester, UK: Society of Dyers and Colourists.
- Taylor, J. A. (2001). *The dyeing of cotton with hetero bi-functional reactive dyes containing both a monochlorotriazinyl and a chloroacetyl amino reactive group*. Manchester, UK: Dyes and Pigments.
- Zhao, R. S. (2014). Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process. Em R. S. Zhao, *Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process* (pp. 154-220). Cambridge, UK: Woodhead.

Anexos

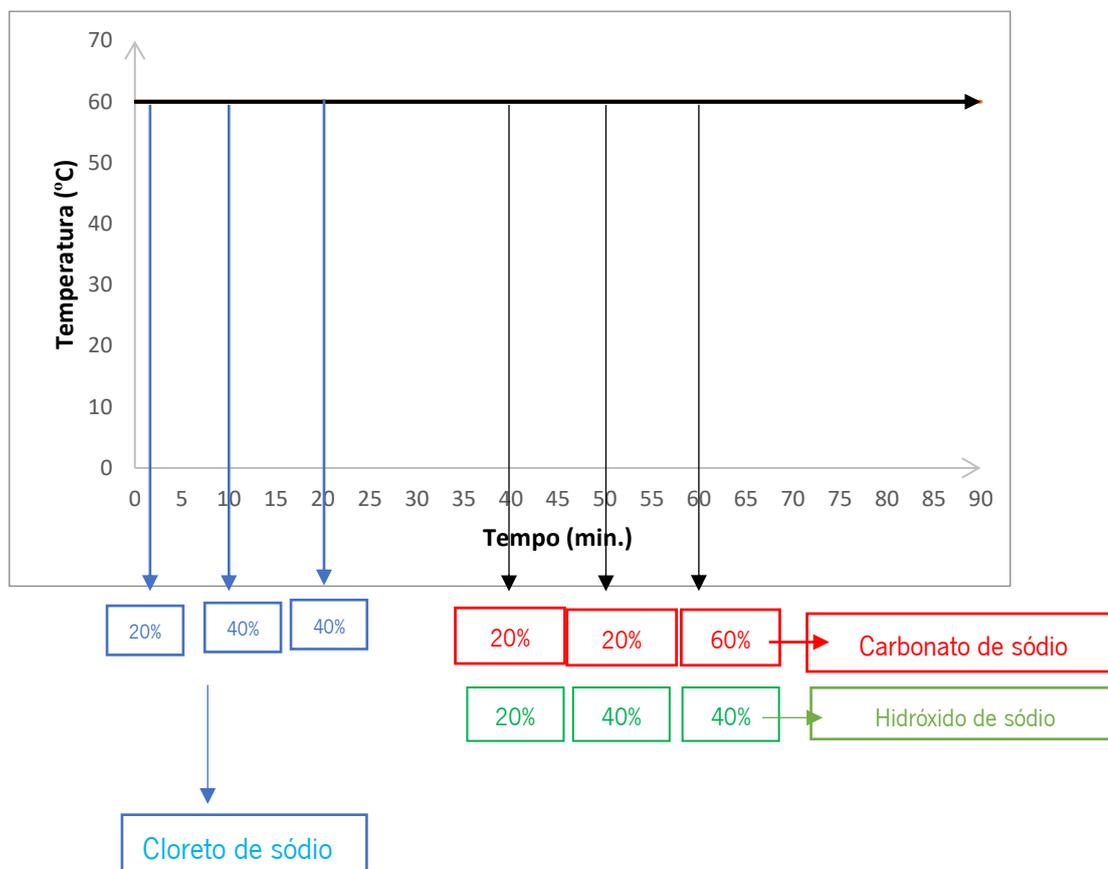
Anexo 1: Processo de Desenvolvimento das Adições Controladas 1



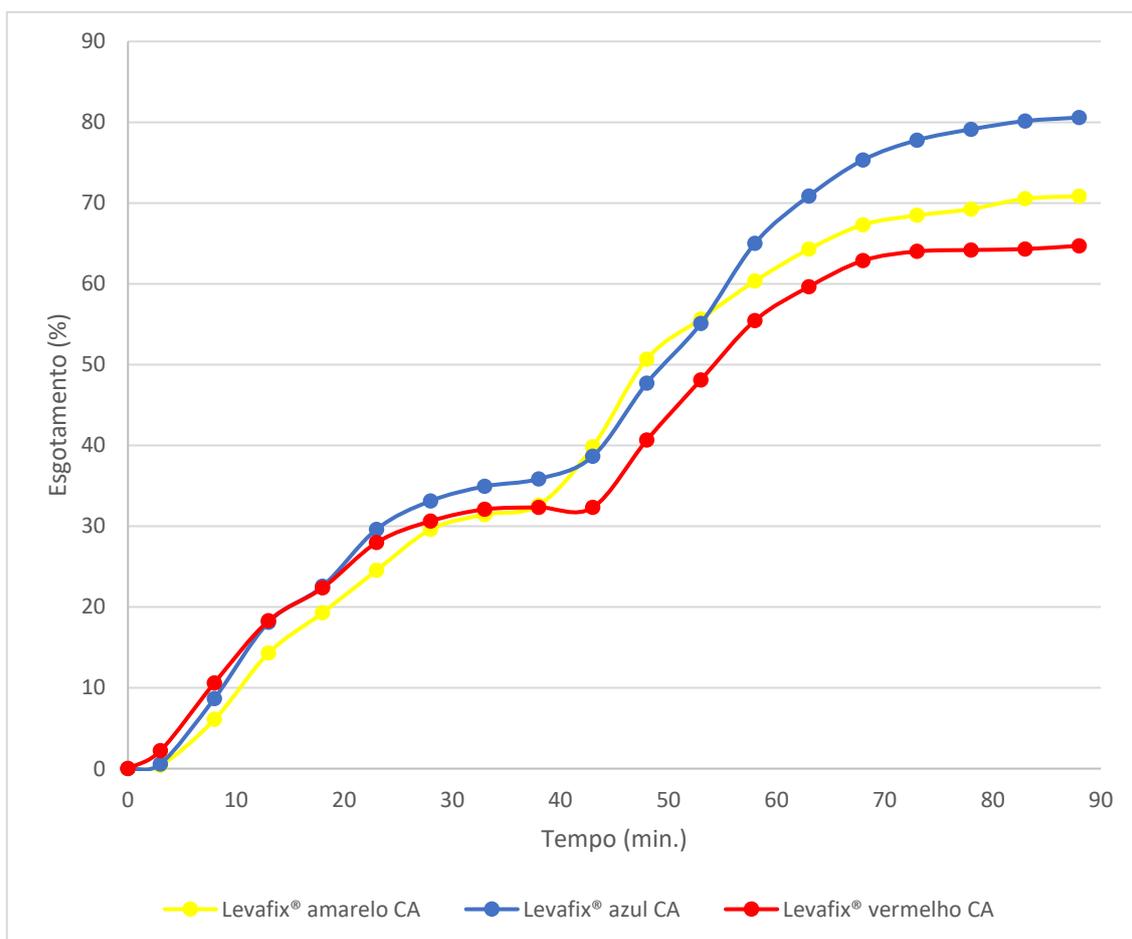
Anexo 2: Curvas de Esgotamento dos Corantes 1



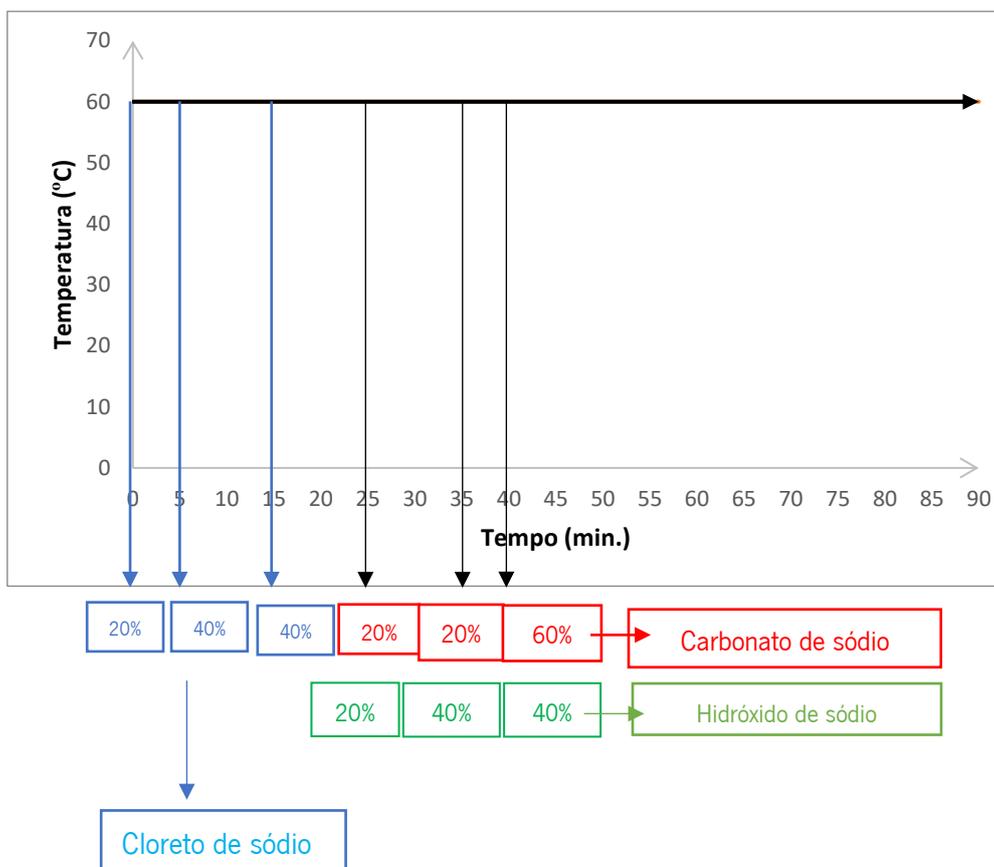
Anexo 3: Processo de Desenvolvimento das Adições Controladas 2



Anexo 4: Curvas de Esgotamento dos Corantes 2



Anexo 5: Processo de Desenvolvimento das Adições Controladas 3



Anexo 6: Curvas de Esgotamento dos Corantes 3

