



Desenvolvimento de um sistema de monitorização em tempo real do processo de tingimento têxtil

UMINHO | 2021

Luis Pedro Santos Águeda Sousa e Silva

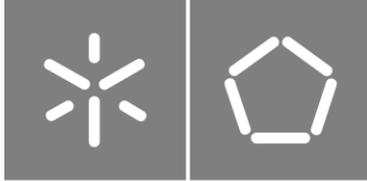


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Luis Pedro Santos Águeda Sousa e Silva

Desenvolvimento de um sistema de monitorização em tempo real do processo de tingimento têxtil

julho de 2021



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Luís Pedro Santos Águeda Sousa e Silva

**Desenvolvimento de um sistema de
monitorização em tempo real do processo de
tingimento têxtil**

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Jorge Gomes Santos

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos. Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada. Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



Atribuição-NãoComercial-Compartilhalgal

CC BY-NC-SA

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

AGRADECIMENTOS

Sendo a seguinte dissertação o culminar de cinco anos de trabalho, gostava de lembrar que este trabalho, e o meu percurso académico em geral, apenas me foi possível com o apoio de todas as pessoas que me acompanharam e me motivaram durante este tempo. Importante será dizer que palavras não chegam para agradecer a todos mas, mesmo assim, gostava de dizer obrigado.

Ao meu orientador, Professor Doutor Jorge Gomes Santos, gostava de agradecer a oportunidade de participar neste projeto, podendo sempre contar com a sua disponibilidade, acompanhamento e incentivo cruciais.

À técnica de laboratório, Anabela Pereira, obrigado pela ajuda, simpatia e gentileza que sempre teve comigo, não só neste trabalho como em todo o meu tempo de curso.

Ao meu caro colega, Bruno Miguel Fernandes Alves, ao qual devo imenso por toda a ajuda que sempre me deste e pela companhia e amizade ajudaste a criar durante estes cinco anos tanto dentro como fora da Universidade, obrigado.

À Damiana Queirós gostaria de dizer, obrigado pela paciência, preocupação e ajuda que sempre me deste, toda a confiança que ajudaste a criar em mim, tentando sempre que eu fizesse mais e melhor.

Aos meus amigos, grupo o qual cresceu durante o meu tempo nesta Universidade, obrigado pelo apoio e camaradagem, dentro e fora da Universidade, não conseguiria tê-lo feito sem vocês.

À minha mãe, irmãos e familiares, obrigado por acreditarem em mim, por toda a ajuda e apoio que me deram toda a minha vida sem nunca pedirem nada em troca.

A todos os professores, técnicos, colegas e à comunidade académica em geral, com os quais convivi durante os meus cinco anos de aprendizagem na Universidade do Minho, agradeço a todos pelas experiências que transmitiram e impacto que tiveram na minha vida.

Aproveito ainda para agradecer à *Dystar* Portugal, mais especificamente ao Engenheiro António Reis, pelo fornecimento dos corantes utilizados no trabalho.

Um grande obrigado a todos que me tocaram de uma maneira maior ou menor durante todo este percurso e que contribuíram para eu ser quem sou hoje.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

Apesar da evolução tecnológica registada nos últimos anos ao nível da automatização dos processos de ultimização têxtil, a monitorização e controlo dos processos de tingimento é ainda hoje realizado de forma indireta, monitorizando e controlando um conjunto de variáveis que mais influenciam o comportamento tintorial dos corantes tais como a temperatura, o pH e a concentração de eletrólitos na solução de tingimento de modo a obter os resultados pretendidos.

Estes mecanismos indiretos de monitorização e controlo do processo não permitem a deteção precoce de eventuais desvios que possam ocorrer na cor do substrato, obrigando, na maioria dos casos, à adoção de medidas corretivas reativas em vez de preventivas, aumentando a ocorrência de não conformidades. O recurso a este tipo de metodologias de monitorização e controlo advém principalmente da dificuldade de avaliar de forma direta ou indireta a evolução da cor do substrato no decorrer do processo de tingimento, devido às condições em que o mesmo decorre e também às limitações dos próprios equipamentos. Torna-se por isso imperativo o desenvolvimento de técnicas que permitam avaliar de forma objetiva a cor do substrato, à medida que o processo decorre.

Identificada esta lacuna, avançou-se com o desenvolvimento de um sistema de monitorização de soluções de tingimento, baseado em técnicas capazes de permitir monitorizar a cinética tintorial e a evolução do esgotamento dos corantes em solução, passível de ser utilizado em âmbito laboratorial e industrial, sendo a portabilidade um fator importante a ter em consideração.

Com base no *hardware* utilizado e no *software* de controlo desenvolvido em ambiente *Labview*, foi possível construir um protótipo que se revelou eficaz na monitorização dos processos de tingimento em ambiente laboratorial, permitindo quantificar a evolução da concentração dos corantes na solução de tingimento e, as respetivas curvas de esgotamento.

O protótipo construído constitui uma peça chave no desenvolvimento de mecanismos de monitorização e controlo diretos do processo de tingimento, permitindo inferir em qualquer etapa do processo a concentração de corante presente na fibra, a partir do conhecimento da quantidade de corante esgotado nesse instante. Esta informação é um fator crucial no desenvolvimento de sistemas de previsão da evolução da cor do substrato ao longo do processo tintorial, sendo esse o objetivo de qualquer processo de monitorização centrado na análise da cor do substrato e na sua evolução no decorrer do processo.

Palavras-chave:

Cinética tintorial, curvas de esgotamento, monitorização, tingimento

ABSTRACT

Despite the technological developments in the field of textile finishing process's automatization, the monitoring and control of dyeing processes is still today done in an indirect way, monitoring and controlling a group of variable that influence the dyeing behavior of dyes such as temperature, pH and electrolyte concentration in the dye solution, in order to obtain the desired results.

These indirect monitoring and control mechanisms don't allow for a preemptive detection of deviations that may occur with the substrate's color, making it so in most cases, reactive corrective measures must be adopted instead of preventive measures, increasing the occurrence of non-conformities.

The use of these types of monitoring and control methodologies come from the difficulty to directly or indirectly evaluate the evolution of the substrate's color during the dyeing process due to the conditions the process is done in and also due to limitations caused by the equipment used. Thus the development of technics that allow one to evaluate, in an objective way, the substrate's color as the process develops is imperative.

Noticing this gap, development was started on a system capable of monitoring dyeing solutions, based on technics that allow the monitoring of dyeing kinetics and the evolution of the solution's dye's exhaust. It is expected that the developed system could be employed both in laboratory and industrial settings, thus portability was an important factor to have in consideration.

Based on the hardware used and the system's control software, which was developed in the Labview environment, it was possible to build a prototype that revealed itself as effective in the monitoring of dyeing processes done in a laboratory environment, allowing for the quantification of the evolution of the dye's concentration in solution and their respective exhaust curves.

The prototype built constitutes a key part in the development of direct monitoring and control mechanisms for the dyeing process, allowing one to infer at any step of the process, the concentration of dye present in the fiber by first knowing the amount of dyeing exhausted at that same moment. This information is crucial in the development of systems that allow for the prediction of the evolution of the substrate's color along the dyeing process, with this being the goal of any monitoring process focused on the analysis of the substrate's color during the dyeing process.

Keywords:

Dyeing, dyeing kinetics, exhaust curves, monitoring

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
<i>Abstract</i>	vi
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de Equações.....	xii
1. Introdução.....	1
1.1 Contextualização do estudo.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Estrutura do trabalho.....	3
2. Enquadramento teórico.....	4
2.1 Tingimento de fibras têxteis.....	4
2.1.1 Importância da cor e a sua qualidade como fator diferenciador.....	4
2.1.2 Química-física do tingimento.....	5
2.1.4 Variáveis que mais influenciam a cinética tintorial.....	6
2.1.5 Processos de tingimento.....	6
2.1.5.1 Tingimento por impregnação.....	7
2.1.5.2 Tingimento por esgotamento.....	7
2.1.6 Metodologia utilizada no desenvolvimento de novos processos de tingimento.....	8
2.1.7 Controlo reativo e controlo preventivo do processo de tingimento.....	9
2.1.8 Considerações ambientais e custo das não-conformidades no processo de tingimento.....	10
2.2 Análise espectrofotométrica de soluções.....	10
2.2.1 Intensidade da radiação e a lei de <i>Beer-Lambert</i>	11
2.2.2 Aditividade espectral.....	12
2.2.3 Avaliação de soluções de corante de concentrações desconhecidas.....	13
2.2.4 Aplicação de técnicas quimiométricas na caracterização de soluções com mais que uma espécie absorvente.....	14
2.2.4.1 Método clássico dos mínimos quadrados.....	14

2.2.5	Limitações da espectrofotometria de absorção.....	15
2.2.6	Tipos de espectrofotômetros de absorção	16
3.	Evolução das metodologias de controlo do processo de tingimento	17
4.	Materiais e métodos.....	20
4.1	Materiais e componentes do protótipo	20
4.1.1	<i>Hardware</i>	20
4.2	Métodos de aquisição e tratamento de dados	22
4.2.1	Atenuação do ruído.....	23
4.2.2	Calibração do protótipo.....	24
4.2.3	Conversão da intensidade luminosa em valores de absorvância de soluções.....	25
4.2.4	Construção de modelos de calibração univariados.....	26
4.2.5	Construção de modelos de calibração multivariados – Método clássico dos mínimos quadrados	26
4.2.6	Determinação da concentração de corante em soluções desconhecidas utilizando modelos de calibração univariada.....	27
4.2.7	Determinação da concentração de corante em soluções desconhecidas utilizando modelos de calibração multivariada.....	28
4.2.8	Monitorização do processo de tingimento.....	28
4.3	Testagem e validação do protótipo.....	30
4.3.1	Equipamentos utilizados na leitura das soluções	31
4.3.2	Material utilizado	32
4.3.3	Validação dos espectros de absorção obtidos pelo protótipo	32
4.3.4	Desenvolvimento dos modelos de calibração.....	33
4.3.4.1	Modelos de calibração univariada	33
4.3.4.2	Modelos de calibração multivariada	34
4.3.5	Cálculo da concentração de corante em soluções desconhecidas utilizando modelos de calibração univariados e multivariados	35
4.3.6	Monitorização de um processo de tingimento à escala laboratorial com a tricromia de corantes selecionada	37
5.	Apresentação e discussão de resultados.....	38

5.1	Validação dos espectros obtidos pelo protótipo	38
5.1.1	Resultados obtidos utilizando a sonda T300	39
5.1.2	Resultados obtidos utilizando o suporte de cuvetes	40
5.1.3	Discussão de resultados	41
5.2	Avaliação da exatidão dos modelos de calibração desenvolvidos.....	42
5.2.1	Resultados obtidos	43
5.2.2	Discussão de resultados	46
5.3	Monitorização de um processo de tingimento com uma tricromia de corantes diretos	46
5.3.1	Resultados obtidos	47
5.3.2	Análise de resultados.....	49
6.	Limitações do protótipo e propostas de melhoria	50
6.1	Problemas detetados e propostas de melhoria	50
7.	Conclusão	51
	Bibliografia	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Máquina de tingimento por impregnação	7
Figura 2 - Máquina de tingimento por esgotamento do tipo jet	8
Figura 3 - Metodologia utilizada no desenvolvimento de novos processos de tingimento	9
Figura 4 – Aditividade espectral dos espectros de absorvância dos corantes Sirius Amarelo K-CF e Escarlate K-CF	12
Figura 5 – Espectrofotômetro de varrimento (a) e espectrofotômetro de matriz de diodos (b)	16
Figura 6 – Sistema Smart Liquor desenvolvido pela empresa Mathis	19
Figura 7 – Componentes de hardware do protótipo desenvolvido	21
Figura 8 – Fluxograma operacional de um ciclo de leitura do protótipo	22
Figura 9 – Representação gráfica simplificada do código para implementação da sub-rotina de aquisição dos espectros de intensidade (a), atenuação de ruído (b) e determinação dos espectros de absorvância da solução (c) em Labview	23
Figura 10 – Fluxograma operacional da atenuação de ruído	24
Figura 11 - Representação gráfica simplificada do código para implementação da rotina Boxcar em Labview	24
Figura 12 - Representação gráfica simplificada do código para implementação da rotina Average	24
Figura 13 - Fluxograma operacional do processo de calibração do protótipo	25
Figura 14 - Fluxograma operacional do cálculo do espectro de absorção da solução analisada	25
Figura 15 - Representação gráfica simplificada da implementação da rotina de cálculo do espectro de absorção em Labview	26
Figura 16 - Fluxograma operacional do processo de determinação das curvas de calibração dos corantes	26
Figura 17 - Fluxograma operacional do desenvolvimento de modelos de calibração multivariada de corantes	27
Figura 18 - Representação gráfica simplificada da implementação da rotina de cálculo da matriz de calibração K_{cal} em Labview	27
Figura 19 - Fluxograma operacional do cálculo de concentrações desconhecidas usando modelos de calibração univariados	28
Figura 20 - Representação gráfica da implementação da rotina de cálculo de concentrações desconhecidas com calibração univariada em Labview	28

Figura 21 - Fluxograma operacional do cálculo da concentração de corante em soluções desconhecidas, utilizando modelos de calibração multivariados	28
Figura 22 - Fluxograma operacional do processo de monitorização do tingimento	30
Figura 23 - Sonda T300 (a) e suporte de cuvetes (b)	31
Figura 24 - Processo de tingimento monitorizado pelo protótipo, com indicação dos períodos de análise (t.)	37
Figura 25 - Espectros das soluções obtidas no espectrofotómetro Shimadzu e no protótipo com a sonda T300	39
Figura 26 - Espectros das soluções obtidas no espectrofotómetro Shimadzu e no protótipo com o suporte de cuvetes	40
Figura 27 - Comparação entre espectros de absorvância do corante Escarlata K-CF no espectrofotómetro Shimadzu e no protótipo com sonda T300	41
Figura 28 – Evolução das concentrações de corante calculadas pelo protótipo durante o processo de tingimento	47
Figura 29 – Evolução do esgotamento de cada corante calculado pelo protótipo durante o processo de tingimento	48
Figura 30 - Amostras recolhidas em cada um dos instantes (t.) analisados	48
Figura 31 – Coordenada L das amostras recolhidas em cada um dos instantes analisados.....	48
Figura 32 – Coordenadas *a e *b das amostras recolhidas em cada um dos instantes analisados	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conjunto de soluções padrão utilizadas na construção e validação dos modelos de calibração	36
Tabela 2 - Composição inicial do banho de tingimento de cada amostra	37
Tabela 3 – Comparação entre as concentrações reais de corante nas soluções e as concentrações previstas pelo modelo de calibração univariado	43
Tabela 4 - Comparação entre as concentrações reais de corante nas soluções e as concentrações previstas pelo modelo de calibração multivariado	44
Tabela 5 - Diferenças percentuais entre as concentrações reais e as obtidas pela aplicação dos dois modelos de calibração	45

LISTA DE EQUAÇÕES

(1) Cálculo do valor de transmitância com base em intensidades de um feixe de luz.....	11
(2) Cálculo do valor de transmitância com base na lei de Beer-Lambert.....	11
(3) Cálculo do valor de absorvância com base na transmitância	11
(4) Cálculo do valor de absorvância com base na lei de Beer-Lambert	11
(5) Cálculo do valor de absorvância para soluções com múltiplas espécies absorventes.....	12
(6) Cálculo do valor de absorvância para soluções com múltiplas espécies absorventes com base na lei de Beer-Lambert.....	13
(7) Representação matricial da equação da lei de Beer-Lambert.....	13
(8) Cálculo dos coeficientes de absorvidade molar.....	15
(9) Cálculo da matriz de proporcionalidade K_{cal}	15
(10) Cálculo dos valores de concentrações desconhecidas usando a matriz de proporcionalidade.....	15
(11) Cálculo de valores de absorvância utilizado nas rotinas Labview.....	25

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização do estudo

Os sistemas produtivos contam cada vez mais com a assistência de módulos de base eletrônica e informática capazes de eficientemente efetuarem tarefas que anteriormente se encontravam associadas a intervenção humana. Esta realidade é transversal a todo o tipo de indústria e até no nosso dia-a-dia, onde muitas tarefas mais minuciosas passaram a ser realizadas por maquinaria e equipamentos que as executam de forma fácil e precisa.

A utilização e adoção alargada destas novas tecnologias, resulta não apenas do aumento da capacidade produtiva que proporcionam ou da precisão com que executam essas ações mas também, do impacto global que este tipo de sistemas é capaz de criar nas suas áreas de aplicação, uma vez que são capazes de executar tarefa após tarefa sem fadiga e de forma bastante precisa quando implementados corretamente, comparativamente aos resultados obtidos pela intervenção dos operadores que substituem. Embora a introdução destes sistemas possa estar na origem de conflitos sociais, devido ao número de postos de trabalho que potencialmente podem eliminar, a realidade é que a sua implementação, habitualmente, traz mais vantagens do que desvantagens.

A indústria têxtil, no seu todo, é composta por um conjunto de indústrias menores e complementares, representantes de vários ramos desde a fição e tecelagem até à tinturaria, confeção e acabamentos, todas elas desenvolvendo tarefas indispensáveis na criação do produto final.

O advento do conceito de *fast-fashion* criou um ambiente de alta pressão no ramo têxtil no qual as empresas têm de produzir em função das necessidades do mercado, no momento adequado com a máxima qualidade e ao melhor preço, para que se possam manter competitivas e dessa forma fazer prosperar o seu negócio (Littlewood, 2006).

Dado o impacto que a ocorrência de falhas poderá ter no processo produtivo e a necessidade de responder rapidamente ao mercado, todos os setores da indústria têxtil têm procurado minimizar a probabilidade de ocorrência de erros através da introdução de melhorias nas técnicas de manufatura e da utilização de equipamentos cada vez mais avançados do ponto de vista tecnológico.

A fase de tingimento, responsável pela introdução de cor do artigo final, revela-se de extrema importância neste contexto, uma vez que é das mais sensíveis às condições de processamento, podendo ligeiras alterações das mesmas dar origem a desvios em relação às cores pretendidas que, em última análise, se traduzirão na obtenção de não-conformidades. Daqui se depreende a importância da monitorização e

controlo deste tipo de processos de forma a garantir a máxima qualidade dos artigos produzidos e a minimização dos tempos e custos de processamento.

A metodologia atualmente vigente no controlo dos processos de tingimento consiste na monitorização e controlo do pH, temperatura e tempo de tingimento, associados ao doseamento controlado de alguns produtos auxiliares, como sais ou agentes retardadores. A avaliação da cor do substrato é realizada apenas após a conclusão do processo, momento no qual se decidem as ações corretivas a executar caso a cor apresente desvios significativos em relação à cor pretendida, ou se dá por concluído o processo quando tal não acontece.

A necessidade da realização de processamentos adicionais para corrigir a cor obtida representa não só um custo monetário para o produtor mas também um custo ambiental devido à natureza dos reagentes utilizados, ao consumo de água e energia associados e ao maior volume de efluentes gerados. Embora os produtores estejam conscientes dos riscos em que incorrem devido à adoção desta metodologia, não existem atualmente alternativas, devido à incapacidade de monitorizar em tempo real a evolução do processo e a cor do substrato.

Uma possível solução para este problema poderá passar pelo recurso à utilização de técnicas de espectrofotometria de absorção para a análise da solução de tingimento e, pelo desenvolvimento de equipamentos, *software* e modelos de calibração fiáveis que permitam determinar com rigor a concentração de corantes em solução e a sua evolução ao longo do tempo. O acesso a esta informação em tempo real seria de grande utilidade pois permitiria monitorizar a evolução e o estado do processo tintorial de forma simples e eficaz.

Com base nesta informação, estes sistemas poderão ainda inferir a cor do substrato a cada momento sem necessidade de observação direta, permitindo uma evolução sem precedentes na monitorização, controlo e automatização dos processos de tingimento. A disponibilização deste tipo de equipamentos ajudará a aumentar a competitividade das empresas da área do tingimento têxtil e a diminuir os seus impactos ambientais nefastos.

1.2 Objetivos

O presente trabalho, desenvolvido em contexto de dissertação do curso do Mestrado Integrado em Engenharia Têxtil, da Universidade do Minho, tem como objetivo o desenvolvimento de um protótipo fiável e portátil, capaz de monitorizar processos de tingimento em tempo real. A monitorização será realizada através da análise espectrofotométrica das soluções coradas e posterior determinação das

concentrações das espécies coradas na solução, através de *software* especificamente desenvolvido para o efeito. O protótipo desenvolvido permitirá obter uma representação gráfica da evolução do processo de tingimento e arquivar os resultados obtidos para consulta futura.

Pretende-se que este trabalho constitua um ponto de partida para futuros projetos destinados a melhorar os processos produtivos têxteis e auxiliar a monitorização, controlo e automatização da indústria têxtil.

1.3 Estrutura do trabalho

O relatório aqui apresentado encontra-se dividido em 7 capítulos que visam abordar a importância do trabalho em questão, os fundamentos teóricos que lhe estão associados, a solução proposta e a sua validação e a apresentação e análise dos resultados obtidos.

O capítulo 1 destina-se a enquadrar o estado atual da indústria têxtil e visa fundamentar a importância da implementação de sistemas de monitorização e controlo dos processos produtivos, em particular na área de tingimento. É também definido o objetivo do trabalho e descrita a planificação da estrutura do relatório.

O capítulo 2 descreve alguns fundamentos teóricos relacionados com a ciência do tingimento de fibras têxteis e com as técnicas de análise espectrofotométricas de soluções, destacando a forma como estas poderão contribuir para solucionar o problema apresentado no capítulo 1.

O capítulo 3 destina-se a relatar os desenvolvimentos mais importantes no âmbito da monitorização e controlo dos processos de tingimento têxtil, destacando alguns projetos e estudos desenvolvidos relacionados com o tema.

O capítulo 4 descreve o protótipo desenvolvido, apresentando os seus componentes de *hardware* e *software* de controlo, recolha e tratamento de dados e apresentação de resultados, bem como as suas principais funcionalidades. Neste capítulo detalham-se ainda as metodologias de validação utilizadas na testagem do protótipo, bem como os materiais empregues na mesma.

O capítulo 5 tem como objetivo apresentar os resultados obtidos na validação do protótipo desenvolvido, avaliando o grau de fiabilidade dos modelos de calibração desenvolvidos e implementados no sistema e o seu funcionamento na monitorização de um processo de tingimento.

O capítulo 6 tem como objetivo analisar criticamente o sistema desenvolvido, identificando as falhas detetadas e, propor melhorias que possam ser futuramente implementadas para as solucionar.

Finalmente, no capítulo 7 analisa-se todo o trabalho realizado, refletindo sobre o mesmo e propondo desenvolvimentos futuros

2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO

2.1 Tingimento de fibras têxteis

A prática de tingir artigos têxteis existe há milhares de anos, estando intimamente ligada à experiência humana e servindo como auxiliar na comunicação e expressão em sociedade, principalmente no que toca ao mundo da moda (Burkinshaw, 2016).

O tingimento é entendido como um processo de coloração com o objetivo de conferir a um substrato, neste caso têxtil, uma cor uniforme predeterminada, com níveis de qualidade aceitáveis e a um preço acessível (Marion I. Tobler-Rohr, 2011). Este processo pode ser realizado de várias formas, incluindo tingimento em massa, tingimento de fio, tingimento de tecidos e malhas ou ainda tingimento em peça já confeccionada (Burkinshaw, 2016).

As matérias corantes utilizadas encontram-se em constante evolução, tendo começado pelo uso de corantes naturais como o *Paubrasilia echinata* (Pau Brasil), com uma posterior utilização crescente de corantes sintéticos, a partir do desenvolvimento do primeiro corante deste tipo por *W. H. Perkin* em 1856 (Ingamells, 1993). Também ao nível do processamento se tem registado uma enorme evolução, tendo-se passado de processos totalmente artesanais para processos industrializados cada vez mais controlados e automatizados em que a intervenção humana tem vindo gradualmente a ser substituída por sistemas nos quais a eletrónica e a informática assumem cada vez maior relevância.

2.1.1 Importância da cor e a sua qualidade como fator diferenciador

A cor de um artigo serve por vezes como fator diferenciador para o consumidor final, sendo considerado um dos fatores mais importantes no processo de decisão de compra por parte dos clientes. No âmbito do tingimento têxtil, a uniformidade da cor dos materiais produzidos, no que se refere à intensidade e tonalidade, é de extrema importância, devido à capacidade do olho humano para facilmente detetar este tipo de diferenças. Acresce ainda a necessidade de que a cor reproduzida nos materiais se mantenha inalterada durante o tempo de vida útil do artigo, fator preponderante na perceção da qualidade dos materiais produzidos (Perkins, 1996). Com a aceitação generalizada do fenómeno de *fast-fashion* por parte da população, cada vez mais as empresas especializadas na venda de artigos têxteis se veem obrigadas a responderem rapidamente às solicitações colocadas pelos seus clientes, o que coloca uma enorme pressão em toda a cadeia de produção e em particular na fase de ultimação, na qual se inclui o processo de coloração (Littlewood, 2006).

Assim torna-se cada vez mais pertinente a implementação de metodologias de trabalho “*right first time*” que permitam reduzir os tempos de produção e as taxas de não-conformidades, aumentando desta forma a sua competitividade e dotando as empresas da capacidade de responder rapidamente às solicitações que lhes são colocadas.

2.1.2 Química-física do tingimento

O processo de tingimento é caracterizado por múltiplas interações físicas e químicas complexas que no seu conjunto permitem obter um tinto com as características pretendidas.

De uma forma geral, os processos de tingimento ocorrem em pelo menos três fases distintas (Burkinshaw, 2016):

- As partículas de corante, moléculas ou iões, encontram-se na solução de tingimento em solução ou dispersão. Quando o substrato é inserido na solução de tingimento, as partículas de corante transferem-se do banho para a proximidade da superfície das fibras que compõem o substrato;
- As partículas de corante são depois adsorvidas à superfície da fibra;
- O corante difunde da superfície para o interior da fibra.

No caso dos corantes reativos, ocorre ainda uma quarta etapa que consiste na reação do corante com a fibra.

Atuando sobre as variáveis mais preponderantes do processo, tais como pH, gradiente de temperatura e concentrações de corantes e auxiliares, é possível condicionar o desenvolvimento das diferentes fases do tingimento, promovendo dessa forma a obtenção do tinto com a tonalidade e intensidade pretendidos.

2.1.3 Substantividade e afinidade dos corantes

A intensidade e extensão das interações físico-químicas que se estabelecem entre o corante e fibra, depende da substantividade do primeiro, estando esta intimamente relacionada com a sua afinidade para as fibras (Shamey & Zhao, 2014).

A substantividade é uma propriedade qualitativa do sistema corante-fibra, sendo a afinidade descrita como uma propriedade quantitativa (Bird & Boston, 1975), que define a tendência que as moléculas de corante apresentam para se transferirem da solução para a fibra, e cuja intensidade depende da diferença entre o seu potencial químico na fibra e na solução de tingimento.

Grande parte dos tingimentos apresentam uma natureza exotérmica, pelo que um aumento da temperatura do sistema induz uma diminuição da afinidade do corante e assim, uma diminuição da sua

capacidade de adsorção na fibra. O aumento da temperatura tende ainda a aumentar a energia cinética das partículas, com o conseqüente aumento da velocidade de difusão do corante nas fibras e da velocidade de tingimento. O controle da temperatura deve por isso ser realizado de modo especialmente cuidado nos corantes de elevada afinidade, de forma a garantir a sua uniforme distribuição por todo o material, evitando manchas e não-conformidades (Shamey & Zhao, 2014).

2.1.4 Variáveis que mais influenciam a cinética tintorial

Dada a complexidade e número de interações que ocorrem no processo tintorial, existe uma grande quantidade de variáveis que o afetam, sendo de extrema importância a sua identificação para que possam ser monitorizadas e controladas de maneira eficiente.

Independentemente do sistema corante/fibra em questão, variáveis como pH, temperatura e concentração de corantes e auxiliares, exibem papel determinante na obtenção do tinto correto (Burkinshaw, 2016). É importante referir que a forma como se processa a evolução destas variáveis ao longo do tingimento é também extremamente relevante para garantir que se alcançam os resultados pretendidos, pelo que o doseamento de corantes e auxiliares no decorrer do processo deve ser rigorosamente controlado (Park & Shore, 2009).

Outros fatores que também condicionam a cinética tintorial são (Park & Shore, 2009):

- Qualidade dos materiais e reagentes utilizados no processo, nomeadamente a qualidade da água, do substrato, dos auxiliares e dos corantes;
- Precisão e exatidão com que é realizada a pesagem de substratos, corantes e auxiliares;
- Exatidão dos mecanismos de monitorização e controlo da temperatura e pH da solução de tingimento.

2.1.5 Processos de tingimento

Qualquer que seja o processo de tingimento utilizado, o objetivo permanece o mesmo: a obtenção de um tinto uniforme e de qualidade. Existem dois tipos de processo de tingimento, o tingimento por esgotamento e o tingimento por impregnação (Chakraborty, 2010), sendo que a escolha do tipo de processo a utilizar depende muitas vezes do tipo de maquinaria disponível e do tipo e quantidade de substrato que se pretende tingir.

2.1.5.1 Tingimento por impregnação

O tingimento por impregnação realiza-se através de processos contínuos ou semi-contínuos nos quais o substrato é forçado a passar através do banho de tingimento e de seguida entre os rolos espremedores do *foulard* que removem o banho em excesso, procedendo-se por fim à fixação do corante, sendo esta a etapa que diferencia os processos contínuos dos semi-contínuos (M. Clark, 2011).



Figura 1 - Máquina de tingimento por impregnação

Fonte: <https://www.indiamart.com/proddetail/continuous-dyeing-machine-4810948388.html>

Neste tipo de processo, é crucial o controlo da velocidade de circulação do substrato e a manutenção de um volume de banho constante no balseiro do *foulard* para que se possa garantir a obtenção de uma cor uniforme a todo o comprimento do material. Para isto é realizado um abastecimento constante de solução de tingimento ao balseiro através de tanques auxiliares, assegurando que a concentração de corante e, por consequência a cor do material, permanecem inalteradas durante todo o processo (Ingamells, 1993).

2.1.5.2 Tingimento por esgotamento

Ao contrário do tingimento por impregnação, o tingimento por esgotamento é um processo descontínuo no qual o substrato e o banho se encontram em permanente contacto durante todo o processo de tingimento. Ao contrário daquilo que acontece no tingimento por impregnação, a transferência das moléculas de corante do banho para a fibra reduzem a concentração de corante na solução, razão pela qual se diz que o corante esgota no decorrer do processo (M. Clark, 2011).



Figura 2 - Máquina de tingimento por esgotamento do tipo jet

Fonte: <https://www.indiamart.com/proddetail/jet-dyeing-machine-fabric-dyeing-machine-3749810330.html>

O controlo do processo de tingimento por esgotamento realiza-se através do controlo da temperatura da solução de tingimento e/ou pela adição doseada de corantes e auxiliares, tendo como objetivo não só a promoção da eficiência do processo mas também a migração controlada do corante, de modo a garantir que este se distribui de maneira uniforme por todo o material (Broadbent, 2001).

2.1.6 Metodologia utilizada no desenvolvimento de novos processos de tingimento

O processo de coloração de materiais têxteis inicia-se com a elaboração da receita que permitirá recriar a cor desejada, num procedimento que envolve a realização de tingimentos à escala laboratorial, antes de se iniciar a produção propriamente dita, tal como descrito na figura 3.

Obtida a receita, inicia-se o processo, procedendo-se ao tingimento do material conforme as especificações da mesma e recolhendo-se amostras ao fim de cada ciclo de tingimento para validação da cor do substrato. Durante o desenrolar do processo é mantido o controlo de variáveis como o pH e a temperatura, mantendo-os sempre dentro dos intervalos pré-estabelecidos.

A amostra recolhida é então comparada a um padrão, podendo este consistir em amostras de lotes anteriormente produzidos na mesma cor ou fornecidas pelo cliente.

No caso da cor obtida não corresponder à pretendida, procede-se à aplicação das necessárias correções, podendo estas passar por pequenas adições de corante para corrigir as diferenças detetadas (normalmente denominadas de remonta), prolongamento do tempo de tingimento para incrementar a quantidade de corante esgotado e/ou permitir uma melhor distribuição do corante nas fibras ou reprocessamento total do material no caso de diferenças mais pronunciadas. A avaliação das amostras

deverá considerar fatores como a intensidade e tipo de luz utilizada na avaliação das amostras e, caso existam diferenças entre o tipo de material da amostra e do padrão, as diferentes interações que podem ocorrer entre essas superfícies e a luz.

Se pelo contrário, a amostra for aprovada, o substrato tingido é então lavado de modo a remover o corante que não se encontre fixado, podendo de seguida o substrato continuar o seu processamento.

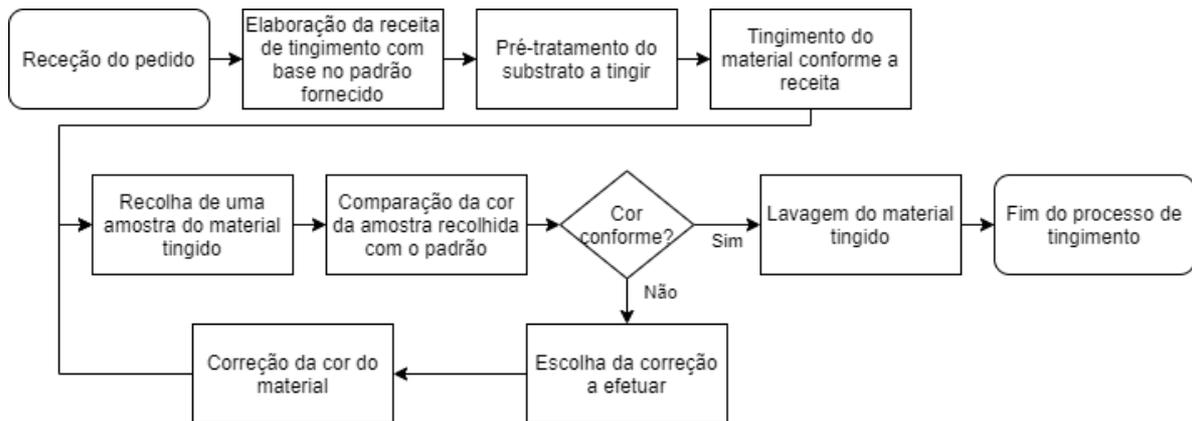


Figura 3 - Metodologia utilizada no desenvolvimento de novos processos de tingimento

2.1.7 Controlo reativo e controlo preventivo do processo de tingimento

A metodologia atualmente utilizada no controlo do processo de tingimento atua de forma reativa, uma vez que não avalia a variável de saída, isto é, a cor do substrato, durante o processo. As variáveis que supostamente mais condicionam a cor do substrato são monitorizadas e controladas de modo a obter o resultado pretendido, mas o seu impacto na cor obtida apenas é visível quando a amostra é recolhida no final do tingimento, limitando severamente a capacidade e qualidade da resposta do sistema de controlo. Desta forma, eventuais anomalias relacionadas com outras variáveis do sistema não controladas e com capacidade para influenciar a cor final do substrato, apenas serão detetadas após a conclusão do processo, com os consequentes problemas que essa situação implica.

O facto de o controlo do processo de tingimento ser feito de uma forma reativa e não preventiva deve-se em grande parte à inexistência de meios técnicos que permitam monitorizar a cor do substrato no decorrer do processo.

Este facto, conjugado com a dificuldade de observação direta do substrato tal como ocorre nas máquinas *jet* utilizadas atualmente em larga escala no desenvolvimento de processos de tingimento por esgotamento (Broadbent, 2001), fazem com que apenas seja possível responder a eventuais desvios da cor do substrato em relação à cor pretendida após a conclusão do processo.

2.1.8 Considerações ambientais e custo das não-conformidades no processo de tingimento

O processamento de materiais têxteis envolve uma vasta gama de subindústrias, essenciais ao seu funcionamento e responsáveis pelo consumo de grandes quantidades de energia e recursos, e consequentemente com grande impacto ambiental (Bhatia, 2017). A área de tingimento têxtil é particularmente responsável pelo impacto ambiental produzido por este setor industrial, devido ao desenvolvimento de processo químicos intensivos, muitas vezes com recurso a substâncias tóxicas de remoção complexa, em processos que mesmo quando realizados em condições ótimas não são 100% eficientes (Kant, 2012).

O problema assume ainda maior gravidade quando o número de não-conformidades é elevado, uma vez que cada correção implica o aumento da carga poluente e o consequentemente aumento dos custos de processamento e ambientais.

As não-conformidades resultam em maior consumo de recursos e tempo, causando atrasos na cadeia produtiva e piorando os impactos ambientais. Estima-se que a necessidade de efetuar apenas uma correção de cor num tingimento possa levar ao aumento de entre 24 a 36% do custo inicial do processo (Park & Shore, 2009).

Dada a carga poluente associada aos processos de tingimento e a necessidade de aumentar a competitividade do mercado têxtil, torna-se fundamental proceder à otimização dos processos e a implementação de ferramentas que contribuam para a diminuição do número de não-conformidades e para a redução dos custos económicos e ambientais associados a este tipo de processos.

2.2 Análise espectrofotométrica de soluções

A radiação ao incidir sobre um corpo poderá ser absorvida, transmitida ou refletida, na sua totalidade ou parcialmente (Abrahart, 1977). A espectrofotometria é uma técnica de análise que permite estudar a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria.

A espectrofotometria de absorção na região visível do espectro eletromagnético assume particular interesse na análise de soluções coradas, como acontece com as soluções utilizadas no tingimento de substratos têxteis. Sendo o corante a única espécie presente em solução com capacidade para absorver radiação visível, a utilização destas técnicas permite determinar a concentração de corante em solução através da análise do seu espectro de absorvância, uma vez que, de acordo com a lei de *Beer-Lambert*, para soluções pouco concentradas, a sua intensidade está diretamente relacionada com a concentração de corante em solução.

2.2.1 Intensidade da radiação e a lei de *Beer-Lambert*

O funcionamento dos espectrofotômetros de absorção envolve a leitura da intensidade de um feixe de luz de comprimento de onda conhecido. Depois de conhecida a sua intensidade, o mesmo feixe incide sobre a solução a analisar, podendo este ser absorvido ou transmitido. A parte do feixe de luz que é transmitido, é captado pelo sensor do equipamento e a sua intensidade é calculada, possibilitando o cálculo da transmitância da solução (T) através da razão entre a intensidade do feixe incidente (I_0) e a intensidade do feixe transmitido (I), tal como representa a equação 1.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

A lei de *Beer-Lambert* permite relacionar a transmitância da solução com a concentração (C) das espécies absorventes presentes em solução, verificando-se que a primeira depende não só da concentração dessas espécies em solução, mas também da sua constante de absorvidade molar (ϵ) e do percurso ótico que o feixe percorre (l), de acordo com a equação 2.

$$T = e^{-\epsilon l C} \quad (2)$$

$$A = -\log T \quad (3)$$

Sendo a absorvância definida pela equação 3, verificamos que a absorvância de uma solução pode ser determinada pelo produto entre a constante de absorvidade molar da espécie absorvente em solução, a sua concentração e o comprimento percorrido pelo feixe de luz na solução, tal como representado na equação 4.

$$A = \epsilon l C \quad (4)$$

É importante referir que as constantes de absorvidade molar são específicas para um determinado composto e um determinado comprimento de onda, podendo ser determinadas experimentalmente através da análise de soluções de concentração conhecida a um dado comprimento de onda. Com os dados obtidos através da análise destas soluções padrão, realiza-se então uma regressão linear entre as

concentrações do composto absorvente e os respectivos valores de absorvância das soluções analisadas, sendo o declive da equação da reta resultante representativo da constante de absorvidade molar desse composto ao comprimento de onda analisado.

2.2.2 Aditividade espectral

A lei de *Beer-Lambert* permite estabelecer uma relação de proporcionalidade entre a absorvância de uma solução e a concentração de partículas absorventes presentes na mesma. Caso existam mais que uma espécie absorvente em solução, o valor de absorvância (A_w) registado a cada comprimento de onda (w), resulta do somatório dos valores de absorvância das várias espécies (s) presentes em solução a esse comprimento de onda (A_{ws}), tal como descreve a equação 5. Na figura 4, podemos observar a representação gráfica do espectro de absorvância de uma solução composta pelos corantes Amarelo K-CF e Escarlate K-CF, que resultam do somatório dos seus respectivos espectros de absorvância.

$$A_w = \sum_{s=1}^s A_{ws} \quad (5)$$

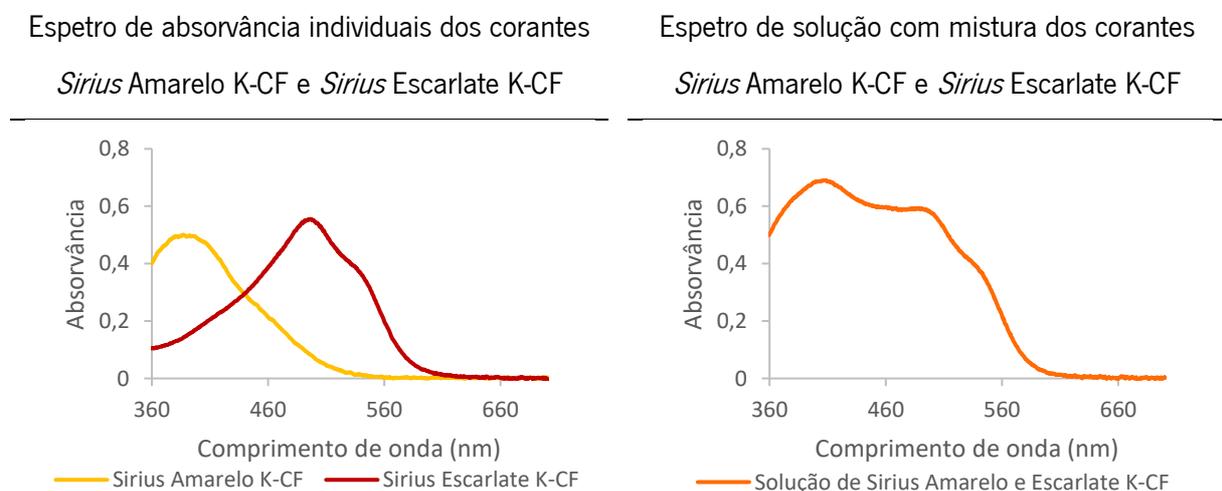


Figura 4 – Aditividade espectral dos espectros de absorvância dos corantes *Sirius Amarelo K-CF* e *Sirius Escarlate K-CF*

Incorporando a equação da lei de *Beer-Lambert* – equação 4 – na equação 5, obtemos a equação 6 onde: ϵ_{ws} representa a constante de absorvidade molar do composto s ao comprimento de onda w analisado, C_s representa a concentração da espécie s em solução e l representa o comprimento percorrido pelo feixe de luz na solução.

$$A_w = \sum_{s=1}^s l * \epsilon_{ws} * C_s \quad (6)$$

Assumindo que o percurso ótico permanece constante, podemos reescrever esta equação sobre a forma matricial – equação 7 – onde o vetor de absorvância (\vec{A}) é resultante do produto de uma matriz de constantes de proporcionalidade (K) por um vetor de concentrações (\vec{C}).

$$\vec{A} = K\vec{C} \quad (7)$$

2.2.3 Avaliação de soluções de corante de concentrações desconhecidas

De acordo com a equação 4, a absorvância de uma solução corada na qual exista apenas uma espécie absorvente pode ser utilizada para determinar a concentração dessa espécie em solução, desde que se conheça a sua constante de absorvidade molar ao comprimento de onda analisado, sendo esta obtida a partir da respectiva curva de calibração a esse comprimento de onda.

Esta abordagem, embora simples, apenas pode ser utilizada quando a solução contém apenas uma espécie absorvente. Pelo contrário, quando temos mais que uma espécie absorvente em solução, esta terá que ser analisada a pelo menos tantos comprimentos de onda quantas as espécies absorventes em solução, pelo que teremos que conhecer as constantes de absorvidade molar de cada espécie absorvente a cada um dos comprimentos de onda analisados, o que implica determinar as curvas de calibração de cada espécie absorvente a cada um desses comprimentos de onda.

Assim, quando temos mais que uma espécie absorvente em solução teremos que recorrer ao modelo matricial traduzido na equação 7, iniciando-se o processo com o cálculo das constantes de absorvidade molar de cada espécie aos vários comprimentos de onda analisados e posterior preenchimento da matriz K (constantes de absorvidade molar de cada composto a cada um dos comprimentos de onda analisados) com esses valores e do vetor A (absorvância da solução a cada um dos comprimentos de onda analisados).

A solução deste sistema fornece o vetor C com as concentrações de cada uma das espécies absorventes em solução.

Este método fornece resultados aceitáveis quando os espectros dos corantes em mistura são muito pouco sobreponíveis, verificando-se no entanto que, quando tal não acontece, este tipo de modelo se

torna bastante instável e passível de fornecer resultados muito pouco fiáveis. Assim, nestes casos deve-se recorrer ao desenvolvimento de modelos de calibração mais complexos, os quais serão seguidamente abordados.

2.2.4 Aplicação de técnicas quimiométricas na caracterização de soluções com mais que uma espécie absorvente

As técnicas quimiométricas recorrem à utilização de ferramentas de análise matemáticas e estatísticas, para relacionar as medições efetuadas num sistema químico com o seu estado. No contexto do desenvolvimento de modelos de calibração multivariados, as técnicas quimiométricas mais utilizadas podem ser divididas em dois grandes grupos: métodos clássicos dos mínimos quadrados e métodos inversos dos mínimos quadrados, sendo a seleção do método a utilizar realizada em função das especificidades do sistema analisado. (Kramer, 1998).

2.2.4.1 Método clássico dos mínimos quadrados

O método clássico dos mínimos quadrados, normalmente designada por *CLS* (*Classical Least Squares*), traduz-se na aplicação de regressões lineares múltiplas à equação da lei de *Beer-Lambert*. Para que os resultados fornecidos pelo modelo de calibração assim desenvolvido sejam fiáveis, o conjunto de soluções padrão a utilizar no seu desenvolvimento deve resultar de um planeamento fatorial com pelo menos 2 níveis, tendo-se no presente caso optado por um planeamento fatorial de 3 níveis (máximo, médio e mínimo).

Os valores de absorvância das soluções padrão são obtidos experimentalmente, construindo-se com eles a matriz A e introduzindo no vetor C a concentração de cada uma das soluções padrão, de acordo com o modelo representado na equação 7.

A matriz K , obtida através da equação 8 contém os coeficientes de absorvidade molar de cada corante a cada um dos comprimentos de onda analisados, sendo posteriormente usada no cálculo da matriz K_{cal} (equação 9), sendo esta a matriz representativa das constantes de proporcionalidade do modelo de calibração criado.

$$K = AC^T[CC^T]^{-1} \quad (8)$$

$$K_{cal} = [K^TK]^{-1}K^T \quad (9)$$

Calculada a matriz de calibração K_{cal} , a determinação das concentrações das espécies absorventes em solução é realizado através do cálculo matricial representado na equação 10.

$$C_{desc} = K_{cal} A_{sol} \quad (10)$$

Para que a técnica *CLS* possa ser aplicada de forma correta, é necessário assegurar os seguintes pressupostos:

- Os valores de absorvância de soluções analisadas apresentam uma relação linear com a concentração da espécie absorvente presente em solução;
- O número de soluções utilizadas na criação do modelo de calibração deve ser de número igual ou superior ao número de espécies absorventes presentes nas soluções a analisar;
- O número de comprimentos de onda a que as soluções devem ser analisadas, deve ser igual ou superior ao número de espécies absorventes presentes na solução a analisar.

A necessidade de assegurar estes pressupostos, faz com que a criação de soluções padrão para o modelo de calibração seja mais morosa, quando comparada com os modelos de calibração univariados pois, torna-se necessário assegurar que o número de soluções criadas são suficientes para obter resultados fiáveis e que a concentração das espécies nelas presentes é conhecida com um elevado grau de exatidão.

2.2.5 Limitações da espectrofotometria de absorção

A exatidão dos valores obtidos pela espectrofotometria de absorção depende de vários fatores como o tipo de equipamento utilizado para efetuar a análise e o seu estado de conservação, a qualidade da calibração realizada, o estado das soluções preparadas e o cuidado com que as leituras das mesmas são realizadas (Germer et al., 2014). No caso da análise de soluções de tingimento, é importante também prestar especial atenção à influência da temperatura e da concentração de corante das soluções nos resultados obtidos.

O aumento da temperatura das soluções incrementa o valor da absorvância registado, devido à diminuição do estado de agregação do soluto, o que faz aumentar o número de partículas absorventes

em solução e conseqüentemente o valor da absorvância registado pelo equipamento. Uma vez que na maioria dos casos o tingimento não é realizado a uma temperatura constante, as soluções deverão ser analisadas todas à mesma temperatura de forma a garantir a fiabilidade dos resultados obtidos.

No caso de soluções com elevada concentração de corante o seu estado de agregação tende a aumentar, reduzindo conseqüentemente o número de partículas absorventes em solução e assim a absorvância registada pelo espectrofotómetro (Shamey & Zhao, 2014). Torna-se assim necessário efetuar a diluição de soluções mais concentradas, de forma a garantir a existência de uma relação linear entre a concentração de corante em solução e a absorvância registada pelo equipamento de medição.

2.2.6 Tipos de espectrofotómetros de absorção

Atualmente, os espectrofotómetros de absorção dividem-se em dois grandes grupos: os de varrimento e os de matriz de díodos. A principal diferença entre ambos encontra-se no tipo de detetor utilizado. Os espectrofotómetros de varrimento possuem detetores que efetuam leituras individualizadas a cada comprimento de onda, tornando o processo bastante moroso. Pelo contrário, a utilização de detetores de matriz de díodos possibilita a leitura simultânea da transmitância a todos os comprimentos de onda, tornando a aquisição de espectros bastante mais rápida que no caso anterior.

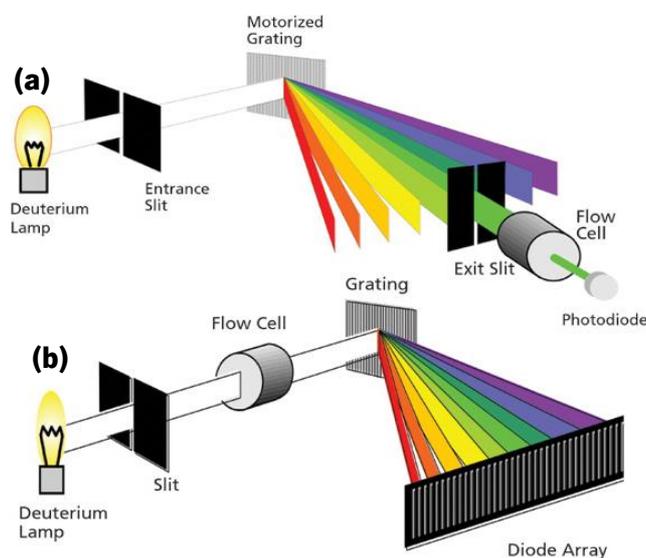


Figura 5 – Espectrofotómetro de varrimento (a) e espectrofotómetro de matriz de díodos (b)
Fonte: <https://www.chromatographyonline.com/view/ultraviolet-detectors-perspectives-principles-and-practices>

Independentemente do seu tipo ou configuração, todos estes equipamentos partilham os seguintes componentes:

- Fonte de luz: responsável pela emissão do feixe de luz;
- Dispersor: componente capaz de decompor o feixe de luz nos seus vários comprimentos onda;
- Célula de leitura: local de armazenamento da amostra construída a partir de um material que não interfira com as propriedades óticas da mesma;
- Detetor: unidade que transforma a luz incidente em sinais elétricos que são posteriormente registados pelo equipamento. Os detetores podem ser de vários tipos, nomeadamente fotomultiplicadores, matriz de díodos (*PDA*) ou dispositivos de acoplamento de carga (*CCD*). Os detetores *PDA* e *CCD* utilizam materiais semicondutores fotossensíveis para converter a luz em sinais elétricos que são depois registados pelo equipamento.

3. EVOLUÇÃO DAS METODOLOGIAS DE CONTROLO DO PROCESSO DE TINGIMENTO

A introdução de novos equipamentos e tecnologias nos processos produtivos tem como objetivo potenciar a produtividade e a qualidade do produto final. Na maior parte das indústrias, e na têxtil especificamente, a evolução registada tem-se feito sentir quer ao nível dos equipamentos, quer ao nível das metodologias de trabalho utilizadas em âmbito industrial e laboratorial. A área de tingimento têxtil não é exceção a esta regra, notando-se grandes modificações no decorrer do último século.

Devido à sua complexidade, os processos de tingimento, foram sempre considerados uma etapa crítica do processamento têxtil, no decorrer do qual se procurou sempre que a intensidade de cor obtida não fosse superior à pretendida, de forma a permitir correções posteriores. Deste modo praticava-se um conceito de tingimento “*wrong-first-time*”, onde a intensidade da cor obtida na primeira tentativa ficava propositadamente abaixo da pretendida, de forma a permitir posteriores ajustes e correções conforme necessário. Isto tornava o processo desnecessariamente moroso e aumentava os custos e o impacto ambiental do processo. A investigação desenvolvida nesta área, em conjugação com a aplicação de novas técnicas e equipamentos, tornou possível modificar este paradigma, para uma filosofia de tingimento “*right-first-time*”, na qual se procura que a cor obtida na primeira tentativa corresponda exatamente à pretendida (Park & Shore, 2009).

Vários fatores contribuíram para esta evolução, constituindo no entanto a transição dos equipamentos de controlo de base analógica para equipamentos de base digital, um elemento chave neste processo. Os primeiros requeriam bastante interação e supervisão por parte de operadores especializados e não era possível efetuar o seu controlo a partir de um único sistema central. O advento de equipamentos digitais facilitou a criação de sistemas de controlo centralizados e permitiu a automatização de muitas tarefas tais como o doseamento de corantes e auxiliares e o controlo de variáveis de processo como o pH e a temperatura (Shamey & Zhao, 2014).

A nível laboratorial registou-se também uma adoção generalizada de novas tecnologias e equipamentos tais como espectrofotómetros de reflexão que, associados a *software* de formulação de receitas, contribuíram para um aumento na rapidez de preparação de receitas para a produção de novas cores e para a redução do tempo despendido na correção de eventuais desvios em relação à cor pretendida (Harvey & Park, 1989).

No decurso desta evolução surgiram também alguns protótipos destinados a monitorizar a evolução do processo de tingimento através do registo dos espectros de absorvância de soluções de tingimento (Beck, K., Madera, T. and Smith, 1990). Todavia, a sua implementação em ambiente industrial foi muito limitada devido a dificuldades de ordem técnica, à reduzida capacidade computacional existente na altura e aos elevados custos associados, fatores que no seu conjunto limitaram consideravelmente a sua adoção quer pelos fabricantes de equipamentos, quer pela própria indústria (Shamey & Zhao, 2014).

Surgiram também equipamentos que recorrem à técnica de espectrofotometria de reflexão para inferir a evolução da cinética tintorial do processo de tingimento. Embora os protótipos desenvolvidos tenham apresentado resultados aparentemente satisfatórios, a análise por espectrofotometria de reflexão requer sistemas de maior complexidade mecânica e implica a necessidade de realizar alterações nos equipamentos de tingimento, como por exemplo a instalação de superfícies refletoras (Gilchrist & Nobbs, 1997). Apesar dessas dificuldades, este tipo de protótipo foi utilizado como complemento no desenvolvimento de sistemas para controlar a taxa de expressão dos rolos espremedores do *foulard* no processo de tingimento por impregnação (Kazmi et al., 1996).

Uma das maiores dificuldades enfrentadas por este tipo de sistemas baseados na análise espectrofotométrica das soluções de tingimento reside na possível alteração da cor manifestada por algumas classes de corantes em função das condições em que decorre o tingimento tal como acontece por exemplo com alguns corantes reativos. Este tipo de corantes apresenta ainda a possibilidade de hidrolisar quando em solução aquosa, sendo que o corante hidrolisado contribui para o valor de absorvância da solução, mas não contribui para a cor do substrato, uma vez que será removido nas

lavagens finais. Seria assim necessário recorrer ao uso de técnicas auxiliares, como *HPLC* (cromatografia líquida de alta pressão) (Jasper & Reddy, 1994), para distinguir o corante hidrolisado do não hidrolisado, de modo a aumentar a fiabilidade dos resultados obtidos.

Apesar de todas as dificuldades descritas existem atualmente alguns sistemas no mercado que permitem a análise da cinética tintorial. Um exemplo é o equipamento da empresa Suíça *Mathis* denominado *Smart Liquor* representado na figura 6, o qual é composto pela unidade principal responsável pela recolha e análise das soluções de tingimento que permite determinar as concentrações de cada um dos corantes em solução e o pH e temperatura da solução (Mathis, 2003). Tal como os protótipos referidos anteriormente, a adoção deste equipamento é limitada devido aos custos associados às dificuldades em rentabilizar a sua utilização e à falta de flexibilidade do sistema, uma vez que não permite analisar as soluções diretamente na máquina de tingimento sem que seja necessário a recolha de amostras.

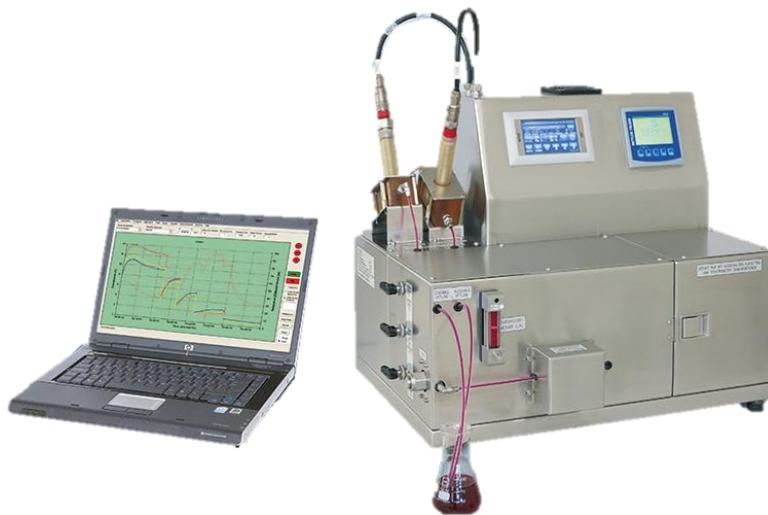


Figura 6 – Sistema *Smart Liquor* desenvolvido pela empresa *Mathis*
Fonte: https://www.mathisag.com/EN/product_detail.php?txtProductID=124060

A grande diminuição no custo e dimensão dos componentes eletrónicos utilizados na construção deste tipo de sistemas, e o considerável aumento das suas capacidades computacionais, permitiram criar as condições ideais para o desenvolvimento de sistemas de monitorização da cinética tintorial de menor complexidade mecânica e mais flexíveis que os protótipos anteriormente desenvolvidos e capazes de analisar a informação de uma forma mais rápida do que seria anteriormente possível (P. J. Clark, 2006).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de um protótipo destinado a realizar a análise quantitativa de soluções e a partir dela a monitorização do processo de tingimento através da avaliação da cinética tintorial.

O seguinte capítulo tem como objetivo detalhar os materiais e metodologias utilizadas no desenvolvimento do protótipo bem como, no seu processo de testagem e validação.

4.1 Materiais e componentes do protótipo

O protótipo desenvolvido integra uma componente de *hardware* e outra de *software*, com objetivos e especificações distintas. A escolha dos equipamentos e ferramentas de desenvolvimento de *software* utilizados tiveram em consideração os objetivos do projeto e as condições em que o protótipo viria a ser utilizado.

O protótipo desenvolvido recorre à técnica de análise de espectrofotometria de absorção para calcular a concentração de cada uma das espécies absorventes em solução, usando para o efeito o valor da absorvância da solução lido por um espectrofotómetro. Assim, recorreu-se à utilização de um espectrofotómetro de absorção, tendo-se optado por um equipamento de dimensão reduzida equipado com sondas de fibra ótica, de forma a potenciar a portabilidade e versatilidade do protótipo, permitindo a sua utilização em ambiente laboratorial ou industrial.

A informação recolhida pelo espectrofotómetro é posteriormente analisada e tratada pelo *software* de aquisição, controlo e tratamento de dados desenvolvido, o qual permite não só a recolha e armazenamento dos espectros de absorção das soluções analisadas, mas também a análise quantitativa das soluções de tingimento e a realização do traçado gráfico das curvas de esgotamento dos corantes nelas presentes.

4.1.1 *Hardware*

O *hardware*, isto é a parte física do protótipo, é responsável pela aquisição e transmissão de dados em bruto para uma unidade de processamento. Dadas as condições em que se pretende que decorra a análise das soluções de tingimento, foram impostos os seguintes requisitos no processo de seleção dos componentes:

- Deverão ser de dimensão reduzida, sem contudo comprometer a exatidão das leituras realizadas;

- Deverão ser capazes de resistir às condições ambientais em que decorre o processo de análise;
- O sistema deverá ser preferencialmente composto por componentes modulares de forma a permitir ajustar rapidamente a sua configuração, em função do tipo de soluções a analisar.

Assim, em função dos requisitos anteriormente descritos, optou-se por seleccionar os seguintes componentes fabricados pela *Ocean Insight*, para construção do protótipo (figura 7):

1. Espectrofotómetro UV-VIS modelo USB4000 – com transmissão de dados via porta USB;
2. Fonte de luz DT-MINI-2-GS – Fonte de luz UV-VIS equipada com lâmpada de deutério e halogéneo;
3. Cabos de fibra ótica – Componentes que transmitem o feixe de luz da fonte até ao espectrofotómetro;
4. Módulo para a utilização de cuvetes – Suporte de cuvetes com percurso ótico de 1 cm e sistema de acoplamento de cabos de fibra ótica;
5. *Dip-probe* T300 – Sonda de fibra ótica com célula de leitura incorporada e percurso ótico variável.

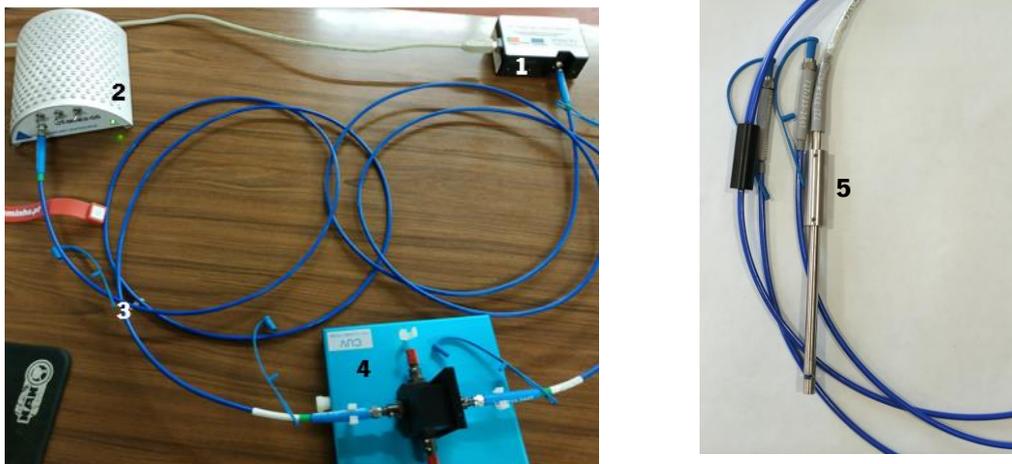


Figura 7 – Componentes de hardware do protótipo desenvolvido

4.1.2 Software

O *software* de controlo, aquisição e tratamento de dados foi desenvolvido em ambiente *Labview*, por se tratar de uma linguagem modular especialmente vocacionada para o desenvolvimento de *software* de aquisição de dados, medição e controlo.

4.2 Métodos de aquisição e tratamento de dados

O processo de aquisição de dados ocorre através do envio de um comando de leitura através do *software* de controlo, ao qual o espectrofotómetro responde, fornecendo a indicação da intensidade da radiação incidente sobre cada um dos 3648 elementos da matriz *CCD* que constitui o seu detetor, cada um deles associado a um comprimento de onda específico.

Esta informação, ainda num estado bruto, é recolhida e armazenada pelo *software*, sendo posteriormente filtrada e tratada, de modo a atenuar e suavizar o sinal recebido. Através de rotinas especialmente desenvolvidas para esse efeito, a informação filtrada é então transformada nos espectros de absorção das soluções analisadas. O fluxograma representativo das tarefas executadas pelo protótipo durante um ciclo de leitura encontra-se representado na figura 8, apresentando-se na figura 9 a representação gráfica simplificada do código para a sua implementação em *Labview*.

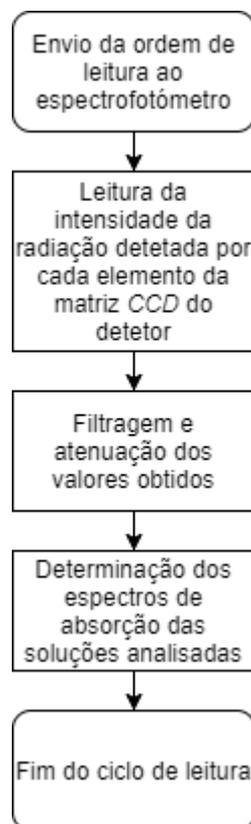


Figura 8 – Fluxograma operacional de um ciclo de leitura do protótipo

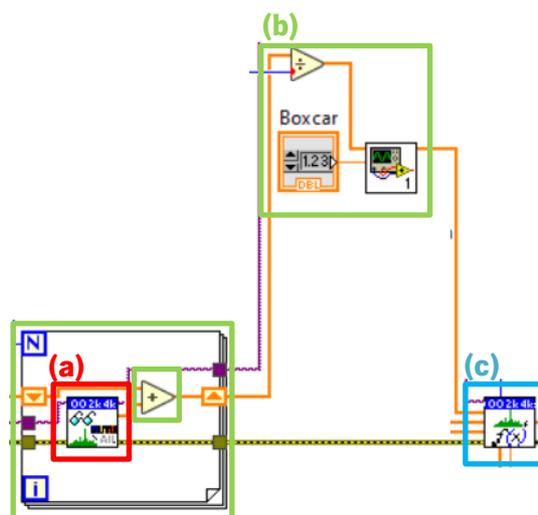


Figura 9 – Representação gráfica simplificada do código para implementação da sub-rotina de aquisição dos espectros de intensidade (a), atenuação de ruído (b) e determinação dos espectros de absorvância da solução (c) em Labview

4.2.1 Atenuação do ruído

A informação fornecida pelo espectrofotómetro, quando no seu estado bruto, incorpora algum ruído característico da utilização deste tipo de equipamento eletrónico, razão pela qual se torna necessário efetuar um pré-tratamento aos dados recolhidos com o objetivo de o filtrar e atenuar.

O sistema desenvolvido possibilita ao utilizador controlar o nível de atenuação de ruído pretendido através do ajuste de três parâmetros:

- Tempo de integração (*Integration time*) – Tempo durante o qual o espectrofotómetro integra a intensidade da radiação, definido em microssegundos;
- Média (*Average*) – Número médio de registos efetuados para uma única leitura;
- Média móvel (*Boxcar*) – Número de pontos adjacentes a uma célula, utilizados no cálculo médio do seu valor.

Quanto maior o valor atribuído a cada um dos parâmetros previamente referidos, maiores serão os recursos computacionais necessários e menor o tempo de resposta do sistema, com a conseqüente redução da taxa de atualização da informação fornecida

O fluxograma operacional da seqüência de tarefas executadas no âmbito da filtragem e atenuação do ruído do sinal recolhido encontra-se representado na figura 10, apresentando-se nas figuras 11 e 12 a representação gráfica simplificada do código para a implementação das rotinas *Boxcar* e *Average* em *Labview*.

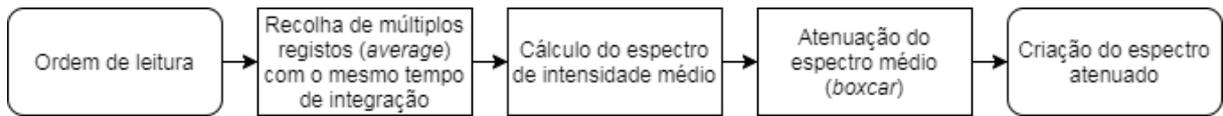


Figura 10 – Fluxograma operacional da atenuação de ruído

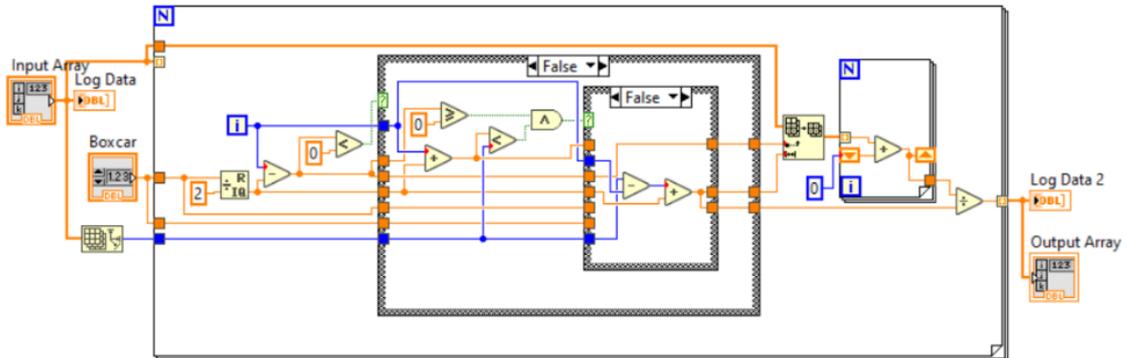


Figura 11 - Representação gráfica simplificada do código para implementação da rotina Boxcar em Labview

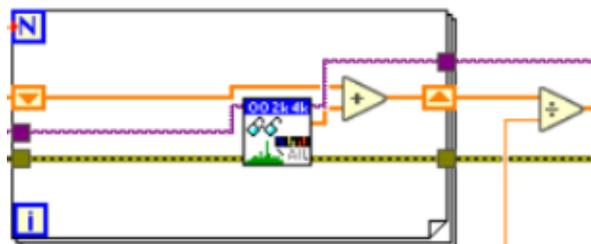


Figura 12 - Representação gráfica simplificada do código para implementação da rotina Average

4.2.2 Calibração do protótipo

Tal como acontece com todos os outros espectrofotómetros, antes de iniciar a sua utilização é necessário efetuar uma calibração para que o protótipo possa funcionar corretamente. No decorrer do processo de calibração é recolhida e armazenada a seguinte informação, tal como representado na figura 13:

- Interação do solvente utilizado com o feixe de luz (*reference spectrum*);
- Intensidade do ruído de fundo do equipamento (*dark spectrum*).

Estes dados são recolhidos e posteriormente armazenados, para que possam ser utilizados aquando da obtenção do espectro da solução analisada. A leitura da intensidade do ruído elétrico de fundo deverá ser realizada com a sonda no solvente de referência e com a fonte de luz desligada ou com o corte do feixe

de luz ativo. De seguida desativa-se o corte do feixe de luz, procedendo-se então à determinação do espectro de referência.

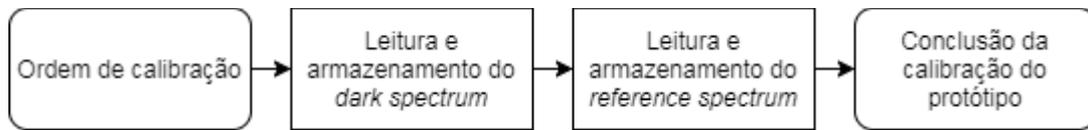


Figura 13 - Fluxograma operacional do processo de calibração do protótipo

4.2.3 Conversão da intensidade luminosa em valores de absorvância de soluções

No processo de transformação dos espectros de intensidade luminosa enviados pelo espectrofotómetro, em espectros de absorção, o protótipo começa por subtrair o *dark spectrum* (D) ao *reference spectrum* (R) armazenado durante a calibração e ao espectro de aos valores de intensidade luminosa das soluções analisadas (S), de forma a remover o ruído de fundo, calculando de seguida a absorvância a cada comprimento de onda (A_λ) de acordo com a equação 11, onde S_λ representa a intensidade luminosa do feixe transmitido ao comprimento de onda λ e R_λ e D_λ representam respetivamente a intensidade luminosa do espectro de referência e *dark spectrum* ao comprimento de onda λ .

$$A_\lambda = -\log_{10} \left(\frac{S_\lambda - D_\lambda}{R_\lambda - D_\lambda} \right) \quad (11)$$

O fluxograma operacional do conjunto de tarefas executadas para determinar o espectro de absorção das soluções analisadas encontra-se representado na figura 14, estando a representação gráfica simplificada da sua implementação em *Labview* representada na figura 15.

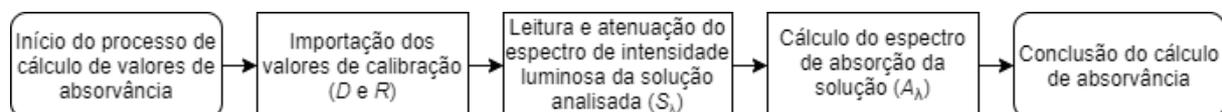


Figura 14 - Fluxograma operacional do cálculo do espectro de absorção da solução analisada

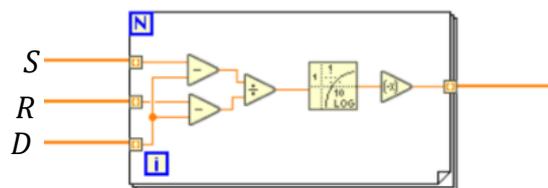


Figura 15 - Representação gráfica simplificada da implementação da rotina de cálculo do espectro de absorção em Labview

4.2.4 Construção de modelos de calibração univariados

A calibração univariada dos corantes, realizada através da determinação das respectivas constantes de absorvidade molar, é feita através da realização de regressões lineares, a todos os comprimentos de onda analisados, entre os valores de absorvância das soluções padrão utilizadas no processo de calibração e as suas concentrações.

Assim, depois de preparadas as soluções de calibração para cada composto corado, é fornecida ao sistema informação acerca do número de soluções a avaliar e respectivas concentrações. Seguidamente o sistema determina e armazena o espectro de absorção de cada uma das soluções padrão, calculando por fim as constantes de absorvidade molar ao vários comprimento de onda analisados, os quais são então armazenados para utilização futura, tal como descrito no fluxograma operacional representado na figura 16.

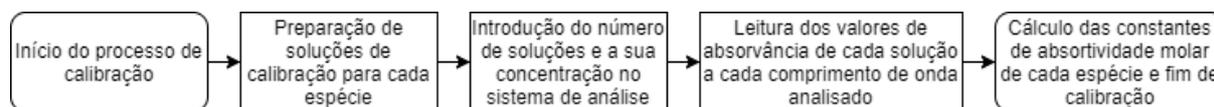


Figura 16 - Fluxograma operacional do processo de determinação das curvas de calibração dos corantes

4.2.5 Construção de modelos de calibração multivariados – Método clássico dos mínimos quadrados

Para proceder ao desenvolvimento de modelos de calibração multivariados, nos quais se inclui o método clássico dos mínimos quadrados (*CLS*), o protótipo possui ferramentas que permitem determinar, através de cálculo matricial, conforme descrito no capítulo 2.2.4.1, a matriz de proporcionalidade K_{cal} , que estabelece a relação entre os valores de absorvância registados pelo equipamento de medida e a concentração das espécies absorventes em solução.

Para tal, o utilizador deverá começar por preparar um conjunto de soluções de calibração apropriadas, cada uma delas composta por uma mistura dos corantes da tricromia a calibrar.

De seguida, deverá fornecer ao sistema a indicação do número de soluções a analisar e a concentração de cada um dos corantes nelas presentes, os quais são armazenados numa matriz (*C*). Por fim,

procederá à leitura das soluções padrão entretanto preparadas, registrando os respectivos espectros de absorvância numa outra matriz (A).

Com base nos dados armazenados nas matrizes C e A , o sistema determina e armazena então a matriz de calibração (K_{cal}), através da aplicação da equação 9, a qual será futuramente utilizada na determinação da concentração de soluções compostas por misturas dos corantes utilizados na construção do modelo de calibração. O fluxograma operacional do conjunto de tarefas a realizar para proceder à calibração multivariada de corantes encontra-se descrito na figura 17, estando a implementação do cálculo da matriz K_{cal} em *Labview* representada graficamente na figura 18.



Figura 17 - Fluxograma operacional do desenvolvimento de modelos de calibração multivariada de corantes

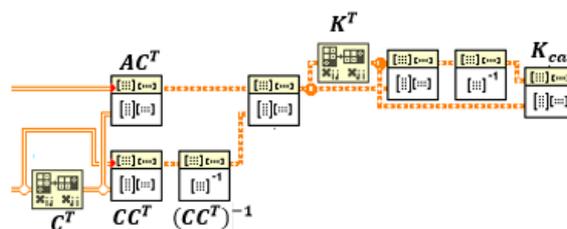


Figura 18 - Representação gráfica simplificada da implementação da rotina de cálculo da matriz de calibração K_{cal} em *Labview*

4.2.6 Determinação da concentração de corante em soluções desconhecidas utilizando modelos de calibração univariada

Utilizando a metodologia de calibração univariada, para proceder à determinação da concentração de cada uma das espécies absorventes em solução, o sistema necessita de realizar um cálculo similar ao descrito na equação 7 do capítulo 2.2.3.

O processo inicia-se com a identificação dos corantes presentes na solução. Com base nessa informação, o sistema importa os respectivos modelos de calibração univariados e constrói a matriz K , que contém as constantes de absorvidade molares de cada uma das espécies presentes. O sistema inicia então o processo de análise, registrando os espectros de absorção das soluções a analisar, armazenando-as no vetor A . Através da sequência de tarefas descritas no fluxograma operacional da figura 19, o sistema por fim calcula o vetor solução (C) que contém as concentrações das espécies absorventes presentes na

solução, aplicando a equação 7, estando a representação gráfica da implementação em *Labview* presente na figura 20.

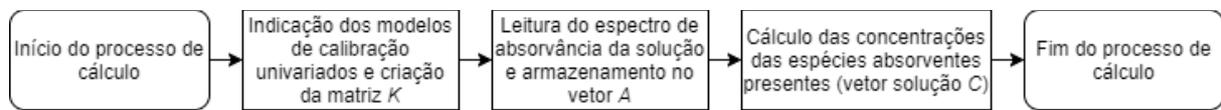


Figura 19 - Fluxograma operacional do cálculo de concentrações desconhecidas usando modelos de calibração univariados



Figura 20 - Representação gráfica da implementação da rotina de cálculo de concentrações desconhecidas com calibração univariada em *Labview*

4.2.7 Determinação da concentração de corante em soluções desconhecidas utilizando modelos de calibração multivariada

O cálculo da concentração das espécies absorventes em solução, através de modelos de calibração multivariados, envolve a aplicação da equação 10 descrita no capítulo 2.2.4.1. O utilizador deverá começar por indicar qual a tricromia a utilizar, procedendo de seguida o sistema à importação da matriz de calibração (matriz K_{cal}). Concluída esta etapa, o sistema procede à leitura e armazenamento do espectro de absorção da solução (vetor A_{sol}). Com base no espectro recolhido e na matriz de calibração associada à tricromia selecionada, o sistema calcula então a concentração de cada espécie absorvente presente na solução, através da sequência de tarefas descritas no fluxograma operacional apresentado na figura 21.

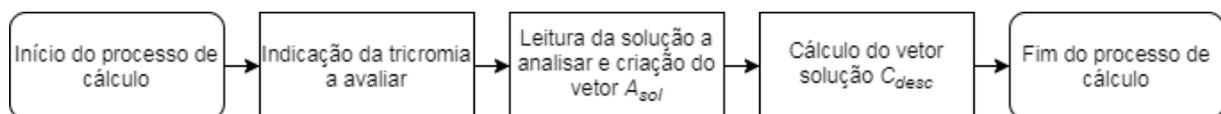


Figura 21 - Fluxograma operacional do cálculo da concentração de corante em soluções desconhecidas, utilizando modelos de calibração multivariados

4.2.8 Monitorização do processo de tingimento

O protótipo encontra-se equipado com ferramentas que permitem a monitorização de um processo de tingimento têxtil, registando a evolução da concentração dos corantes presentes na solução e

consequentemente a cinética tintorial do processo, através da representação gráfica das respetivas curvas de esgotamento.

Para tal, o utilizador deverá indicar o tempo total de processamento, o intervalo de tempo entre leituras (t) e o corante ou tricromia a monitorizar.

Uma vez iniciado o processo de monitorização, o sistema dará indicação ao utilizador para realizar a análise da solução de tingimento no instante inicial (t_0) (antes de inserir a fibra na solução). O processo de tingimento é então iniciado, sendo que a partir deste momento, a cada instante t , o sistema irá analisar novamente a solução, calculando as concentrações das espécies absorventes em solução e os respetivos esgotamentos, os quais são representados graficamente e continuamente atualizados no decorrer do processo.

Concluído o número de leituras a realizar, ou caso o utilizador decida interromper o processo, a monitorização da solução é terminada, sendo os dados recolhidos armazenados, podendo também ser exportados para formato *Exce*/se o utilizador assim o entender.

O fluxograma operacional do conjunto de tarefas a desenvolver no âmbito da monitorização dos processos de tingimento encontra-se representado na figura 22.

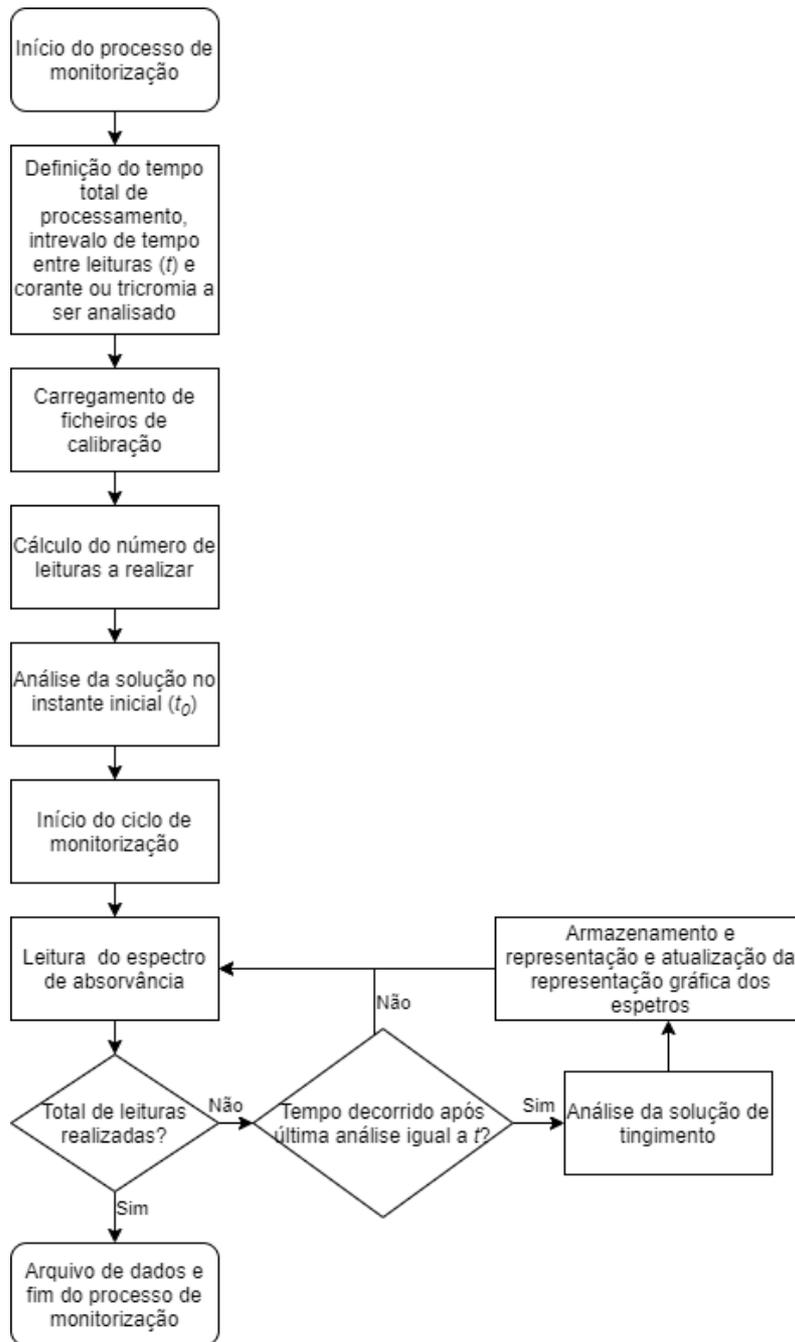


Figura 22 - Fluxograma operacional do processo de monitorização do tingimento

4.3 Testagem e validação do protótipo

A monitorização de um processo de tingimento envolve a recolha e tratamento de informação relacionada com o seu estado, para melhor entender a forma como este se está a desenvolver. As metodologias aplicadas neste processo de análise devem ser eficazes e fiáveis, garantindo que a informação obtida representa, com um grau de exatidão aceitável, o estado real do processo.

Assim, para garantir que o protótipo desenvolvido é capaz de eficazmente monitorizar o processo de tingimento, foram realizados testes que tiveram como objetivo:

1. Verificar se os espetros de absorção das soluções analisadas através do protótipo são similares em intensidade e perfil aos obtidos através da utilização de outros equipamentos comercialmente disponíveis;
2. Avaliar a precisão dos resultados obtidos através da utilização dos modelos de calibração desenvolvidos;
3. Validar a capacidade do protótipo para monitorizar, em tempo real, um processo de tingimento, através da representação gráfica da evolução das curvas de esgotamento dos corantes em solução.

A realização destes testes tiveram também como objetivo, proceder à identificação de possíveis lacunas do sistema de análise, de forma a sugerir possíveis medidas para as colmatar.

4.3.1 Equipamentos utilizados na leitura das soluções

Os espetros de absorção recolhidos através sistema, na região compreendida entre os 360 e os 700 nm, foram obtidos através de leituras realizadas com a sonda T300 (figura 23 a), com uma ponteira com um percurso ótico de 0,5 cm e também com um suporte de cuvetes (figura 23 b), utilizando neste caso células com um percurso ótico de 1 cm.



Figura 23 - Sonda T300 (a) e suporte de cuvetes (b)
Fonte (a): http://www.lao.cz/data/ke-stazeni/fibers_probes_lao_2_.pdf

A sonda T300 é mais flexível, uma vez que pode ser colocada diretamente dentro da solução, sendo também possível fazer variar o percurso ótico da célula através da troca de ponteira. Todavia, durante a sua utilização, o utilizador deverá garantir que a região de leitura da ponteira se encontra livre de

contaminantes e bolhas de ar, algo que poderá ser mais difícil de avaliar no caso de soluções bastante concentradas.

O suporte de cuvetes é, comparativamente, menos flexível, pois necessita que a amostra seja recolhida e colocada na célula, sendo no entanto mais fácil garantir que o percurso do feixe não é interrompido por bolhas de ar ou outros contaminantes e que as células se encontram limpas.

4.3.2 Material utilizado

Para além dos componentes que compõe o protótipo listados no capítulo 4.1, apresentam-se os materiais utilizados para o processo de testagem e validação do protótipo:

- Corantes diretos *Sirius* Azul K-CFN, Amarelo K-CF e Escarlata K-CF fornecidos pela *Dystar*,
- Espectrofotómetro de absorção UV-VIS *Shimadzu* UV-2101 PC;
- Espectrofotómetro de reflexão *Datacolor Spectraflash* 600 *Plus*CT;
- Máquina de tingimento *Ahiba IR*,
- Tecido tafetá 100% algodão branqueado com 125 g/m²;
- Cloreto de sódio (99,2% de pureza).

4.3.3 Validação dos espectros de absorção obtidos pelo protótipo

A validação dos espectros de absorção obtidos pelo sistema foi realizada comparando, para as mesmas soluções, os espectros obtidos através do protótipo desenvolvido, usando a sonda T300 e o suporte de cuvetes, com os obtidos no espectrofotómetro de feixe duplo *Shimadzu* UV-2101 PC.

A comparação foi realizada para cada um dos três corantes utilizados no decorrer do estudo, preparando-se soluções mãe com a concentração de 0,05 g/L (Corante *Sirius* Azul K-CFN, Amarelo K-CF e Escarlata K-CF) e 0,035 g/L (Corante *Sirius* Azul K-CFN), a partir das quais foram posteriormente preparadas 5 soluções de cada corante para análise.

Para as análises realizadas com a sonda T300 prepararam-se soluções com concentrações de: 0,05 g/L; 0,04 g/L; 0,03 g/L; 0,02 g/L e 0,01 g/L.

No caso das análises realizadas com o suporte de cuvetes, foram preparadas soluções para o corante *Sirius* Amarelo K-CF e Escarlata K-CF com a concentração de: 0,05 g/L; 0,04 g/L; 0,03 g/L; 0,02 g/L e 0,01 g/L, tendo-se para o corante *Sirius* Azul K-CFN preparado soluções com a concentração de: 0,035 g/L; 0,028 g/L; 0,021 g/L; 0,014 g/L e 0,007 g/L.

Dado o facto de os percursos óticos da sonda T300 e das cuvetes utilizadas no espectrofotómetro *Shimadzu* serem diferentes, 0,5 e 1 cm, respetivamente, será expectável que, de acordo com a equação 4, para as mesmas soluções os valores de absorvância registados pelo protótipo sejam metade dos valores obtidos pelo espectrofotómetro *Shimadzu*. Já no caso das análises realizadas utilizando o suporte de cuvetes, uma vez que se utilizou a mesma célula para efetuar a análise no protótipo e no espectrofotómetro *Shimadzu*, não será expectável que se registem diferenças significativas nos valores de absorvância registado, uma vez que o percurso ótico será o mesmo nos dois casos.

Uma vez preparadas, as soluções foram analisadas no protótipo e no espectrofotómetro *Shimadzu*, comparando-se entre si os espectros obtidos por cada um dos equipamentos.

4.3.4 Desenvolvimento dos modelos de calibração

A lei de *Beer-Lambert* permite o cálculo da concentração de uma espécie absorvente presente numa solução, desde que se conheça o seu valor de absorvância e a constante de absortividade molar da espécie absorvente em questão. A análise pode ser realizada a apenas um comprimento de onda caso exista apenas uma espécie absorvente em solução, ou utilizando um conjunto mais alargado de comprimentos de onda, sempre que a solução a analisar for composta por mais do que uma espécie absorvente, situação na qual a análise tem de ser realizada a pelo menos tantos comprimentos de onda quantas as espécies absorventes em solução.

Para além dos modelos de calibração univariada anteriormente descritos, nos quais as soluções padrão utilizadas na sua construção contêm apenas uma espécie absorvente em solução, podem também desenvolver-se modelos de calibração multivariados, obtidos a partir de soluções padrão compostas por misturas das espécies absorventes em solução.

Quanto à sua aplicabilidade, os primeiros serão mais adequados à análise de soluções compostas apenas por uma espécie absorvente, enquanto os segundos são preferíveis no caso de se pretender analisar soluções com mais do que uma espécie absorvente, podendo no entanto ser utilizados na análise de soluções apenas com uma espécie absorvente, desde que o conjunto de soluções padrão utilizadas na sua construção contemple essa possibilidade.

4.3.4.1 Modelos de calibração univariada

Para obter as constantes de absortividade molar de cada corante, a cada um dos comprimentos de onda analisados, foram preparados conjuntos de soluções de calibração para cada corante.

Para tal, começou por se preparar 3 soluções mãe com concentrações de 0,05 g/L para o corante *Sirius* Amarelo K-CF e Escarlate K-CF e de 0,035 g/L para o corante *Sirius* Azul K-CFN.

Para cada um dos corantes, obteve-se as a partir das mesmas, soluções de calibração com as concentrações de 0,05 g/L; 0,04 g/L; 0,03 g/L; 0,02 g/L e 0,01 g/L no caso dos corantes *Sirius* Amarelo K-CF e Escarlate K-CF e 0,035 g/L; 0,028 g/L; 0,021 g/L; 0,014 g/L e 0,007 g/L no caso do corante *Sirius* Azul K-CFN.

Uma vez preparadas, as soluções foram analisadas pelo protótipo, recolhendo os espectros de absorção de cada conjunto de soluções de calibração. Com base nesta informação e conhecidas as respetivas concentrações de corantes, o sistema calculou e armazenou as constantes de absorvidade molar para cada um dos corantes a cada um dos comprimentos de onda analisados, permitindo a sua futura utilização na determinação da concentração de corante em soluções de concentração desconhecida.

4.3.4.2 Modelos de calibração multivariada

De entre os modelos de calibração multivariados, optou-se pela utilização do método clássico dos mínimos quadrados (*CLS*).

Para proceder ao seu desenvolvimento, começou-se por preparar um conjunto de soluções seguindo um planeamento fatorial de 3 níveis (mínimo, médio e máximo), cada uma delas integrando os três corantes que compõem a tricromia estudada, na concentração correspondente a um dos níveis do planeamento fatorial descrito.

Com o nível mínimo definido a 0 g/L, o nível médio a 0,015 g/L e o nível máximo a 0,03 g/L, foram então preparadas 27 soluções (3^3), a partir de soluções mãe de cada um dos corantes com a concentração de 0,05 g/L.

Uma vez concluída a preparação das soluções a analisar, determinaram-se os respetivos espectros de absorção, os quais foram armazenados numa matriz (A), juntamente com a composição quantitativa de cada uma das soluções, para posterior determinação da matriz de calibração (K_{cal}), através da aplicação da equação 9.

4.3.5 Cálculo da concentração de corante em soluções desconhecidas utilizando modelos de calibração univariados e multivariados

A validação dos modelos de calibração desenvolvidos foi feita com recurso às 27 soluções descritas na tabela 1, comparando-se os valores obtidos pela aplicação dos modelos de calibração univariados e multivariados com as concentrações reais de cada uma das espécies absorventes em solução.

Para os modelos univariados procedeu-se à determinação da concentração das espécies absorventes em solução utilizando como base os modelos anteriormente desenvolvidos.

Para se proceder à validação dos modelos multivariados utilizou-se o método de validação cruzada, através do qual a solução a ser analisada é excluída do modelo de calibração, usando apenas as restantes 26 soluções para construir o modelo de calibração que será utilizado na previsão da concentração de cada um dos corantes presentes na solução excluída, tendo este procedimento sido repetido para cada uma das 27 soluções inicialmente preparadas.

Tabela 1 – Conjunto de soluções padrão utilizadas na construção e validação dos modelos de calibração

Solução	Corante		
	Azul K-CFN (g/L)	Amarelo K-CF (g/L)	Escarlata K-CF (g/L)
1	0,030	0,030	0,030
2	0,000	0,030	0,030
3	0,030	0,000	0,030
4	0,030	0,030	0,000
5	0,000	0,000	0,030
6	0,000	0,030	0,000
7	0,030	0,000	0,000
8	0,015	0,015	0,015
9	0,000	0,015	0,015
10	0,015	0,000	0,015
11	0,015	0,015	0,000
12	0,000	0,000	0,015
13	0,000	0,015	0,000
14	0,015	0,000	0,000
15	0,030	0,015	0,015
16	0,015	0,030	0,015
17	0,015	0,015	0,030
18	0,030	0,030	0,015
19	0,030	0,015	0,030
20	0,015	0,030	0,030
21	0,000	0,000	0,000
22	0,030	0,015	0,000
23	0,000	0,030	0,015
24	0,015	0,000	0,030
25	0,015	0,030	0,000
26	0,000	0,015	0,030
27	0,030	0,000	0,015

4.3.6 Monitorização de um processo de tingimento à escala laboratorial com a tricromia de corantes selecionada

Para se proceder à monitorização de um processo de tingimento em ambiente laboratorial procedeu-se ao tingimento de amostras de tecido tafetá 100% algodão branqueado, utilizando para o efeito uma máquina de tingimento *AHIBA IR*.

A solução de tingimento foi preparada de acordo com a receita descrita na tabela 2, sendo o processo conduzido conforme o esquema representado na figura 24. A análise da evolução do processo foi realizada nos períodos sinalizados, com intervalos de 10 minutos. A primeira análise ocorreu imediatamente antes do início do processo e ainda antes da introdução do substrato na solução.

Tabela 2 - Composição inicial do banho de tingimento de cada amostra

Receita da solução de tingimento (g/L)	
<i>Sirius</i> Azul K-CFN	0,05
<i>Sirius</i> Amarelo K-CF	0,05
<i>Sirius</i> Escarlata K-CF	0,05
Cloreto de sódio	2,5

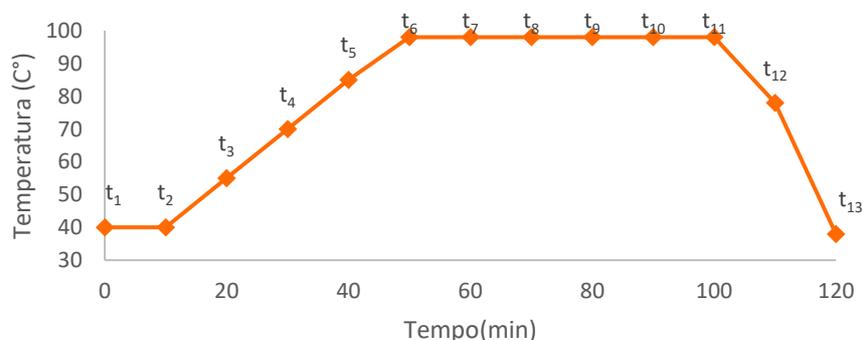


Figura 24 - Processo de tingimento monitorizado pelo protótipo, com indicação dos períodos de análise (t_i)

O volume de banho utilizado foi de 100 mL, e uma razão de banho de 1:30, preparando-se tantas soluções de tingimento quantos os períodos de amostragem especificados na figura 24. Para efetuar a análise foi utilizado o suporte de cuvetes, de modo a diminuir a probabilidade da formação de bolhas de ar na região de leitura, e ainda facilitando o arrefecimento das soluções de tingimento, garantindo que a análise era realizada com as soluções à temperatura ambiente.

O conjunto de 13 soluções de tingimento assim preparadas foram colocadas na máquina de tingimento *AHIBA IR*, dando-se início ao processo de tingimento.

Uma vez alcançado cada um dos períodos de análise, parou-se a máquina de tingir, recolhendo-se uma das soluções do seu interior e removendo de imediato o substrato da solução para interromper o tingimento nesse instante.

De seguida as amostras tingidas eram espremidas e enxaguadas, reservando-se o restante banho de tingimento. Depois de arrefecido, o banho de tingimento foi analisado no protótipo, registando-se os respetivos espectros de absorção e calculando-se de seguida as concentrações de cada um dos corantes presentes em cada uma delas, bem como o esgotamento registado nesse instante. As amostras tingidas foram por fim secas ao ar, determinando-se de seguida as respetivas coordenadas cromáticas CIELAB, utilizando para tal o espectrofotómetro de reflexão *Datacolor Spectraflash 600 Plus-CT*.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Nos subcapítulos seguintes proceder-se-á à apresentação e discussão dos resultados obtidos nos testes de validação de espectros, validação de modelos de calibração e monitorização de um processo de tingimento à escala laboratorial.

As metodologias utilizadas na realização dos referidos testes, encontram-se descritas no capítulo 4.3.

5.1 Validação dos espectros obtidos pelo protótipo

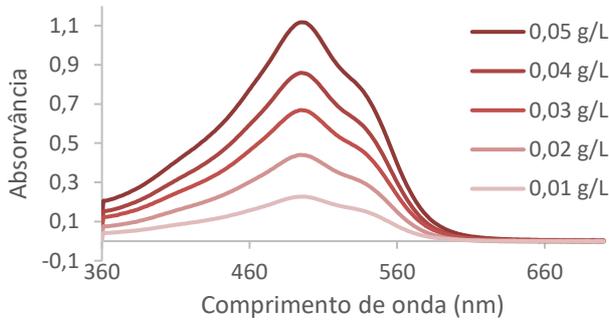
Apresentam-se de seguida, nas figuras 25 e 26, os resultados obtidos nos testes de validação dos espectros de absorção obtidos pelo protótipo, utilizando a sonda T300 e o suporte de cuvetes respetivamente.

5.1.1 Resultados obtidos utilizando a sonda T300

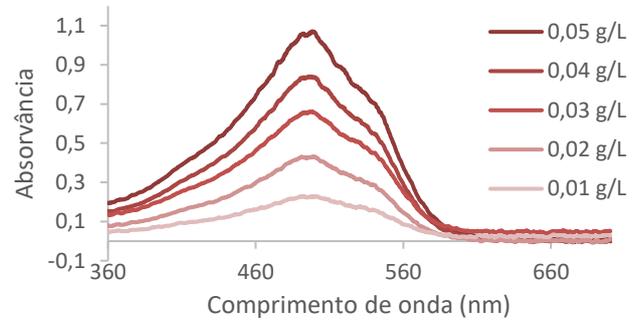
Corante *Sirius* Escarlate K-CF

Espetros obtidos no espectrofotômetro

Shimadzu UV-2101 PC



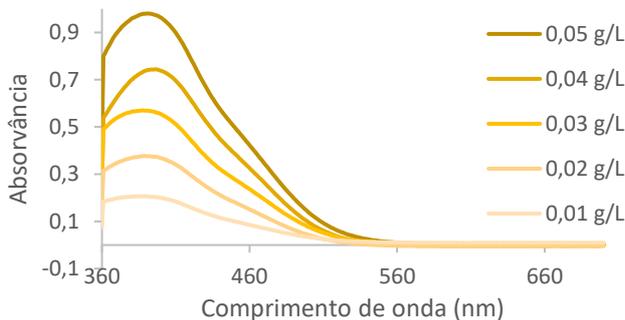
Espetros obtidos no protótipo desenvolvido



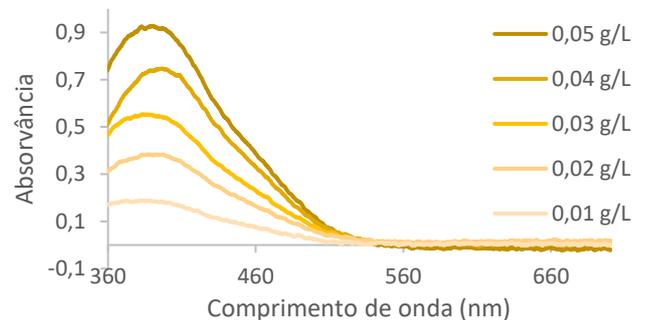
Corante *Sirius* Amarelo K-CF

Espetros obtidos no espectrofotômetro

Shimadzu UV-2101 PC



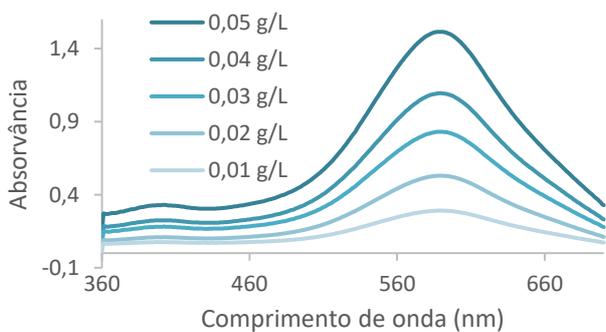
Espetros obtidos no protótipo desenvolvido



Corante *Sirius* Azul K-CFN

Espetros obtidos no espectrofotômetro

Shimadzu UV-2101 PC



Espetros obtidos no protótipo desenvolvido

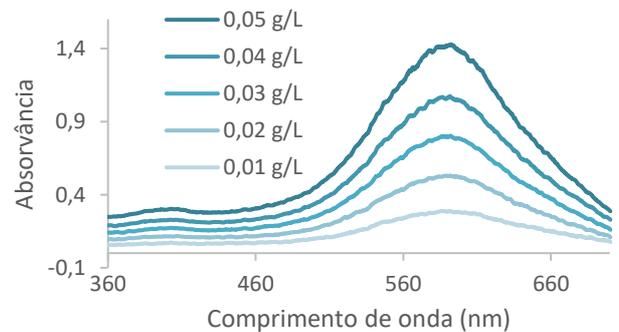


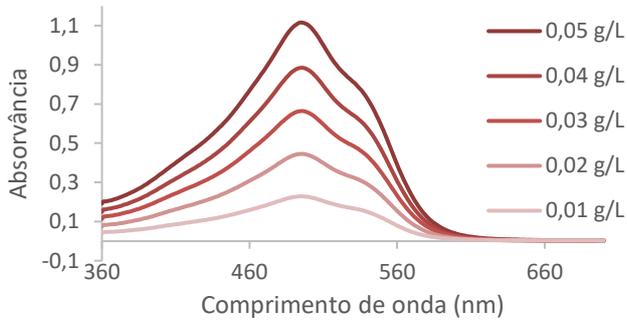
Figura 25 - Espetros das soluções obtidas no espectrofotômetro Shimadzu e no protótipo com a sonda T300

5.1.2 Resultados obtidos utilizando o suporte de cuvetes

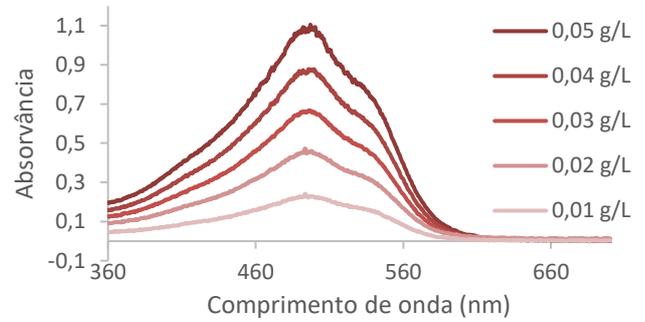
Corante *Sirius* Escarlate K-CF

Espetros obtidos no espectrofotômetro

Shimadzu UV-2101 PC



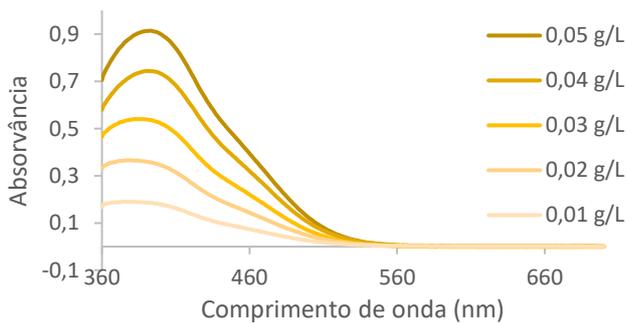
Espetros obtidos no protótipo desenvolvido



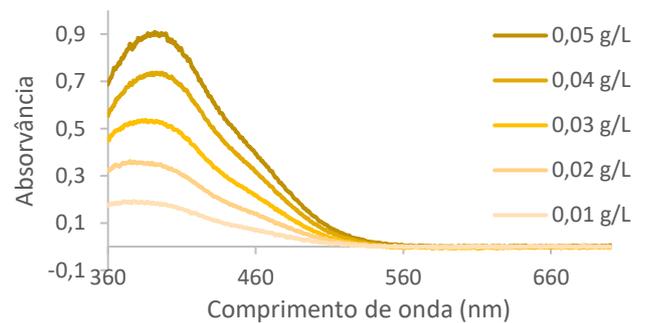
Corante *Sirius* Amarelo K-CF

Espetros obtidos no espectrofotômetro

Shimadzu UV-2101 PC



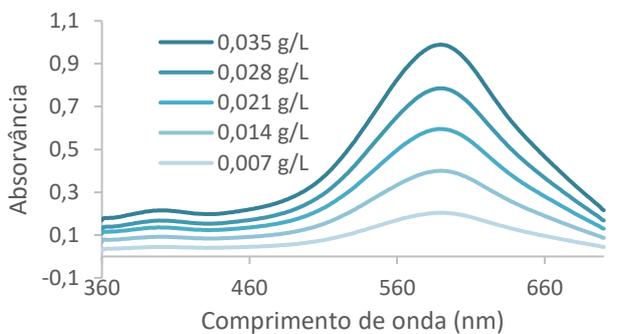
Espetros obtidos no protótipo desenvolvido



Corante *Sirius* Azul K-CFN

Espetros obtidos no espectrofotômetro

Shimadzu UV-2101 PC



Espetros obtidos no protótipo desenvolvido

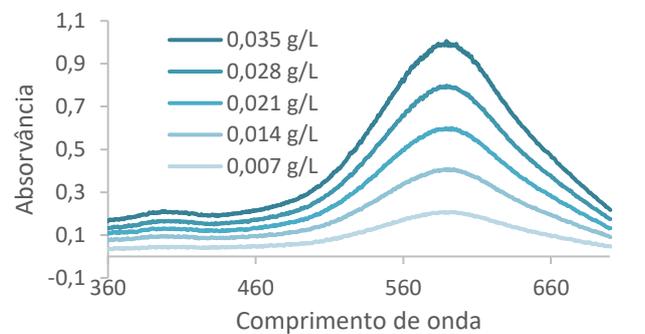


Figura 26 - Espetros das soluções obtidas no espectrofotômetro Shimadzu e no protótipo com o suporte de cuvetes

5.1.3 Discussão de resultados

De forma geral, os espectros obtidos a partir do protótipo, utilizando o suporte de cuvetes, apresentam grandes similaridades tanto de perfil como intensidade quando comparados com os obtidos através do espectrofotómetro *Shimadzu* UV-2101 PC, podendo assim concluir-se que os espectros de absorção fornecidos nestas condições podem ser considerados fiáveis.

É, no entanto, também possível verificar que, de uma forma geral, os espectros obtidos a partir do protótipo, utilizando a sonda T300 apresentam as maiores diferenças quando comparados com os obtidos através do espectrofotómetro *Shimadzu* UV-2101 PC, especialmente no que toca à intensidade do espectro. Esta diferença deveu-se a uma anomalia técnica da sonda que introduzia flutuações na intensidade dos espectros lidos. Uma vez identificada a anomalia, procedeu-se novamente à análise de uma solução com o corante *Sirius* Escarlata K-CF, tendo-se obtido um espectro muito similar ao fornecido pelo espectrofotómetro *Shimadzu* UV-2101 PC, tal como se pode constatar pela análise da figura 27.

Corante *Sirius* Escarlata K-CF

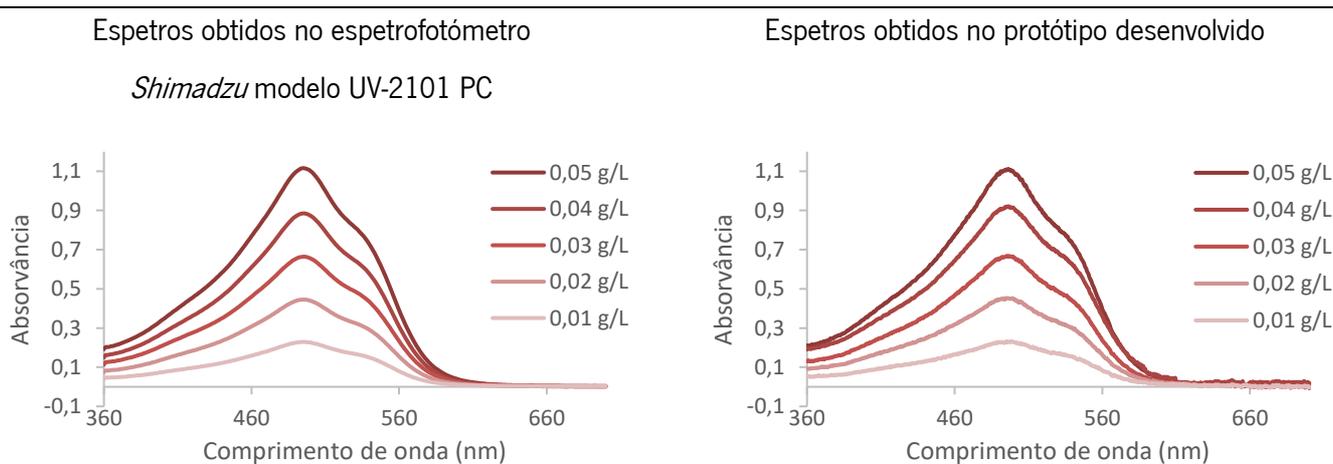


Figura 27 - Comparação entre espectros de absorvância do corante Escarlata K-CF no espectrofotómetro *Shimadzu* e no protótipo com sonda T300

No decorrer da realização destes ensaios foi ainda possível identificar alguns fatores que podem condicionar a qualidade da informação recolhida, e que por essa razão deverão ser alvo de atenção:

- A movimentação pouco cuidada dos cabos de fibra ótica poderá induzir alterações nos resultados obtidos;
- A utilização do suporte de cuvetes implica a necessidade de isolar a célula da luz ambiente, caso contrário a leitura obtida irá sofrer alterações;

- Ao efetuar leituras com a sonda T300, dever-se-á garantir que a célula não contém bolhas de ar na região de leitura.

Em suma, podemos afirmar que os espectros de absorção obtidos pelo protótipo podem ser considerados fiáveis, desde que se cumpram os pressupostos anteriormente mencionados, validando dessa forma a sua utilização na monitorização dos processos de tingimento.

5.2 Avaliação da exatidão dos modelos de calibração desenvolvidos

Apresentam-se de seguida os resultados obtidos pela aplicação dos diferentes modelos de calibração desenvolvidos, na determinação da concentração de corante presente em cada uma das soluções apresentadas na tabela 1. Na tabela 5 apresenta-se ainda a variação percentual entre as concentrações reais e as calculadas pelos dois modelos.

5.2.1 Resultados obtidos

Tabela 3 – Comparação entre as concentrações reais de corante nas soluções e as concentrações previstas pelo modelo de calibração univariado

Solução	Concentração real (g/L)			Modelo de calibração univariado (g/L)		
	Azul K-CFN	Amarelo K-CF	Escarlate K-CF	Azul K-CFN	Amarelo K-CF	Escarlate K-CF
1	0,030	0,030	0,030	0,028	0,036	0,030
2	0,000	0,030	0,030	0,001	0,032	0,030
3	0,030	0,000	0,030	0,028	-0,001	0,030
4	0,030	0,030	0,000	0,028	0,036	0,001
5	0,000	0,000	0,030	0,000	-0,002	0,030
6	0,000	0,030	0,000	0,001	0,031	0,000
7	0,030	0,000	0,000	0,030	0,000	0,000
8	0,015	0,015	0,015	0,015	0,018	0,015
9	0,000	0,015	0,015	0,001	0,017	0,015
10	0,015	0,000	0,015	0,015	0,002	0,016
11	0,015	0,015	0,000	0,015	0,018	0,000
12	0,000	0,000	0,015	0,001	0,001	0,016
13	0,000	0,015	0,000	0,001	0,016	0,000
14	0,015	0,000	0,000	0,017	0,000	0,001
15	0,030	0,015	0,015	0,029	0,019	0,015
16	0,015	0,030	0,015	0,015	0,035	0,016
17	0,015	0,015	0,030	0,015	0,020	0,032
18	0,030	0,030	0,015	0,029	0,038	0,017
19	0,030	0,015	0,030	0,029	0,020	0,031
20	0,015	0,030	0,030	0,015	0,036	0,031
21	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001
22	0,030	0,015	0,000	0,029	0,021	0,002
23	0,000	0,030	0,015	0,001	0,033	0,014
24	0,015	0,000	0,030	0,014	-0,001	0,029
25	0,015	0,030	0,000	0,015	0,034	0,000
26	0,000	0,015	0,030	0,000	0,015	0,029
27	0,030	0,000	0,015	0,029	0,000	0,015

Tabela 4 - Comparação entre as concentrações reais de corante nas soluções e as concentrações previstas pelo modelo de calibração multivariado

Solução	Concentração real (g/L)			Modelo de calibração multivariado (g/L)		
	Azul K-CFN	Amarelo K-CF	Escarlate K-CF	Azul K-CFN	Amarelo K-CF	Escarlate K-CF
1	0,030	0,030	0,030	0,028	0,031	0,030
2	0,000	0,030	0,030	0,000	0,029	0,029
3	0,030	0,000	0,030	0,029	-0,003	0,030
4	0,030	0,030	0,000	0,029	0,030	0,000
5	0,000	0,000	0,030	0,000	-0,001	0,030
6	0,000	0,030	0,000	0,001	0,026	0,000
7	0,030	0,000	0,000	0,032	-0,003	-0,001
8	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
9	0,000	0,015	0,015	0,001	0,015	0,015
10	0,015	0,000	0,015	0,016	0,001	0,015
11	0,015	0,015	0,000	0,016	0,015	0,000
12	0,000	0,000	0,015	0,001	0,001	0,016
13	0,000	0,015	0,000	0,000	0,014	0,000
14	0,015	0,000	0,000	0,018	-0,001	0,000
15	0,030	0,015	0,015	0,030	0,015	0,015
16	0,015	0,030	0,015	0,015	0,030	0,015
17	0,015	0,015	0,030	0,016	0,017	0,032
18	0,030	0,030	0,015	0,029	0,032	0,016
19	0,030	0,015	0,030	0,030	0,017	0,031
20	0,015	0,030	0,030	0,015	0,032	0,030
21	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001
22	0,030	0,015	0,000	0,030	0,017	0,001
23	0,000	0,030	0,015	0,000	0,029	0,014
24	0,015	0,000	0,030	0,014	-0,002	0,029
25	0,015	0,030	0,000	0,015	0,029	0,000
26	0,000	0,015	0,030	0,000	0,014	0,029
27	0,030	0,000	0,015	0,030	-0,002	0,014

Tabela 5 - Diferenças percentuais entre as concentrações reais e as obtidas pela aplicação dos dois modelos de calibração

Solução	Modelo de calibração univariado				Modelo de calibração multivariado			
	Azul K- CFN	Amarelo K- CF	Escarlate K- CF	Média	Azul K- CFN	Amarelo K- CF	Escarlate K- CF	Média
1	7,31	21,04	1,23	9,86	5,35	3,03	1,55	3,31
2	-	8,28	0,96	4,62	-	2,80	1,99	2,40
3	5,32	-	0,21	2,77	1,89	-	1,63	1,76
4	5,05	21,26	-	13,16	3,21	1,33	-	2,27
5	-	-	0,76	0,76	-	-	1,34	1,34
6	-	3,21	-	3,21	-	12,64	-	12,64
7	1,36	-	-	1,36	5,13	-	-	5,13
8	1,95	22,77	2,39	9,04	0,59	3,21	0,31	1,37
9	-	14,90	2,68	8,79	-	3,03	2,35	2,69
10	1,41	-	4,23	2,82	5,60	-	3,23	4,42
11	1,56	20,23	-	10,90	4,16	1,22	-	2,69
12	-	-	5,17	5,17	-	-	5,04	5,04
13	-	5,73	-	5,73	-	9,15	-	9,15
14	12,82	-	-	12,82	17,38	-	-	17,38
15	4,31	24,56	3,12	10,66	1,32	1,35	2,08	1,58
16	0,14	16,65	5,81	7,53	1,55	0,25	2,99	1,60
17	3,22	30,07	6,28	13,19	6,97	13,66	5,82	8,82
18	4,07	25,40	11,79	13,75	1,76	6,11	6,01	4,63
19	4,53	34,08	3,44	14,02	1,53	10,58	1,67	4,59
20	1,95	20,43	2,65	8,34	0,83	5,68	1,52	2,68
22	1,69	41,80	-	21,75	1,23	14,48	-	7,86
23	-	8,43	4,81	6,62	-	4,87	5,92	5,40
24	8,53	-	1,77	5,15	4,90	-	2,41	3,66
25	2,26	13,24	-	7,75	1,27	4,26	-	2,77
26	-	0,21	2,36	1,29	-	7,39	3,20	5,30
27	3,34	-	2,21	2,78	0,06	-	6,19	3,13

5.2.2 Discussão de resultados

Comparando entre si os resultados obtidos pela aplicação de cada um dos modelos de calibração, constatou-se que na maioria dos casos, a técnica *CLS* é aquela que apresenta os resultados que melhor refletem a realidade, notando-se de forma geral uma diminuição do valor médio da diferença percentual das soluções analisadas, quando comparado com os mesmos valores médios obtidos com o modelo univariado.

Esta constatação torna-se ainda mais evidente no caso da análise de soluções compostas por mais que um corante, situação que resulta em grande parte do facto de as soluções de calibração utilizadas na construção deste modelo serem compostas por misturas dos corantes analisados, refletindo por isso eventuais interações que possam ocorrer entre eles, bem como possíveis sobreposições dos respetivos perfis espectrais, ao contrário daquilo que acontece com o modelo de calibração univariado que é construído a partir de soluções que contêm apenas um dos corantes.

O corante onde isto é mais perceptível é o corante Amarelo K-CF, onde se registou uma diminuição significativa da diferença percentual máxima registada, passando de 41,80% no modelo de calibração univariado para 14,48% com o modelo de calibração multivariado.

Assim, de modo geral podemos concluir que a técnica *CLS* produz melhores resultados quando comparado com o modelo de calibração univariado, verificando-se que apenas nas soluções compostas por um único corante este último tende a apresentar melhores resultados, tal como é possível verificar nas soluções 5, 6, 7, 12, 13 e 14.

Face aos resultados obtidos, optou-se por utilizar o modelo de calibração univariado sempre que as soluções a avaliar sejam compostas por um único corante, optando pelos modelos de calibração multivariados nas restantes situações.

Conclui-se assim que os modelos de calibração integrados no protótipo apresentam capacidade de calcular, com exatidão aceitável para os fins propostos, a concentração de corantes presentes em solução de concentração desconhecida, desde que se utilizem os modelos de calibração e técnicas de cálculo mais adequadas a cada caso.

5.3 Monitorização de um processo de tingimento com uma tricromia de corantes diretos

Apresentam-se de seguida os resultados obtidos na monitorização de um processo de tingimento à escala laboratorial com a tricromia de corantes diretos seleccionados. Na figura 29 apresenta-se a evolução da

concentração de cada um dos corantes na solução de tingimento, encontrando-se a evolução dos respectivos esgotamentos registrada na figura 29.

Apresentam-se ainda as coordenadas L^*a^*b das amostras de tecido tingidas, de modo a estabelecer uma relação entre a evolução do esgotamento de cada corante, fornecida pelo protótipo e as coordenadas cromáticas das respectivas amostras fornecidas pelo espectrofotômetro de reflexão *Datacolor Spectraflash 600 Plus-CT*. Na figura 30 encontra-se uma imagem das amostras tingidas, recolhidas em cada um dos instantes analisados, encontrando-se as respectivas coordenadas L e a^*b representadas respectivamente na figura 31 e 32.

5.3.1 Resultados obtidos

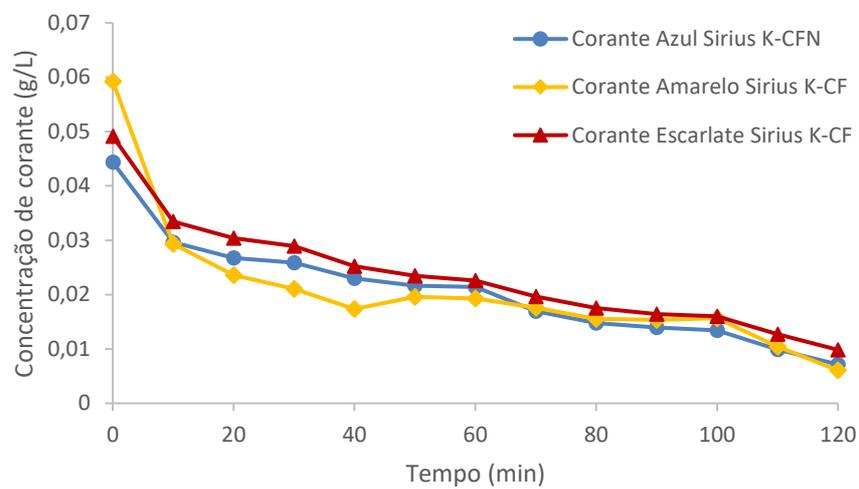


Figura 28 – Evolução das concentrações de corante calculadas pelo protótipo durante o processo de tingimento

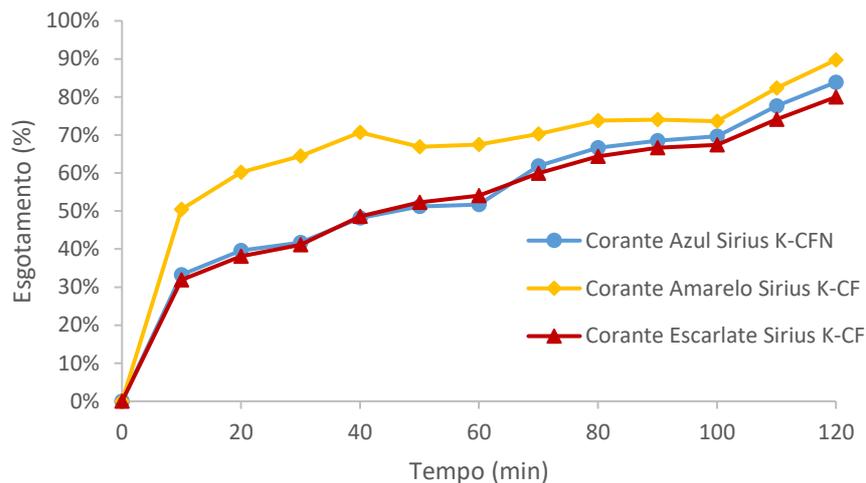


Figura 29 – Evolução do esgotamento de cada corante calculado pelo protótipo durante o processo de tingimento

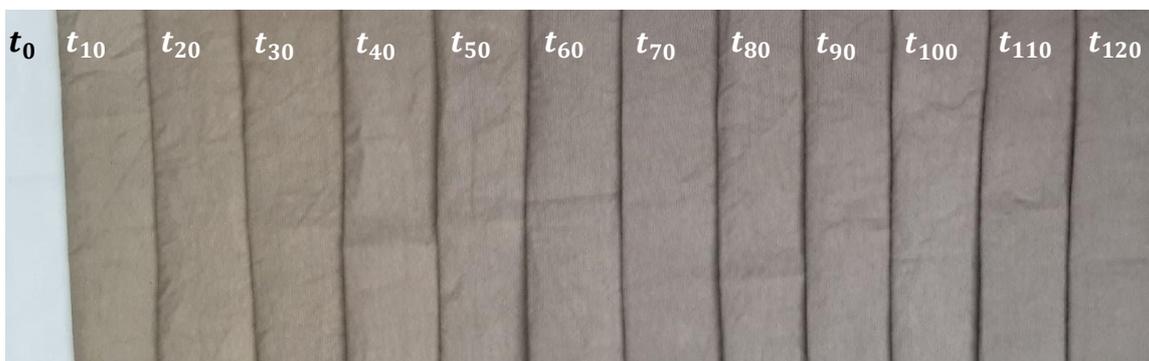


Figura 30 - Amostras recolhidas em cada um dos instantes (t) analisados

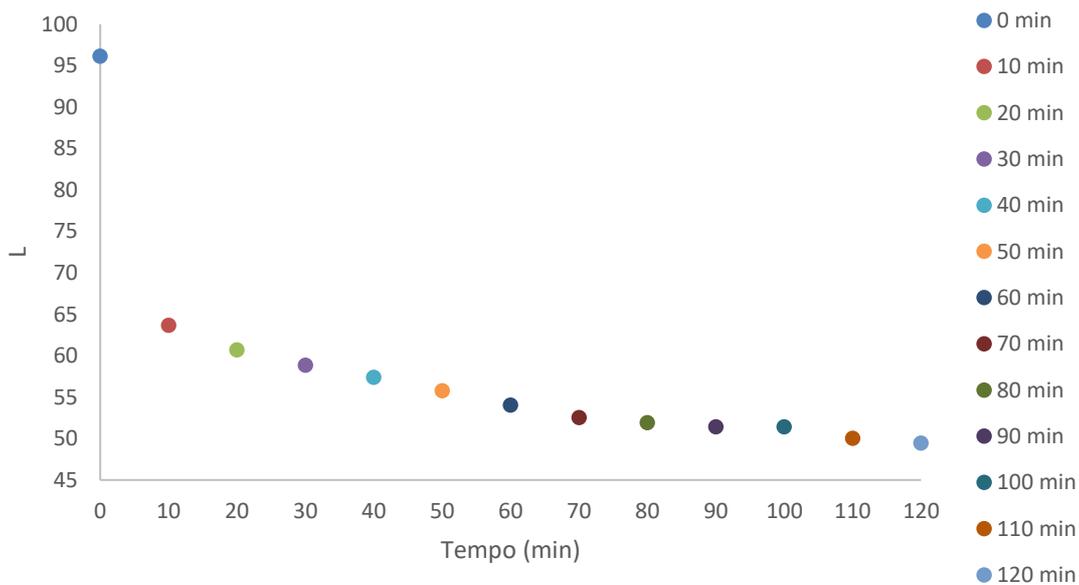


Figura 31 – Coordenada L das amostras recolhidas em cada um dos instantes analisados

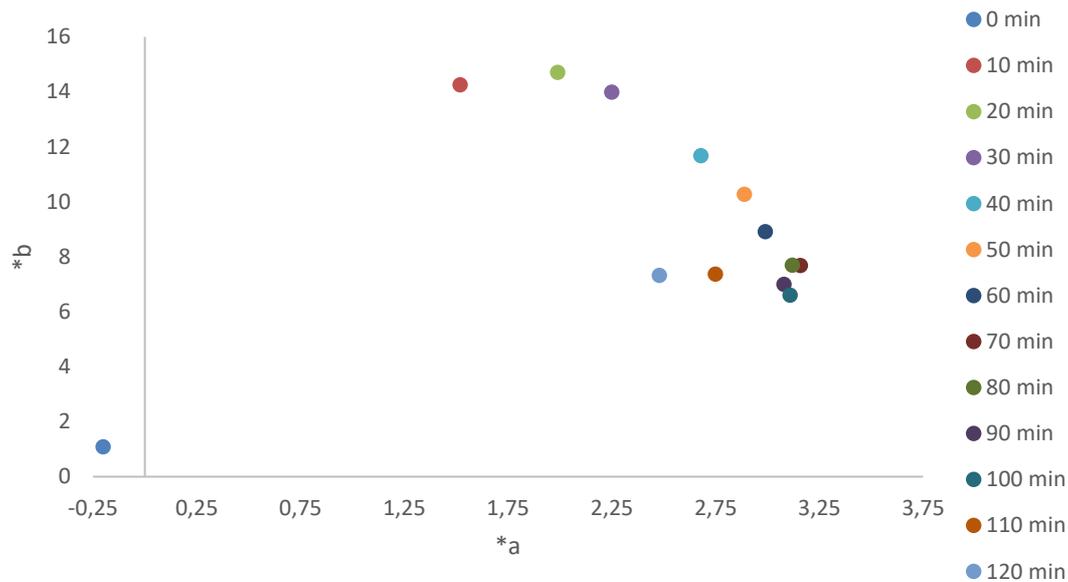


Figura 32 – Coordenadas *a e *b das amostras recolhidas em cada um dos instantes analisados

5.3.2 Análise de resultados

Não foi possível efetuar leituras em tempo real diretamente nas soluções de tingimento devido ao facto de a temperatura da solução condicionar a intensidade do espectro característico dos corantes analisados. Acresce ainda o facto de o aquecimento das soluções de tingimento favorecer a formação de bolhas de ar que podem alojar-se na célula de leitura, causando erros nas leituras realizadas

Apesar disso, para o processo de tingimento analisado, o sistema foi capaz de calcular em tempo real a concentração de cada um dos corantes que se encontravam na solução (figura 28), calculando a partir dela o nível de esgotamento de cada corante em cada um dos instantes analisados (figura 29). Tal como esperado, os corantes tendem a esgotar rapidamente no início do processo (t_0 a t_{20}), notando-se no entanto um aumento do esgotamento nos 3 últimos instantes analisados (t_{100} a t_{120}) podendo esse facto ser explicado pela diminuição da temperatura da solução de tingimento nesse período. Tratando-se de um processo exotérmico, uma redução da temperatura de tingimento irá favorecer a ligação de corante à fibra. É também sabido que a afinidade dos corantes diretos tende a aumentar quando a temperatura do sistema diminui, favorecendo dessa forma a obtenção de níveis de esgotamento mais elevados (Ferus-Comelo, 2011).

Pela análise dos resultados apresentados é também possível constatar que o corante *Sirius Amarelo K-CF* esgota muito mais rapidamente que os restantes no período inicial do tingimento, facto que se constata também nas amostras recolhidas nos períodos t_{10} a t_{60} , que apresentam coordenadas *b mais elevadas, daí se podendo concluir que se apresentam mais amarelas que as restantes amostras.

Nas amostras t_{70} a t_{100} , não se observa alterações significativas nas coordenadas *a ou *b das amostras, o que se pode explicar pelo facto de os corantes apresentarem nesse período taxas de esgotamento similar. Observa-se no entanto uma diminuição da coordenada L, o que associado à inalteração das coordenadas *a e *b permite concluir que as amostras apresentam a mesma tonalidade com cada vez maior intensidade.

Em suma, o protótipo mostrou que é atualmente capaz de monitorizar um processo de tingimento, permitindo desta forma a avaliação da cinética tintorial. É importante referir que apesar de não ser possível estabelecer uma correlação direta entre a evolução das concentrações dos corantes na solução e a cor do substrato tingido, os dados recolhidos pelo protótipo permitem quantificar a quantidade de corante transferido para o substrato em cada instante do processo, sendo esse dado fundamental para inferir a evolução da sua cor ao longo do processo de tingimento.

6. LIMITAÇÕES DO PROTÓTIPO E PROPOSTAS DE MELHORIA

Apesar de o protótipo desenvolvido cumprir, no essencial, os objetivos inicialmente estabelecidos, detetaram-se algumas lacunas tanto na sua vertente de *hardware* como *software* que poderão futuramente ser alvo de melhorias e que são seguidamente abordadas.

6.1 Problemas detetados e propostas de melhoria

A flexibilidade e portabilidade foi assumida como uma questão fulcral durante o desenvolvimento do protótipo, razão pela qual se optou por seleccionar um espectrofotómetro de reduzidas dimensões equipado com sondas de fibra ótica. Todavia, esta abordagem acabou por manifestar algumas desvantagens que devem ser alvo de estudos futuros no sentido de as atenuar ou até mesmo eliminar. Assim, verificou-se que o manuseamento dos cabos de fibra ótica, deve ser bastante cuidado pois estes componentes podem sofrer danos, causando distorções do feixe de luz, levando a desvios dos valores de absorvância registados pelo espectrofotómetro.

Um dos objetivos que se pretendia alcançar passava pela possibilidade de analisar as soluções de tingimento sem que fosse necessário efetuar a recolha de amostras da solução, utilizando para esse efeito a sonda T-300. No entanto, a implementação desta abordagem revelou alguns problemas, que de seguida se apresentam.

A grande maioria dos processos de tingimento não são isotérmicos, pelo que a temperatura da solução de tingimento sofre alterações no decorrer do processo. Uma vez que a temperatura da solução influencia consideravelmente o estado de agregação dos corantes e que este influencia por sua vez a absorvância registada pelos espectrofotómetros, torna-se necessário garantir que a análise das soluções de tingimento seja feita sempre à mesma temperatura.

Uma outra abordagem possível para a resolução deste problema poderá passar por desenvolver modelos matemáticos que relacionem a absorvância da solução não apenas com a concentração das espécies absorventes em solução, mas também com a temperatura da solução analisada.

A utilização de células de leitura passíveis de serem inseridas nas soluções, tal como acontece com a sonda T-300, poderá também ser problemática uma vez que se verificou que as bolhas de ar que se formam na solução do tingimento, à medida que a sua temperatura vai aumentando, poder-se-ão deslocar para a zona de leitura, causando alterações nos valores de absorvância registados pelo espectrofotómetro. A solução para a resolução deste problema poderá eventualmente passar por criar um *bypass* através do qual se fará circular um pequeno volume de solução de tingimento previamente filtrado, sendo a leitura da absorvância da solução realizada nessa região.

Também ao nível do *software* é possível introduzir futuramente algumas melhorias, em especial no que se refere à redução de ruído, uma vez que os espectros obtidos ainda manifestam algum ruído que se eliminado na totalidade poderá contribuir para melhorar a exatidão das leituras realizadas.

Atualmente, as rotinas responsáveis pela redução de ruído, afetam bastante a capacidade de resposta do *software*, devido ao enorme consumo de recursos computacionais associado à realização dessa tarefa.

A possível implementação futura de métodos de calibração multivariados mais complexos, como a regressão em componentes principais (*PCR*) e o método dos mínimos quadrados parciais (*PLS*) poderão também contribuir para a melhoria da exatidão das previsões da composição quantitativa das soluções de tingimento fornecidas pelo sistema.

7. CONCLUSÃO

A monitorização do estado dos sistemas produtivos é uma tarefa por vezes difícil, mas essencial para garantir o correto controlo dos mesmos e para a obtenção dos resultados pretendidos. A falta de ferramentas que permitam a sua monitorização irá facilitar a ocorrência de desvios não detetados, que

levarão ao aumento de não-conformidades, com todas as consequências económicas e ambientais adversas que lhe estão associados.

O setor do tingimento têxtil tem como base o desenvolvimento de processos químicos e físicos que necessitam de um controlo apertado de vários parâmetros, de modo a obter os resultados desejados no que toca à tonalidade e intensidade da cor do substrato tingido. A adoção de ferramentas de controlo e monitorização da cor do substrato na atualidade é muito limitada devido em grande parte à complexidade deste tipo de sistemas e à relação custo/benefício associado à sua utilização. Atualmente o controlo do processo de tingimento é realizado sem monitorizar a cor do substrato de forma direta, dada a extrema dificuldade em fazê-lo, assentando a estratégia utilizada na monitorização e controlo de variáveis como o pH, temperatura e condutividade, esperando que a manutenção destas variáveis dentro de limites considerados aceitáveis possa contribuir para alcançar os resultados pretendidos.

Face às limitações desta abordagem, pretendeu-se com este projeto criar um protótipo de um sistema de monitorização do processo de tingimento que fosse capaz de avaliar a cinética tintorial e recolher informação passível de ser utilizada na previsão da cor do substrato tingido.

A avaliação do desempenho do protótipo desenvolvido permitiu concluir que este cumpre os requisitos inicialmente definidos, podendo por isso ser utilizado na monitorização dos processos de tingimento têxtil.

O protótipo desenvolvido apresenta no entanto algumas limitações que deverão ser alvo de investigação futura. Neste contexto foram propostas melhorias que podem contribuir para melhorar a sua eficácia, tais como a integração de sistemas de circulação de banho em *bypass* com câmara de leitura de temperatura normalizada, que permitirá realizar a análise das soluções de tingimento a uma temperatura constante e uniforme, sem a interferência de bolhas de ar.

O protótipo, mesmo com as suas atuais limitações, constitui uma boa ferramenta de auxílio ao estudo da cinética tintorial, facilitando bastante a análise do comportamento dos corantes durante o tingimento e fornecendo informação essencial para o desenvolvimento de outras ferramentas capazes de inferir a cor do substrato tingido a partir do conhecimento da quantidade de corante esgotado em cada instante do processo.

BIBLIOGRAFIA

- Abrahart, E. N. (1977). *Dyes and their intermediates*. New York: Chemical Pub.
- Beck, K., Maderra, T. and Smith, B. (1990). Real time data acquisition in batch dyeing. *AATCC National Technical Conference and Exhibition*.
- Bhatia, S. C. (2017). Textile industry: An overview. In *Pollution control in textile industry* (pp. 1–10). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
- Bird, C. L., & Boston, W. S. (1975). *The Theory of Coloration of Textiles*. Dyers Company Publication Trust.
- Broadbent, A. D. (2001). *Basic principles of Textile Coloration*. Society of Dyers and Colourists.
- Burkinshaw, S. M. (2016). *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration*. John Wiley & Sons in association with the Society of Dyers and Colorists.
- Chakraborty, J. N. (2010). Introduction to dyeing of textiles. In *Fundamentals and practices in colouration of textiles* (pp. 1–10). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
- Clark, M. (2011). Fundamental principles of dyeing. In *Handbook of Textile and Industrial Dyeing Volume 1* (pp. 3–27). Woodhead Publishing Limited.
- Clark, P. J. (2006). Instrumental colour measurement. In *Total colour management in textiles* (pp. 44–56). Woodhead Publishing Limited.
- Ferus-Comelo, M. (2011). Thermodynamics and kinetics of dyeing and dyebath monitoring systems. In *Handbook of Textile and Industrial Dyeing Volume 1* (pp. 184–206). Woodhead Publishing Limited.
- Germer, T. A., Zwinkels, J. C., & Tsai, B. K. (2014). Introduction. In *Experimental Methods in the Physical Sciences* (pp. 1–9). Academic Press.
- Gilchrist, A., & Nobbs, J. H. (1997). Dyeing machine control using in-line colour measurement Part 1: In-line monitoring of colour in dye liquors. *JSDC*, 113(11), 327–332.
- Harvey, H. N., & Park, J. (1989). Automation in the dyeing laboratory and its influence on accuracy in batch dyeing. *JSDC*, 105(5/6), 207–211.
- Ingamells, W. (1993). *Colour for Textiles A User's Handbook*. Society of Dyers and Colourists.
- Jasper, W. J., & Reddy, M. Y. (1994). Real-time system for data acquisition and control of batch dyeing. *Proceedings of 1994 IEEE/IAS Annual Textile, Fiber and Film Industry Technical Conference*.
- Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4, 22–26.
- Kazmi, S. Z., Grady, P. L., Mock, G. N., & Hodge, G. L. (1996). On-line color monitoring in continuous textile dyeing. *ISA Transactions*, 35, 33–43.
- Kramer, R. (1998). Introduction. In *Chemometric Techniques for Quantitative Analysis* (pp. 1–16).
- Littlewood, G. (2006). Effective colour communication from mind to market. In *Total colour management in textiles* (pp. 117–135). Woodhead Publishing Limited.
- Marion I. Tobler-Rohr. (2011). Chemical treatment. In *Handbook of sustainable textile production* (pp. 117–126). Woodhead Publishing.
- Mathis. (2003). *Smart liquor* ®.
- Park, J., & Shore, J. (2009). Evolution of right-first-time dyeing production. *Coloration Technology*, 133–140.
- Perkins, W. S. (1996). *Textile Coloration and Finishing*. Carolina Academic Press.
- Shamey, R., & Zhao, X. (2014). *Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process*. Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute.