



Desenvolvimento de algoritmos para inferir a cor do substrato tingido a partir da concentração de corante esgotado

Bruno Miguel Fernandes Alves

UMINHO | 2021

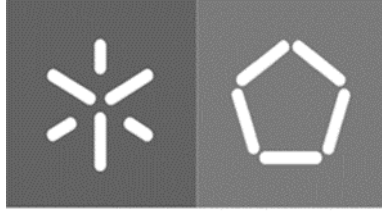


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Bruno Miguel Fernandes Alves

Desenvolvimento de algoritmos para inferir a cor do substrato tingido a partir da concentração de corante esgotado

Julho de 2021



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Bruno Miguel Fernandes Alves

**Desenvolvimento de algoritmos para inferir
a cor do substrato tingido a partir da
concentração de corante esgotado**

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação da

Professora Doutora Graça Maria Barbosa Soares

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.

Autor: Bruno Miguel Fernandes Alves

Cartão de Cidadão: 15359007

Endereço eletrónico: brunomiguelfernandesalves@gmail.com

Telemóvel: 938506568



Atribuição-NãoComercial-Compartilhalgal
CC BY-NC-SA

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

AGRADECIMENTOS

Desafio tão grande quanto escrever a dissertação de mestrado, é demonstrar a minha gratidão a todos aqueles que, mesmo indiretamente, ajudaram no meu percurso académico. Desta forma, quero agradecer a todos os que sempre me apoiaram e contribuíram para a realização desta etapa final da minha formação;

Nomeadamente, à minha família, que investiu na minha educação, por estarem do meu lado ao longo desta trajetória e por todo o apoio e energia despendida para me darem esta oportunidade única;

À Professora Doutora Graça Maria Barbosa Soares, por aceitar conduzir o meu trabalho de pesquisa, pela procura de um elevado e rigoroso nível científico, pela visão crítica e oportuna que contribuíram para enriquecer todas as etapas subjacentes ao trabalho realizado;

À Técnica Auxiliar de Laboratório, Anabela Gonçalves Pereira, por todo o apoio prestado no decorrer das atividades laboratoriais, imprescindível para o sucesso deste trabalho;

Ao Aluno Luís Pedro Santos Águeda Sousa Silva, pelo seu companheirismo, que sempre me ajudou com os seus conhecimentos desde o início desta investigação, mas em especial, pelos inúmeros desafios que enfrentamos e superamos juntos no percurso académico;

À Doutora Ana Carolina Oliveira Lima, pela compreensão, generosidade e suporte no decorrer desta etapa;

Sou grato a todo corpo docente da Universidade do Minho que demonstrou estar comprometido com a qualidade e excelência do ensino.

É com enorme gratidão que me dirijo a todos vós, o meu sincero e profundo obrigado.

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 registada, o controlo dos processos de tingimento continua ainda a ser realizado de forma indireta. Monitorizam-se e controlam-se as variáveis do processo que, possivelmente, exercem maior influência na evolução do mesmo, em especial a temperatura, o pH e a concentração de eletrólitos, sem contudo avaliar aquela que é a verdadeira variável de saída do sistema, a cor do substrato tingido.

Este tipo de mecanismo de controlo não permite detetar precocemente desvios nos resultados esperados, induzidos por outras variáveis que não as controladas pelo sistema. Dessa forma, a probabilidade da ocorrência de não-conformidades, que se traduzem em desvios de intensidade de cor nos cenários menos graves e em desvios de intensidade e tonalidade nos casos mais graves, aumenta. A utilização deste tipo de metodologias de monitorização e controlo resulta em grande parte da impossibilidade de se medir diretamente a evolução da cor do substrato no decorrer dos processos de tingimento por esgotamento. Isto deve-se às limitações físicas impostas pelas condições e equipamentos utilizados no desenvolvimento deste tipo de processos. Assim, torna-se necessário encontrar métodos que permitam avaliar de forma indireta, mas precisa, a evolução da cor do substrato no decorrer do processo de tingimento. Só dessa forma será possível implementar mecanismos de controlo dos processos de tingimento que avaliem e controlem a evolução da cor do substrato, aumentando a sua eficácia e conseqüentemente reduzindo o número de não-conformidades obtidas. Uma das formas de atingir esse objetivo passa por inferir a evolução da cor do substrato através da concentração de corante esgotado no decorrer do processo. Para tal, será necessário desenvolver modelos matemáticos que permitam estabelecer a correlação entre essas variáveis, tendo esse sido o objetivo do presente trabalho.

Palavras-chave: monitorização, tingimento, reprodutibilidade, modelos matemáticos.

ABSTRACT

Despite the current evolution of evaluation processes, the monitoring and control of the dyeing process is still done in an indirect fashion, utilizing and controlling variables that supposedly exert a large influence in the process like temperature, pH and electrolyte concentration, however, this does not evaluate the real exist variable of this system, the colour of the dyed substrate.

These types of control mechanisms are not able to pre-emptively detect deviations in the exit variable, making it so the process is more reactionary than preventive and facilitating the increase of non-conformities that in a best case scenario result in slight shifts in colour intensity and worse cases result in both a shift in colour intensity and tonality. The errors introduced by lack of active monitoring systems are compounded with defects and impurities present in dyes, pigments, and other items, exacerbating the problem of the lack of matches between batches.

Because of the number of variables affecting the coloration of materials, it is essential to establish a valid experimentation method that allows to predict and achieve the expected colour.

The use of these monitoring and control methodologies result, in most cases, from an inability to directly read and evaluate the evolution of the coloured substrate during exhaust dyeing processes due to conditions and equipment constraints. Since it is fundamentally necessary to control the exit variable of a system, it is necessary to find new methods that enable an indirect evaluation of a coloured substrate at any point of the process so that new control and monitoring mechanisms can be developed and that corrective actions can be taken, thus reducing the number of nonconformities and errors.

One way to reach this goal would be to infer the colour of a substrate using the concentration of dye present in said substrate since we can easily establish this knowing how much dye exhausted during the process itself. To achieve this, mathematical models must be developed that establish a relationship between these variables, this being the goal of this project.

Keywords: monitoring, dyeing, reproducibility, mathematical models.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	xiv
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e motivação.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Estrutura do documento.....	3
2. Enquadramento teórico.....	4
2.1 Classificação das fibras têxteis.....	4
2.1.1 Algodão.....	5
2.2 Ultimação têxtil.....	7
2.3 Princípios do processo de tingimento.....	7
2.3.1 Química-física do tingimento.....	8
2.3.1.1 <i>Difusão do corante na solução</i>	8
2.3.1.2 <i>Adsorção do corante na superfície da fibra</i>	8
2.3.1.3 <i>Difusão do corante para o interior da fibra</i>	9
2.3.1.4 <i>Reação do corante com a fibra</i>	9
2.3.2 Substantividade.....	9
2.3.3 Afinidade.....	10
2.3.4 Isotérmicas de adsorção.....	10
2.3.4.1 <i>Isotérmica de Nernst</i>	10
2.3.4.2 <i>Isotérmica de Langmuir</i>	11
2.3.4.3 <i>Isotérmica de Freundlich</i>	11
2.4 Corantes.....	12
2.4.1 Corantes diretos.....	14

2.5	Processos de tingimento	15
2.5.1	Esgotamento	16
2.5.2	Impregnação	16
2.6	Rendimento do tingimento.....	17
2.7	Fatores que afetam a reprodutibilidade de cor	17
2.8	Dificuldades envolvidas no controlo do processo de tingimento	18
2.9	Automatização e monitorização do processo de tingimento	19
2.10	Conceitos de cor e colorimetria	19
2.10.1	Espectrofotometria	22
2.10.1.1	<i>Espectrofotómetro de absorção</i>	22
2.10.1.2	<i>Espectrofotómetro de reflexão</i>	24
2.10.2	Relação entre o espetro de refletância e os valores CIE tristímulus (XYZ).....	25
2.10.3	Relação entre os valores CIE tristímulus (XYZ) e as coordenadas CIELab	26
2.10.4	Diferença de cor	27
3.	Estado da arte	28
4.	Materiais e métodos.....	30
4.1	Materiais e equipamentos	31
4.2	Metodologia	31
4.2.1	Desenvolvimento de modelos de previsão da cor do substrato tingido.....	32
4.2.2	Aplicação e validação dos modelos de previsão da cor do substrato tingido	36
5.	Apresentação e discussão de resultados.....	43
5.1	Desenvolvimento de modelos matemáticos para prever a concentração de corante nas fibras após as lavagens finais	43
5.1.1	Corante Sirius Escarlata K-CF	43
5.1.2	Corante Sirius Amarelo K-CF.....	45
5.1.3	Corante Sirius Azul K-CFN.....	46
5.2	Desenvolvimento de modelos matemáticos para prever o espetro K/S	47
5.3	Validação dos modelos matemáticos para previsão da concentração de corante na fibra após as lavagens finais	49

5.3.1	Corante Sirius Escarlate K-CF	49
5.3.2	Corante Sirius Amarelo K-CF	51
5.3.3	Corante Sirius Azul K-CFN.....	52
5.4	Validação dos modelos matemáticos para previsão dos espectros K/S	54
5.4.1	Corante Sirius Escarlate K-CF	54
5.4.2	Corante Sirius Amarelo K-CF	56
5.4.3	Corante Sirius Azul K-CFN.....	57
5.5	Validação da aplicação dos modelos no decorrer do processo de tingimento	59
5.5.1	Corante Sirius Escarlate K-CF	59
5.5.2	Corante Sirius Amarelo K-CF	60
5.5.3	Corante Sirius Azul K-CFN.....	61
5.6	Validação da aplicação dos modelos no tingimento com uma tricromia de corantes	62
6.	Software de previsão de cor	66
7.	Conclusão	68
	Bibliografia	69
	Anexo I – Conjunto de dados dos processos de tingimento e lavagem para a construção dos modelos de previsão da concentração de corante esgotado e fixado na fibra	71
	Anexo II – Conjunto de equações dos modelos de previsão de cor.....	73
	Anexo III – Conjunto de dados dos processos de tingimento e lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos.....	75
	Anexo IV – Conjunto de dados dos processos de tingimento e lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados no decorrer do processo de tingimento	76
	Anexo V – Conjunto de dados dos processos de tingimento e lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados com uma tricromia de corantes.....	78
	Anexo VI – Coordenadas CIELAB experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação das fibras têxteis	4
Figura 2 – Ciclo de vida do algodoeiro	5
Figura 3 – Estrutura química da celulose	5
Figura 4 – Microscopia eletrônica de varrimento do arranjo estrutural de uma fibra de algodão	6
Figura 5 – Microscopia eletrônica de varrimento de um corte transversal de uma fibra de algodão	6
Figura 6 – Estrutura de uma fibra de algodão	6
Figura 7 – Isotérmica de Nernst.....	10
Figura 8 – Isotérmica de Langmuir	11
Figura 9 – Isotérmica de Freundlich.....	11
Figura 10 – Espectro eletromagnético visível	19
Figura 11 – Cor observada provocada pela absorção diferencial das radiações por cada objeto	20
Figura 12 – Sistema de cor aditivo e subtrativo	21
Figura 13 – Sistema CIELab	22
Figura 14 – Fluxograma das tarefas desenvolvidas na construção dos modelos de calibração necessários à determinação da cor do substrato tingido a partir da concentração de corante na fibra	32
Figura 15 – Fluxograma das tarefas desenvolvidas para a validação dos modelos de calibração necessários à determinação da cor do substrato tingido a partir da concentração de corante na fibra	36
Figura 16 – Interface gráfica do software de previsão da cor do substrato tingido	66
Figura 17 – Fluxograma de funcionamento do software de previsão da cor	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos corantes segundo o comportamento tintorial	13
Tabela 2 – Radiação absorvida e radiação refletida	20
Tabela 3 – Receitas de tingimento para a construção dos modelos de previsão da cor.....	33
Tabela 4 – Receitas de tingimento para a validação dos modelos	37
Tabela 5 – Tingimentos para validar a aplicação dos modelos no decorrer do processo de tingimento	39
Tabela 6 – Tingimentos em tricromia para validar a aplicação dos modelos no decorrer do processo de tingimento	40
Tabela 7 – Variação percentual entre a concentração de corante na fibra prevista pelo modelo e determinada experimentalmente para o corante Sirius Escarlata K-CF	50
Tabela 8 – Variação percentual entre a concentração de corante na fibra prevista pelo modelo e determinada experimentalmente para o corante Sirius Amarelo K-CF	52
Tabela 9 – Variação percentual entre a concentração de corante na fibra prevista pelo modelo e determinada experimentalmente para o corante Sirius Azul K-CFN	53
Tabela 10 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Escarlata K-CF	55
Tabela 11 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Amarelo K-CF.....	56
Tabela 12 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Azul K-CFN	58
Tabela 13 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Escarlata K-CF	60
Tabela 14 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Amarelo K-CF.....	61
Tabela 15 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Azul K-CFN	61
Tabela 16 – ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE_{94} entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor	64
Tabela 17 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para o desenvolvimento dos modelos para o corante Sirius Escarlata K-CF	71

Tabela 18 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para o desenvolvimento dos modelos para o corante Sirius Amarelo K-CF.....	72
Tabela 19 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para o desenvolvimento dos modelos para o corante Sirius Azul K-CFN	72
Tabela 20 – Modelo de previsão de cor para o corante Sirius Escarlata K-CF.....	73
Tabela 21 – Modelo de previsão de cor para o corante Sirius Amarelo K-CF	73
Tabela 22 – Modelo de previsão de cor para o corante Sirius Azul K-CFN	74
Tabela 23 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Escarlata K-CF	75
Tabela 24 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Amarelo K-CF.....	75
Tabela 25 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Azul K-CFN	75
Tabela 26 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Escarlata K-CF.....	76
Tabela 27 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Amarelo K-CF.....	76
Tabela 28 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Azul K-CFN	77
Tabela 29 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados com uma tricromia de corantes (Sirius Escarlata K-CF).....	78
Tabela 30 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados com uma tricromia de corantes (Sirius Amarelo K-CF)	78
Tabela 31 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados com uma tricromia de corantes (Sirius Azul K-CFN).....	79
Tabela 32 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Escarlata K-CF	80
Tabela 33 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Amarelo K-CF.....	80

Tabela 34 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Azul K-CFN	80
Tabela 35 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Escarlata K-CF	81
Tabela 36 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Amarelo K-CF	81
Tabela 37 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Azul K-CFN	82
Tabela 38 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor quando aplicados com uma tricromia de corantes.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

C_s	Concentração de corante na solução de tingimento
C_f	Concentração de corante na fibra
% spf.	Concentração de corante sobre peso de fibra
S_f	Saturação da fibra
$I_{0\lambda}$	Intensidade da radiação incidente no comprimento de onda λ
$I_{T\lambda}$	Intensidade da radiação transmitida no comprimento de onda λ
A_λ	Absorvância no comprimento de onda λ
T_λ	Transmitância no comprimento de onda λ
ε_λ	Coefficiente de extinção molar no comprimento de onda λ
c	Concentração da espécie absorvente em solução
l	Percurso ótico
R_λ	Refletância no comprimento de onda λ
K_λ	Coefficiente de absorção no comprimento de onda λ
S_λ	Coefficiente de difusão no comprimento de onda λ
$(K/S)_\lambda$	Valor K/S para o comprimento de onda λ
ΔE_{94}	Diferença de cor na definição CIE de 1994
C_{corante}	Concentração de corante
C_{sal}	Concentração de sal
$C_{\text{cor. i.}}$	Concentração de corante no início do processo de tingimento
$C_{\text{cor. fibra}}$	Concentração de corante na fibra
$C_{\text{cor. tin. fibra}}$	Concentração de corante na fibra após o processo de tingimento
$C_{\text{cor. lav. fibra}}$	Concentração de corante na fibra após o processo de lavagem

1. INTRODUÇÃO

O interesse do ser humano pela coloração de materiais começou em tempos pré-históricos, com a utilização de corantes de origem vegetal e animal (Clark, 2011).

A forma de conferir cor aos materiais têxteis evoluiu ao longo de milhares de anos, ainda que com a dependência da utilização de corantes naturais até à década de 1850. Graças à descoberta da síntese de corantes, os processos de tingimento tornaram-se mais complexos, alargando as classes de corantes e a gama de cores disponíveis para aplicação nas diferentes fibras têxteis.

O objetivo do presente capítulo é apresentar o enquadramento do trabalho de investigação realizado no âmbito da dissertação, bem como os objetivos a atingir. É também apresentada a estrutura utilizada na descrição do trabalho realizado para melhor compreensão dos conteúdos abordados neste documento.

1.1 Enquadramento e motivação

O setor da ultimação têxtil, em especial na área de tingimento, debate-se desde há muitos anos com a problemática da reprodutibilidade de cor entre partidas e com os elevados níveis de não-conformidades obtidos. São inúmeros os casos em que a cor obtida no final do processo de tingimento apresenta desvios significativos em relação à cor que o cliente pretende. Sendo a indústria têxtil considerada uma das mais poluentes e dada a importância crescente que as questões relacionadas com a sustentabilidade dos produtos e processos produtivos vêm assumindo no âmbito do debate dos problemas ambientais, torna-se imperativo corrigir estas questões, reduzindo dessa forma, o consumo de matérias-primas e recursos naturais. A resolução deste problema representa uma mais-valia do ponto de vista económico, dada a redução dos tempos de processamento e do consumo de matérias-primas, água, reagentes, energia e mão-de-obra que implica. Quando ocorrem desvios em relação à cor pretendida, que nos casos mais simples se traduzem em desvios na intensidade da cor obtida, estes podem ser corrigidos ajustando a concentração de corante na solução, numa operação vulgarmente designada como remonta. No entanto, em casos mais graves, relacionados com desvios na intensidade e na tonalidade da cor obtida, poderá ser necessário remover a cor já aplicada e voltar a realizar um novo processo de tingimento. Estas operações de correção de cor, para além de aumentarem o tempo de processamento, têm um grande impacto nos consumos de matérias-primas, água e energia e podem mesmo acabar por conduzir a alguma degradação do substrato. As principais causas na origem destes problemas advêm da metodologia utilizada no controlo do processo de

tingimento que, na generalidade das situações, apenas controla variáveis como o pH, temperatura, concentração de eletrólitos e razão de banho. Verifica-se assim que a verdadeira variável de saída do sistema, traduzida na cor do substrato, nunca é avaliada no decorrer do processo de tingimento, sendo apenas comparada com a cor pretendida quando o tingimento é concluído. As metodologias de controlo de processo atualmente utilizadas podem, por isso, ser consideradas ineficientes, pois apesar de controlarem algumas das mais importantes variáveis do processo, não monitorizam nem controlam muitas outras variáveis com influência no resultado final obtido. Dessa forma, quaisquer desvios que possam ocorrer nessas variáveis não serão atempadamente detetados e poderão dar origem a desvios de cor e à obtenção de não-conformidades. A utilização deste tipo de metodologias de monitorização e controlo resulta em grande parte da impossibilidade de se medir diretamente a evolução da cor do substrato no decorrer dos processos de tingimento por esgotamento, dadas as limitações físicas impostas pelas condições e equipamentos utilizados no desenvolvimento deste tipo de processos. Assim, torna-se necessário encontrar métodos que permitam avaliar de forma indireta, mas precisa, a evolução da cor do substrato no decorrer do processo de tingimento. Só dessa forma será possível implementar mecanismos de controlo dos processos de tingimento que avaliam e controlam a evolução da cor do substrato, aumentando a sua eficiência. Uma das formas de atingir esse objetivo passa por inferir a evolução da cor do substrato através da concentração de corante esgotado no decorrer do processo. Para tal, será necessário desenvolver modelos matemáticos e implementá-los em algoritmos que permitam estabelecer a correlação entre essas variáveis, sendo esse o objetivo do presente trabalho. Desta forma, será possível avaliar a cor do substrato durante o decorrer do processo e não apenas após a sua conclusão, com todas as vantagens inerentes a esse facto.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho passa por desenvolver algoritmos que sejam capazes de inferir a cor do substrato durante o processo de tingimento a partir da concentração do corante já esgotado. Desta forma, são estabelecidas as seguintes metas:

- Correlacionar o esgotamento dos corantes com a cor do substrato;
- Desenvolver modelos matemáticos para inferir a cor de um substrato durante o processo de tingimento com uma tricromia de corantes definida;
- Validar a eficácia dos modelos quando aplicados a tingimentos com diferentes concentrações de corante;

- Desenvolver uma ferramenta de software que integre os modelos desenvolvidos e que permita prever a cor do substrato num dado instante e a diferença de cor em relação ao padrão que se pretende reproduzir.

No final do estudo, espera-se ter contribuído com ferramentas que possibilitem um maior controlo dos processos de tingimento, permitindo que a indústria seja capaz de entregar produtos de maior qualidade e mais sustentáveis com menor custo associado ao processamento e à ocorrência de não-conformidades.

1.3 Estrutura do documento

No capítulo 1 é apresentado o enquadramento do tema desenvolvido, o interesse da sua aplicação, bem como os objetivos a atingir. São também expostas as limitações das metodologias de monitorização utilizadas atualmente no controlo dos processos de tingimento por esgotamento.

No capítulo 2 são contemplados os fundamentos teóricos dos processos de tingimento, corantes e colorimetria. Durante todo o capítulo são levantadas questões que explicam as dificuldades encontradas na reprodutibilidade de cores nos processos de tingimento por esgotamento.

No capítulo 3 é descrito o estado da arte dos estudos recentemente desenvolvidos na área do tingimento. São apresentadas diferentes abordagens relacionadas com a sustentabilidade dos produtos e dos processos produtivos que têm sido alvo de estudo.

No capítulo 4 são descritos os materiais e métodos para o desenvolvimento de algoritmos para inferir a cor do substrato tingido a partir da concentração de corante esgotado.

No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. As limitações encontradas ao longo do trabalho também são expostas.

No capítulo 6 é apresentada a interface do software desenvolvido em LabVIEW que integra os modelos de previsão de cor.

No capítulo 7 dá-se a conclusão do presente trabalho, bem como propostas de melhoria para o seguimento de investigações futuras.

2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO

Para a compreensão do presente trabalho, é preciso ter em mente fundamentos teóricos relativos aos processos de tingimento, aos corantes e materiais envolvidos, assim como à colorimetria. Desta forma, serão abordados no presente capítulo conteúdos relativos a estes assuntos, demonstrando-se as dificuldades envolvidas na reprodutibilidade de cor.

2.1 Classificação das fibras têxteis

As fibras têxteis são descritas como filamentos filiformes, caracterizadas pela flexibilidade, finura e elevado comprimento em relação à dimensão transversal, sendo aptas para aplicações têxteis. Estas são classificadas segundo a sua origem, estando divididas em duas classes principais, de origem natural ou de origem não-natural.

As fibras naturais incluem todas as fibras de origem vegetal, animal e mineral que não requerem a produção de fibras pelo homem. As de origem não-natural, incluem todas as fibras obtidas por processos industriais através de síntese química (sintética) e as regeneradas de polímeros naturais (artificiais). A classificação das fibras têxteis encontra-se resumida na figura 1.

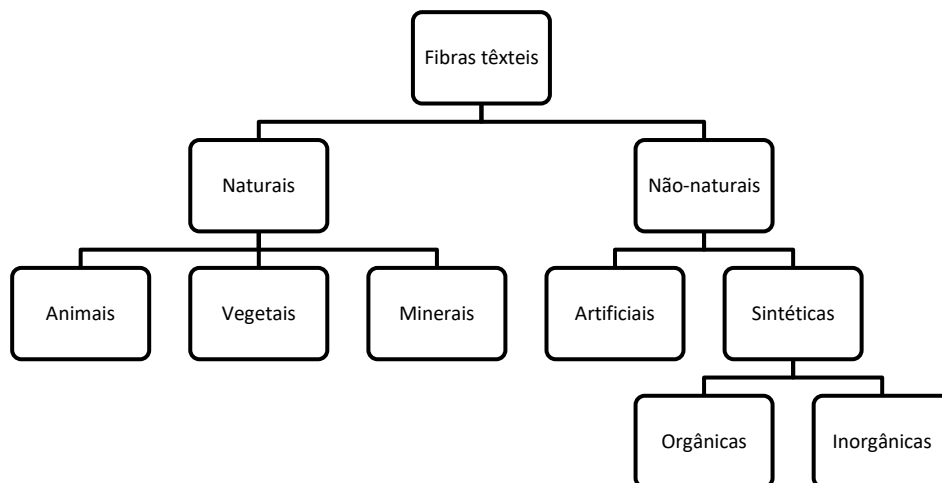


Figura 1 – Classificação das fibras têxteis

As fibras naturais têm uma série de desvantagens inerentes. Apresentam propriedades físicas variáveis, dependendo das condições e locais onde crescem, e grandes variações de comprimento e finura, para além de impurezas que têm de ser removidas no tratamento prévio. As fibras artificiais têm a vantagem

de serem mais uniformes e apresentarem características físicas semelhantes ao longo do filamento. O tratamento prévio é mais simples, sendo pequenas quantidades de polímero de baixo peso molecular e lubrificantes os principais contaminantes.

Sendo a absorção de água um fator crucial no tingimento, o carácter hidrofóbico de algumas fibras sintéticas dificulta o tingimento, sendo por isso, com os devidos tratamentos prévios, o tingimento de fibras naturais e artificiais mais facilmente conseguido.

2.1.1 Algodão

As fibras de algodão constituem o revestimento piloso do fruto do algodoeiro (*gossypium sp.*). Após a floração, o ovário transforma-se numa cápsula, que com a maturação vai rachando, expondo gradualmente um tufo de fibras brancas. O ciclo de vida do algodoeiro é representado na figura 2.



Figura 2 – Ciclo de vida do algodoeiro (adaptado de Aslam et al., 2020)

O algodão é composto maioritariamente por celulose, cerca de 88 a 96%, contendo uma pequena percentagem de impurezas que incluem ceras, gorduras, pectinas, proteínas, matéria colorida e minerais, sendo estas removidas antes do processo de tingimento.

A celulose é um composto orgânico de característica fibrosa presente em quase todos os vegetais. Faz parte da composição celular, conferindo rigidez às plantas. É um polímero de estrutura linear, formado pela união de moléculas de β -glicose que estabelecem pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilos adjacentes. A estrutura química encontra-se representada na figura 3.

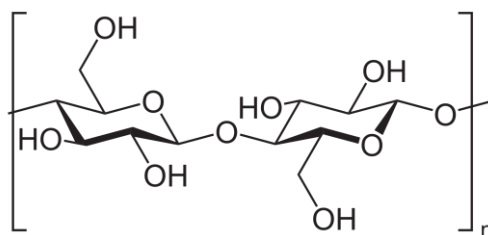


Figura 3 – Estrutura química da celulose (reproduzido de NEUROtiker, 2007)

O grande número de grupos hidroxilo (OH) presentes nas fibras são responsáveis pela sua hidrofiliidade e condicionam as propriedades tintoriais. As moléculas de celulose formam pequenos feixes que se unem para formar as fibras de celulose. Não há uma distribuição completamente paralela, pelo que certas regiões da fibra podem ter uma maior ordenação molecular, enquanto outras possuem uma distribuição mais aleatória. No entanto, a fibra apresenta um arranjo estrutural em forma de espiral, como é visível na figura 4, proporcionando grande resistência à tração e estabilidade dimensional.

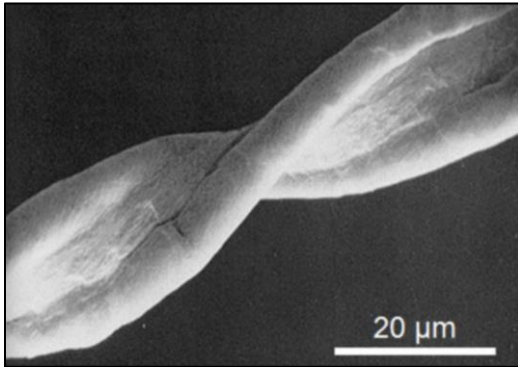


Figura 4 – Microscopia eletrônica de varrimento do arranjo estrutural de uma fibra de algodão

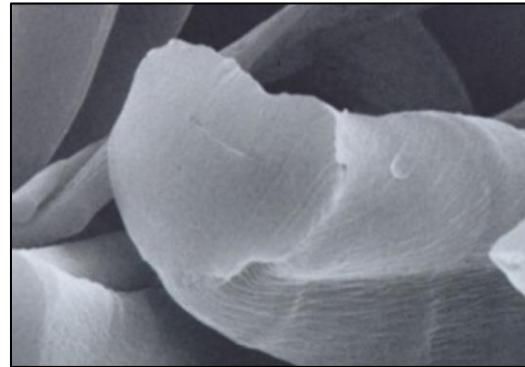


Figura 5 – Microscopia eletrônica de varrimento de um corte transversal de uma fibra de algodão

(adaptado de Belot, 2018)

Na figura 5, temos a vista de um corte transversal de uma fibra de algodão. A camada mais externa da fibra de algodão é chamada de cutícula, sendo composta por ceras, gorduras e minerais, que conferem uma interface hidrófoba. Depois, temos a parede primária, rica em pectinas, hemiceluloses, lignina, celulose e proteínas. A parede secundária é composta unicamente por celulose, apresentando camadas concêntricas e um núcleo central oco conhecido como lúmen. A estrutura das fibras encontra-se esquematizada na figura 6.

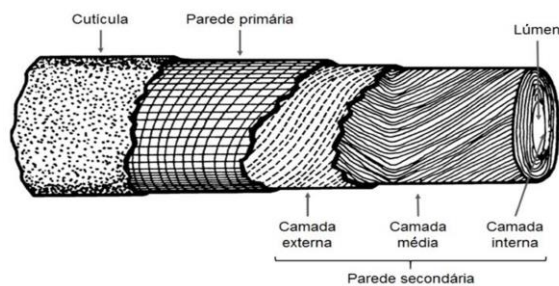


Figura 6 – Estrutura de uma fibra de algodão (reproduzido de Belot, 2018)

2.2 Ultimação têxtil

Na área da ultimação têxtil, que engloba o conjunto de operações a que os materiais têxteis podem ser submetidos após a sua produção, desenvolvem-se os seguintes processos:

- Tratamento prévio, para preparar o material para os processos seguintes;
- Tingimento, que consiste na operação de coloração uniforme de um material têxtil;
- Estamparia, onde se procede à reprodução de um desenho ou padrão sobre o substrato têxtil;
- Acabamentos, que constam do conjunto de operações para melhorar ou dotar o material com outras propriedades que podem ser ou não intrínsecas ao substrato.

Algumas destas operações também podem ser realizadas em rama, fio ou após a confeção do artigo em peça.

2.3 Princípios do processo de tingimento

O tingimento é a operação destinada a colorir uniformemente os materiais têxteis (Clark, 2011). Este pode ser descrito como um processo no qual a fibra têxtil, quando imersa numa solução de tingimento, absorve as moléculas de corante, com uma correspondente diminuição da concentração de corante na solução, permitindo que o substrato as retenha no seu interior e se oponha à sua saída para a solução. O processo de tingimento pode ser considerado sob aspetos cinéticos, que determina a velocidade de deslocamento do corante da solução de tingimento para a superfície da fibra, e conseqüentemente a velocidade de adsorção e de difusão para o interior da fibra, como também sob aspetos termodinâmicos, examinando a distribuição do corante entre a fibra e o banho quando o equilíbrio está estabelecido.

As propriedades dos substratos, tais como o tipo de fibra e a estrutura do material e os pré-tratamentos aplicados, são exemplos de fatores determinantes que influenciam a cor do substrato após tingimento. Existem diferentes formas de conferir cor a um substrato têxtil. Pode ser por tingimento direto, onde o substrato está em contacto direto com o banho de tingimento, sendo o corante gradualmente absorvido pela fibra; por tingimento com um precursor solúvel do corante, onde se dá a formação de um pigmento insolúvel nas fibras; por tingimento direto, seguido da reação química do corante com grupos funcionais presentes nas fibras; e por retenção da matéria corante à superfície das fibras por meio de um ligante (Broadbent, 2001).

2.3.1 Química-física do tingimento

Existem várias classes de corantes disponíveis no mercado para a área têxtil. Contudo, na seleção dos corantes mais adequados a determinado processo, tem de se ter em conta o tipo de fibra e as propriedades do material. Independentemente do sistema corante-fibra usado, a fase cinética do processo de tingimento pode ser descrita essencialmente em três fases:

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

A última fase é aquela que condiciona a velocidade do processo de tingimento, uma vez que é a mais lenta. No caso dos corantes reativos, existe ainda uma outra fase, referente à reação do corante com a fibra, que se dá desejavelmente depois da difusão do corante.

2.3.1.1 Difusão do corante na solução

A difusão é um processo no qual a matéria é transportada de uma parte do sistema para outra como resultado do movimento molecular aleatório (Roger, 2018). Este movimento faz com que, do ponto de vista macroscópico, o soluto passe das zonas mais concentradas para as zonas menos concentradas, levando a uma homogeneização da distribuição do corante na solução.

2.3.1.2 Adsorção do corante na superfície da fibra

A adsorção consiste na transferência de corante do banho para a superfície da fibra. Este fenómeno depende da natureza e constituição química do corante e da fibra, os quais podem formar ligações reversíveis, no caso de interações físicas entre o corante e a fibra, ou irreversíveis, no caso da formação de ligações covalentes. As fibras celulósicas, quando imersas em água, adquirem potencial elétrico negativo à superfície. Este potencial elétrico faz com que os iões de carga oposta sejam atraídos para a superfície, e os iões de igual carga sejam repelidos. Desta forma, a adição de eletrólitos permite diminuir o potencial elétrico negativo da fibra, possibilitando que o anião corante possa aproximar-se e ligar-se à fibra.

2.3.1.3 Difusão do corante para o interior da fibra

As moléculas que se encontram na superfície da fibra vão difundindo gradualmente para o interior da estrutura macromolecular da fibra, podendo esta etapa ser descrita segundo dois modelos distintos:

- Modelo da matriz rígida porosa, de acordo com o qual o movimento das moléculas de corante para o interior da fibra ocorre através dos poros das regiões amorfas das fibras;
- Modelo dos volumes livres, segundo o qual a difusão do corante no interior do polímero se deve ao aumento da mobilidade das cadeias moleculares das regiões amorfas, a qual ocorre a temperaturas acima da transição vítrea, permitindo uma maior probabilidade da abertura de espaços nos quais as moléculas de corante se podem movimentar.

Em ambos os casos, a difusão depende de fatores como:

- Tamanho da molécula do corante;
- Estrutura interna da fibra;
- Volume dos poros ou canais nas fibras.

Do ponto de vista cinético, a difusão é a etapa mais lenta, sendo esta fase a que controla ou limita todo o processo. Uma incompleta difusão do corante leva à falta de reprodutibilidade entre partidas e fraca solidez dos tintos.

2.3.1.4 Reação do corante com a fibra

Esta etapa apenas ocorre com os corantes reativos, uma vez que são os únicos capazes de estabelecer ligações covalente com a fibra.

2.3.2 Substantividade

A substantividade pode ser descrita como uma medida da atração entre o corante e a fibra. Um fator que influencia consideravelmente a substantividade de um corante para uma fibra é a presença de grupos sulfônicos e carboxílicos. No tingimento de fibras celulósicas com corantes diretos, estes grupos ionizam negativamente e permitem a solubilização dos corantes, porém, são responsáveis pela repulsão entre o corante e a fibra. Assim, estes grupos diminuem a substantividade dos corantes para as fibras celulósicas também negativamente carregadas à superfície nessas condições.

2.3.3 Afinidade

Quimicamente, a afinidade é uma propriedade intrínseca da matéria em virtude de qual um corpo tende a reagir com outro (Roger, 2018). O potencial químico que atrai o corante para a fibra vai diminuindo à medida que o corante se vai fixando até alcançar o equilíbrio. Desta forma, qualquer que seja o sistema corante-fibra, atinge-se por esgotamento um estado estacionário em que o corante na fibra e no banho atingem o equilíbrio. Este estado de equilíbrio é afetado pela temperatura e pela presença de eletrólitos.

2.3.4 Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção representam a relação existente entre a concentração de corante adsorvido pela fibra e a concentração de corante na solução de tingimento, a temperatura constante. No estado de equilíbrio, esta relação é expressa por uma constante de equilíbrio k . Esta relação pode ser representada graficamente por três modelos usados em sistemas líquido-sólido, Nernst, Langmuir e Freundlich.

2.3.4.1 Isotérmica de Nernst

Na isotérmica de Nernst, existe uma relação linear entre a concentração de corante na solução de tingimento (C_s) e a concentração de corante na fibra (C_f). Este tipo de comportamento é característico da adsorção de corantes dispersos em fibras hidrofóbicas, como no poliéster, por exemplo. No entanto, existe um limite de saturação a partir do qual a concentração de corante na fibra permanece inalterada. Este sistema encontra-se representado na figura 7.

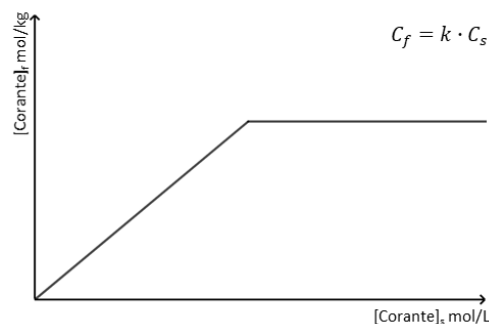


Figura 7 – Isotérmica de Nernst

2.3.4.2 Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de Langmuir aplica-se nos casos em que o número de pontos de ligação no interior da fibra é limitado. As moléculas de corante, à medida que vão preenchendo os locais disponíveis, impedem a adsorção posterior, levando à saturação, sendo S_f o limite de saturação na fibra. Este comportamento é característico do tingimento da poliamida, lã e seda com corantes ácidos e das fibras acrílicas com corantes catiónicos. Também pode ser considerado no tingimento de fibras celulósicas com corantes diretos e reativos para concentrações elevadas. Este sistema encontra-se representado na figura 8.

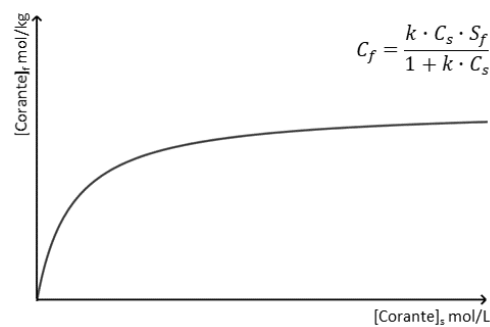


Figura 8 – Isotérmica de Langmuir

2.3.4.3 Isotérmica de Freundlich

A isotérmica de Freundlich, ao contrário da isotérmica de Langmuir, não tende para um valor limite da concentração de corante na fibra, uma vez que não se considera a saturação dos pontos de ligação disponíveis. Por outro lado, não é verdade para elevadas concentrações, onde se observa a saturação do corante na fibra. Este tipo de comportamento é característico do tingimento de fibras celulósicas com corantes diretos, reativos e corantes de cuba. Na figura 9 encontra-se representado este sistema.

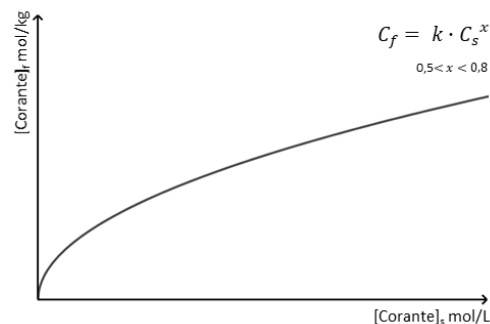


Figura 9 – Isotérmica de Freundlich

2.4 Corantes

As substâncias corantes têm a propriedade de absorver apenas determinadas radiações, provocando a reflexão das restantes uma sensação de cor. Podemos dividir a sua estrutura química em três componentes principais:

- Os cromóforos, são as estruturas químicas da molécula responsáveis pela cor que os corantes apresentam;
- Os auxocromos, são grupos químicos que quando conjugados com um cromóforo, modificam a capacidade do cromóforo de absorver radiação, provocando desvios no espectro de absorção;
- Grupos solubilizantes, são responsáveis pela solubilidade permanente ou temporária das moléculas de corante.

A classificação dos corantes pode ser feita segundo a constituição química, ou segundo o comportamento tintorial e aplicação nas diferentes fibras têxteis, sendo a última a mais utilizada no contexto prático de uma tinturaria.

Existem vários fatores envolvidos na seleção de corantes. A natureza do substrato fornecido pelo cliente, a cor solicitada e a solidez dos tintos exigida, já limita, a priori, a classe de corantes adequados para aplicação. Os corantes disponíveis na empresa, a compatibilidade entre eles, o parque de máquinas existente e fatores económicos, são exemplos de fatores mais específicos que intervêm nos critérios de seleção.

É de notar que, do ponto de vista das propriedades tintoriais, podemos agrupar as fibras em três grandes grupos, as proteicas, as celulósicas e hidrófobas, podendo estas últimas subdividir-se nos acetatos de celulose, nas poliamidas, no poliéster e nas acrílicas. A classificação dos corantes segundo o comportamento tintorial encontra-se sistematizado na tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos corantes segundo o comportamento tintorial

Classe	Proteica	Celulósica	Acetatos	Poliamida	Poliéster	Acrílica
Ácidos	xx	–	–	xx	–	–
Azóicos	–	xx	x	x	x	x
Catiónicos	–	–	–	–	–	xx
Cuba	x	xx	–	–	–	–
Cuba solubilizados	x	xx	–	–	x	–
Diretos	x	xx	–	x	–	–
Dispersos	–	–	xx	xx	xx	xx
Ftalocianinas	–	xx	–	–	–	–
Metalíferos	xx	–	–	xx	–	–
À mordente	xx	–	–	–	x	–
De oxidação	–	x	–	–	–	–
Reativos	xx	xx	–	x	–	–
Sulfurosos	–	xx	–	–	–	–

x – aplicação adequada em determinadas condições

xx – aplicação adequada

Uma vez que o foco deste trabalho é o tingimento do algodão, os corantes mais adequados para o tingimento da celulose são:

- Corantes azóicos, são corantes insolúveis que são formados no interior da fibra por reação entre um elemento de acoplamento e uma base diazotável, sendo por norma aplicados separadamente, e como tal, conduzem a bons níveis de solidez, sendo que à fricção nem sempre é aceitável devido ao corante que fica à superfície da fibra. São particularmente interessantes nas tonalidades avermelhadas, que são difíceis de conseguir com outros corantes;
- Corantes reativos, são corantes que contêm grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com os grupos hidroxilo (OH) da celulose. São corantes que conduzem à formação de fortes ligações com a fibra, apresentando por isso, boa solidez a processos a molhado. Dada a facilidade de aplicação e os bons resultados obtidos, são hoje em dia cada vez mais utilizados. Por outro lado, ocorrem desvios batocrómicos durante a aplicação, o que leva a um ligeiro desvio da cor pretendida (Santos et al., 2009);
- Ftalocianinas, são um grupo de corantes muito limitado, normalmente nas tonalidades azul-turquesa, compostos por complexos metálicos que conferem uma solidez razoável;
- Corantes de cuba, são conhecidos pelos ótimos níveis de solidez, são corantes insolúveis em água e como tal, necessitam de um tratamento prévio para a sua aplicação. O processo de aplicação é longo e o preço do corante relativamente elevado;

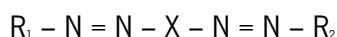
- Corantes de cuba solubilizados, resultam dos anteriores por prévia solubilização, sendo a aplicação bastante facilitada. Dado o preço muito elevado, apenas se utilizam para tonalidades muito claras;
- Corantes sulfurosos, são insolúveis em água e solubilizados na presença de redutores em banho alcalino. Embora o processo de aplicação seja o mesmo dos corantes de cuba, o preço é substancialmente mais baixo, contudo a solidez não é tão boa, sendo desta forma utilizados sobretudo para tonalidades mais escuras;
- Corantes diretos, são compostos aniónicos solúveis em água, são corantes baratos e de fácil aplicação, cuja solidez à luz é razoável, mas a tratamentos a molhado é em muitos casos insatisfatória, sendo por isso não aconselhada a lavagem a temperaturas superiores a 40°C. Contudo, a solidez pode ser aumentada por tratamentos posteriores, que permitem a lavagem até 60°C. São principalmente utilizados para produzirem cores escuras.

Expostas as vantagens e desvantagens de cada classe de corantes, optou-se por seleccionar os corantes diretos devido à fácil aplicação e ao facto de não apresentarem desvios batocrómicos ao longo do processo de tingimento, como acontece no caso dos corantes reativos, o que facilita a monitorização do seu esgotamento.

2.4.1 Corantes diretos

Os corantes diretos possuem carácter aniónico e substantividade para as fibras celulósicas, sendo normalmente aplicados na presença de eletrólitos. A principal vantagem desta classe de corantes em relação às restantes está na sua facilidade de aplicação. Nesta classe, as ligações corante-fibra ocorrem através de pontes de hidrogénio e forças de Van der Waals, sendo a sua extensão influenciada pelo tamanho e planaridade das moléculas de corante (Shore, 1995).

A estrutura dos corantes diretos é geralmente do tipo:



Onde R_1 e R_2 são derivados do benzeno ou naftaleno, enquanto X é um derivado do tipo benzidina, difenilamina, estilbeno, difenilureia ou naftaleno. Apresentam na sua maioria estruturas azo, sendo as diazo e triazo as mais comuns, devido à necessidade de maiores pesos moleculares para a obtenção de níveis de solidez mais elevados (Shore, 1995). A presença de grupos sulfónicos nas suas moléculas permite boa solubilidade em água, adquirindo carácter aniónico em meio aquoso. Uma vez que a celulose em contacto com a água apresenta também carga negativa, torna-se necessário adicionar eletrólitos neutros à solução de tingimento (NaCl ou Na_2SO_4), reduzindo dessa forma o potencial

eletronegativo de superfície das fibras e conseqüentemente os fenômenos de repulsão eletrostática entre o corante e a fibra, de forma a promover esgotamentos mais intensos (Shore, 1995). Em certos casos, a adição de eletrólitos tem de ser gradual, uma vez que a mudança repentina do potencial elétrico da superfície da fibra pode conduzir a um aumento brusco da velocidade de tingimento e provocar o aparecimento de manchamentos. Em qualquer dos casos, deve começar a tingir-se a frio, sem eletrólitos, aquecendo gradualmente e adicionado o eletrólito posteriormente.

Os corantes diretos são classificados em três classes segundo o poder de igualação (Shore, 1995):

- Classe A, corantes de baixa afinidade, ou auto-reguláveis;
- Classe B, corantes de média afinidade, ou controláveis pelo sal;
- Classe C, corantes de elevada afinidade, ou controláveis pela temperatura.

A qualidade da água utilizada no tingimento é um fator importante, uma vez que os corantes diretos são muito sensíveis à dureza da água, pois precipitam na presença de cálcio e magnésio. Também apresentam sensibilidade ao pH, devendo-se tingir de preferência em meio neutro ou ligeiramente alcalino. Apenas se utilizam em poucos casos carbonato de sódio (Na_2CO_3) para corantes que tingem muito rapidamente.

Os principais parâmetros que mais influenciam a cinética de tingimento dos corantes diretos na sua aplicação a fibras de algodão são a temperatura, razão de banho e concentração de eletrólitos, devendo, por essa razão, estas variáveis devidamente controladas no decorrer do processo.

O tingimento com corantes diretos é normalmente feito por processos de esgotamento, sendo os processos por impregnação menos frequentes devido à elevada substantividade destes corantes.

2.5 Processos de tingimento

A seleção do processo de aplicação dos corantes depende de alguns fatores, tais como o tipo de material e a forma como se apresenta (*e.g.* em rama, fio ou tecido), a classe de corantes a aplicar e a maquinaria disponível. Desta forma, podemos distinguir dois tipos de processos de aplicação:

- Processos descontínuos ou por esgotamento;
- Processos contínuos ou semi-contínuos, por impregnação.

2.5.1 Esgotamento

Nos processos descontínuos, o movimento do corante em direção ao interior das fibras é provocado pela sua substantividade. As fases já referidas anteriormente, nomeadamente, difusão do corante na solução até à superfície da fibra, adsorção das moléculas de corante na superfície da fibra e difusão do corante da superfície para o interior da fibra, correspondem à fase cinética do processo. Para que estas etapas ocorram, é essencial que haja agitação mecânica, a temperatura seja adequada e que o banho possua os auxiliares apropriados ao sistema corante-fibra, sendo normalmente utilizados agentes molhantes de forma a reduzir a tensão superficial entre o substrato e a solução, e remover o ar retido no interior das fibras, permitindo o contacto íntimo com a solução de tingimento.

Desta forma, as principais variáveis do processo e que mais influenciam o tingimento por esgotamento são a substantividade do corante, a temperatura de aplicação, a razão de banho, o pH da solução de tingimento e a concentração de eletrólitos. Ademais, é preciso ter em conta que o tingimento não deve ser muito rápido de forma a evitar manchamentos, nem muito lento uma vez que tornaria a aplicação dispendiosa.

2.5.2 Impregnação

Nos processos contínuos ou semi-contínuos, a substantividade é um fenómeno indesejável, uma vez que não se pretende que haja esgotamento do corante no banho do balseiro do *foulard*, mas que ocorra uma repartição o mais uniforme possível do corante ao longo do tecido. Neste caso, as etapas passam pela:

- Impregnação das fibras com a solução de tingimento;
- Espressão para uniformização do banho nas fibras;
- Tratamentos posteriores que envolvem a difusão do corante para o interior da fibra e fixação.

Assim sendo, as principais variáveis do processo que mais influenciam o tingimento por impregnação são a hidrofiliidade do substrato, o teor de humidade residual, a afinidade dos corantes, a velocidade de aplicação e a homogeneidade da pressão exercida pelos rolos espremedores do *foulard*.

Em ambos os processos de tingimento, contínuo ou descontínuo, existe sempre uma certa quantidade de corante depositado sobre as fibras que não se encontra fixado, devendo por isso ser removido por enxaguamento ou, em muito casos, por tratamentos mais severos, como ensaboamento à fervura ou tratamento alcalino redutor.

2.6 Rendimento do tingimento

O rendimento dos corantes é uma característica importante para o processo de tingimento, uma vez que, permite não só reduzir desperdícios, mas o seu controlo é também importante para a reprodutibilidade entre partidas.

Nas fichas técnicas dos corantes é vulgar indicar, para uma determinada tonalidade, a percentagem de corante necessária em relação ao peso do substrato.

Desta forma, o rendimento é obtido pela quantidade de corante utilizada no banho de tingimento e que foi absorvida e fixada na fibra. Assim sendo, por razões económicas e ambientais é desejável transferir tanto corante quanto possível da solução de tingimento para o substrato, uma vez que o corante que fica retido no banho de tingimento e o corante não fixado removido nas lavagens não pode ser reutilizado.

2.7 Fatores que afetam a reprodutibilidade de cor

Os inúmeros fatores que já foram referidos ao longo dos últimos capítulos, que acabam por ter mais ou menos influência no processo de tingimento, todos eles afetam a reprodutibilidade de cor. Apesar da evolução registada ao longo dos anos, o controlo dos processos de tingimento continua ainda a ser realizado de forma indireta, através da monitorização das variáveis do processo que, possivelmente, exercem maior influência na evolução do mesmo. De facto, elaborar um processo de tingimento eficiente passa essencialmente pela seleção de corantes e produtos auxiliares apropriados, da maquinaria a utilizar, razão de banho, e dos perfis pH e temperatura em função do tempo. De qualquer forma, existem outras variáveis que podem ou não estar diretamente relacionadas com o tingimento propriamente dito, mas que acabam por influenciar o resultado final. Posto isto, não devemos deixar de controlar ou medir fatores como:

- Qualidade da água;
- Qualidade do tratamento prévio do substrato;
- Grau de pureza dos corantes e variações entre os lotes;
- Condições de armazenamento dos corantes e produtos auxiliares;
- Pesagem do substrato, corantes e produtos auxiliares;
- Método de dissolução de corante e produtos auxiliares;
- Teor de humidade das fibras.

Acresce ainda os fatores humanos, que podem introduzir mais variáveis ao sistema. A automatização das máquinas e processos tem vindo a aumentar apreciavelmente nos últimos anos permitindo minimizar a possibilidade de erros humanos.

2.8 Dificuldades envolvidas no controlo do processo de tingimento

As variáveis monitorizadas durante o processo de tingimento para fins de controlo de qualidade têm sido tradicionalmente limitadas ao tempo, temperatura, pH e concentração de eletrólitos. A medição da refletância do tecido apenas tem sido utilizada no desenvolvimento de novas receitas e na verificação da tonalidade na etapa final do processo de tingimento. Desta forma, os tintureiros continuam a confiar em informações indiretas, corrigindo os processos com procedimentos de tentativa-erro, sendo muitas das vezes através de avaliações visuais.

O único parâmetro que não é medido nem controlado é a concentração de corante no banho no decorrer do processo de tingimento. Embora atualmente não seja possível calcular diretamente a concentração de corante no tecido, existem métodos indiretos que permitem inferir a concentração de corante na fibra através do conhecimento da evolução da concentração de corante no banho de tingimento.

Medindo a absorvância da solução do banho num dado instante, é possível calcular a concentração de corante na solução e, a partir daí, calcular o esgotamento e a concentração de corante no tecido. Contudo, não podemos esquecer que uma certa quantidade de corante não se encontra fixado à fibra e é removido posteriormente com lavagens.

O principal impasse, está na dificuldade envolvida na medição em tempo real devido às limitações das máquinas de tingimento e às condições de processamento, contudo, já existem sistemas de monitorização que fazem recolhas de pequenas amostras da solução e traçam os espectros de absorvância, permitindo o controlo do esgotamento. Outros problemas estão associados com os erros de leitura devido à baixa solubilidade de alguns corantes, agregação e corantes cuja absorvância muda com a temperatura, concentração de sal e/ou pH. Apesar das limitações teóricas e práticas a esta abordagem, não deixa de ser um grande avanço no controlo do processo de tingimento.

2.9 Automatização e monitorização do processo de tingimento

Desde o ajuste manual das válvulas de vapor para o controlo de temperatura no início dos anos 1950, a automatização das máquinas e processos de tingimento percorreu um longo caminho até aos dias de hoje (Shamey & Zhao, 2014). Atualmente, temos maquinaria capaz de fazer o controlo total de entrada e saída de água, da adição de corantes e produtos auxiliares, assim como a programação dos perfis pH e temperatura em função do tempo. Esta automatização e monitorização minimiza a possibilidade de erros humanos, trazendo vantagens inerentes como o aumento da produtividade, reprodutibilidade e qualidade dos tintos, e redução do consumo de corantes, produtos auxiliares e mão de obra.

2.10 Conceitos de cor e colorimetria

A cor não é uma propriedade intrínseca das substâncias, mas sim uma sensação visual provocada pela luz sobre a retina do olho, onde o nervo ótico transmite a informação para o cérebro através de impulsos elétricos. Por este motivo, a cor existe como resultado da interação entre o observador, o objeto e luz. A colorimetria é a área da ciência que estuda os fenómenos de percepção de cor e a sua quantificação.

Quando a luz branca, que contém todas as cores do espectro visível, incide sobre um objeto, este absorve parte da radiação, refletindo a restante. O espectro visível, compreendido entre os 400 nm e os 700 nm, é a fração do espectro eletromagnético cuja radiação é capaz de sensibilizar o olho humano, como representado na figura 10.

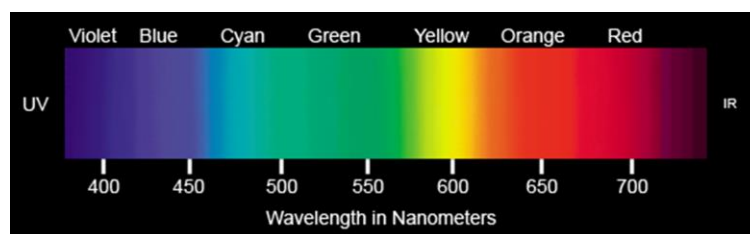


Figura 10 – Espectro eletromagnético visível (adaptado de Keiner, 2015)

O espectro visível cobre uma extensão de cores que varia continuamente desde o vermelho ao violeta. Dentre essas cores, os físicos estabelecem três cores fundamentais ou primárias para a luz, a partir das quais todas as outras podem ser obtidas, nomeadamente o vermelho, verde e azul.

A cor de um objeto é determinada pela luz refletida por ele. Se ao incidir luz branca percebemos o objeto como azul, a superfície reflete azul e absorve as demais cores do espectro. Assim, um substrato é branco quando reflete toda a luz incidente e preto quando não há reflexão. Na figura 11 são apresentados alguns exemplos.



Figura 11 – Cor observada provocada pela absorção diferencial das radiações por cada objeto

A cor de um determinado objeto resulta da gama de radiações que são por ele absorvidas e refletidas quando sobre ele incide uma fonte luminosa, como apresentado na tabela 2.

Tabela 2 – Radiação absorvida e radiação refletida

Comprimento de onda	Radiação absorvida	Radiação refletida
400 – 435	Violeta	Verde-amarelado
435 – 480	Azul	Amarelo
480 – 490	Azul-esverdeado	Laranja
490 – 500	Verde-azulado	Vermelho
500 – 560	Verde	Roxo
560 – 580	Verde-amarelado	Violeta
580 – 595	Amarelo	Azul
595 – 605	Laranja	Azul-esverdeado
605 – 750	Vermelho	Verde-azulado

As cores dos objetos são obtidas de forma subtrativa, mas o nosso olho vê-as de forma aditiva. A percepção da cor é provocada pela absorção diferenciada das radiações do espectro visível, no entanto, apenas as cores refletidas contribuem, aditivamente, para a interpretação feita pelo observador. Se ao incidir luz branca sobre um objeto este absorve apenas o azul, a adição das cores refletidas, nomeadamente o vermelho e verde, resultarão numa percepção de cor amarela. Estes sistemas encontram-se representados na figura 12.

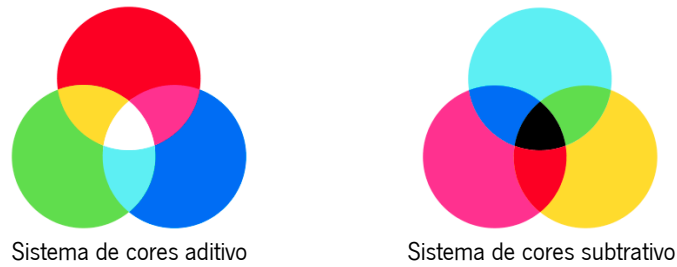


Figura 12 – Sistema de cor aditivo e subtrativo (adaptado de Carvalho, 2019)

A utilização de corantes permite modificar a radiação refletida pelos materiais, ao absorverem seletivamente todas as faixas do espectro, menos a desejada. As cores primárias do sistema subtrativo, ciano, magenta e amarelo, são as secundárias do sistema aditivo, mas os coloristas utilizam combinações de vermelho, amarelo e azul para obter todas as outras cores. Neste sistema, a aplicação de mais corante aumenta a quantidade de luz absorvida pelo substrato fazendo deslocar a cor no sentido do preto.

Dado que a sensibilidade do olho varia de pessoa para pessoa, a percepção das cores é subjetiva. Os cones são células fotossensíveis presentes na retina que respondem de forma diferenciada à luz de diferentes comprimentos de onda. Existem três tipos de cones com picos de sensibilidade em comprimentos de onda longos (L, 560 – 580 nm), médios (M, 530 – 540 nm) e curtos (S, 420 – 440 nm), que correspondem, respectivamente, à percepção do vermelho, verde e azul, sendo todas as cores interpretadas como combinações destas três cores primárias. Desta forma, uma sensação de cor pode ser descrita através da adição de três componentes chamados de valores tristímulus em função da intensidade do estímulo nos cones L, M e S.

Devido à subjetividade existente na percepção de cores, uma vez que depende da interação entre o observador, o objeto e a luz, comunicar ou quantificar uma cor torna-se inconsistente, razão pela qual a *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) estabeleceu funções para padronizar a análise de cor através da definição de iluminantes padrão e especificações para o observador padrão.

Os valores CIE tristímulus (XYZ) permitem em condições normalizadas, quantificar cada um dos componentes numa mistura aditiva de três cores. Estes valores podem ser colocados num sistema de coordenadas tridimensional e, assim, cada cor ocuparia um determinado ponto no sistema.

Com o passar dos anos, foram desenvolvidos novos espaços de cor no sentido de criar sistemas de coordenadas com espaços colorimétricos equidistantes. Atualmente, na indústria têxtil é utilizado o sistema CIELab, o que permite uma maior concordância entre as diferenças numéricas das

coordenadas cromáticas e a alteração visualmente percebida. Este sistema encontra-se representado na figura 13.

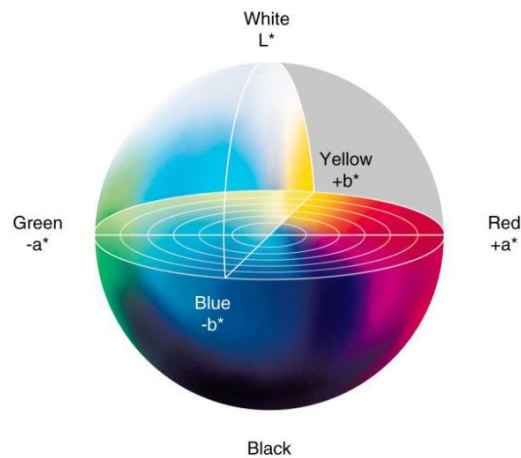


Figura 13 – Sistema CIE Lab (reproduzido de Pardo, 2014)

Neste espaço, a cor é expressa através de 3 coordenadas. A componente L^* representa a luminosidade, variando entre 0 para preto ideal e 100 para branco ideal. Os componentes cromáticos, a^* e b^* , variam entre -120 e 120, desde o verde até ao vermelho e desde o azul até ao amarelo, respetivamente.

2.10.1 Espectrofotometria

A espectrofotometria é uma técnica que avalia a interação da luz com a matéria. Cada composto químico absorve, transmite ou reflete luz ao longo de um determinado intervalo de comprimentos de onda. Estas medidas são efetuadas por equipamentos denominados espectrofotómetros que permitem identificar e quantificar substâncias químicas.

2.10.1.1 Espectrofotómetro de absorção

No caso da análise de soluções, é utilizado um espectrofotómetro de absorção que mede a intensidade de luz que é absorvida ou transmitida ($I_{T\lambda}$) quando esta atravessa uma amostra com percurso ótico (l), num determinado comprimento de onda (λ). A absorvância (A_λ) de uma solução está relacionada com a transmitância (T_λ), podendo a concentração de espécies em solução (c) ser obtida pela lei de Beer-Lambert (equação 1).

$$\log \frac{I_{0\lambda}}{I_{T\lambda}} = -\log T_\lambda = A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c \quad \text{Equação 1}$$

Para soluções diluídas, é possível estabelecer uma relação linear entre a absorvância da solução e a concentração de corante, através das denominadas curvas de calibração, resultantes da determinação do coeficiente de extinção molar (ε_λ). Para tal, preparam-se soluções com concentrações conhecidas e determinam-se as suas absorvâncias ao comprimento de onda de máxima absorção. Posteriormente, para a mesma espécie corante, tais curvas podem ser utilizadas para determinar a concentração de soluções desconhecidas.

Deve-se ter em conta que nem todas as soluções seguem a lei de Beer-Lambert, sendo válido apenas se:

- A luz utilizada é aproximadamente monocromática;
- As soluções a serem analisadas apresentem baixa concentração da espécie absorvente.

Quando temos mais de uma espécie absorvente em solução, podemos também aplicar a lei de Beer-Lambert, desde que não haja interação entre elas. A absorvância total ($A_{total\lambda}$) para um sistema multicomponente em um determinado comprimento de onda corresponde à soma das absorvâncias individuais, tal como exemplificado na equação 2.

$$A_{total\lambda} = A_{1\lambda} + A_{2\lambda} + \dots + A_{n\lambda} = (\varepsilon_{1\lambda} \cdot c_1 + \varepsilon_{2\lambda} \cdot c_2 + \dots + \varepsilon_{n\lambda} \cdot c_n) \cdot l \quad \text{Equação 2}$$

Mantendo o percurso ótico constante, para a determinação da concentração de n espécies absorventes em solução, é comum aplicar a lei de Beer-Lambert ao comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) de cada espécie. A equação 3 exemplifica a sua aplicação num sistema com 3 espécies absorventes.

$$\begin{cases} \lambda_{max_1}, & A_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot c_1 + \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot c_2 + \varepsilon_{3\lambda_1} \cdot c_3 \\ \lambda_{max_2}, & A_{\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot c_1 + \varepsilon_{2\lambda_2} \cdot c_2 + \varepsilon_{3\lambda_2} \cdot c_3 \\ \lambda_{max_3}, & A_{\lambda_3} = \varepsilon_{1\lambda_3} \cdot c_1 + \varepsilon_{2\lambda_3} \cdot c_2 + \varepsilon_{3\lambda_3} \cdot c_3 \end{cases} \quad \text{Equação 3}$$

Este sistema pode ainda ser escrito sob a forma matricial (equação 4),

$$\begin{bmatrix} A_{\lambda_1} \\ A_{\lambda_2} \\ A_{\lambda_3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{1\lambda_1} & \varepsilon_{2\lambda_1} & \varepsilon_{3\lambda_1} \\ \varepsilon_{1\lambda_2} & \varepsilon_{2\lambda_2} & \varepsilon_{3\lambda_2} \\ \varepsilon_{1\lambda_3} & \varepsilon_{2\lambda_3} & \varepsilon_{3\lambda_3} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} \quad \text{Equação 4}$$

onde o vetor absorvância (\vec{A}) resulta do produto da matriz dos coeficientes de extinção molar (K) com o vetor concentração (\vec{c}), como exemplificado na equação 5.

$$\vec{A} = K \cdot \vec{c} \quad \text{Equação 5}$$

Desta forma, os coeficientes de extinção molar da matriz K são determinados previamente pela preparação de soluções com concentrações conhecidas, como resultado do produto do vetor \vec{A} com a inversa da matriz \vec{c} (equação 6).

$$K = \vec{A} \cdot \vec{c}^{-1} \quad \text{Equação 6}$$

Posteriormente, a concentração de cada espécie absorvente na solução desconhecida é calculada pelo produto da matriz inversa de K com o vetor \vec{A} (equação 7).

$$\vec{c} = K^{-1} \cdot \vec{A} \quad \text{Equação 7}$$

2.10.1.2 Espectrofotómetro de reflexão

Para a medição das coordenadas de cor de amostras opacas, podemos utilizar um espectrofotómetro de reflexão que mede a refletância a diferentes comprimentos de onda na zona do visível. O espectro de refletância é uma representação gráfica da quantidade de energia (em percentagem) que uma superfície reflete em função do comprimento de onda. Estes valores variam com as características do material, do seu estado físico e químico, bem como o iluminante e observador padrão utilizados na medição.

A equação de Kubelka-Munk (equação 8) estabelece uma relação entre a refletância (R_λ), o coeficiente de absorção (K_λ) e o coeficiente de dispersão (S_λ).

$$(K/S)_\lambda = \frac{(1 - R_\lambda)^2}{2R_\lambda} = \alpha_\lambda \cdot c \quad \text{Equação 8}$$

Os valores de $(K/S)_\lambda$ são calculados separadamente para cada comprimento de onda e crescem infinitamente à medida que a refletância tende para zero.

Conhecidas as curvas de refletância dos materiais tingidos com diferentes concentrações de corante (c), esta equação torna-se útil na formulação de cores, uma vez que da adição dos valores $(K/S)_\lambda$ dos agentes subtrativos resulta o $(K/S)_\lambda$ da mistura.

$$(K/S)_{mistura_\lambda} = c_1 \cdot (K/S)_{corante\ 1_\lambda} + \dots + c_n \cdot (K/S)_{corante\ n_\lambda} \quad \text{Equação 9}$$

Para que os sistemas colorimétricos possam formular as cores, os valores de K/S são determinados para cada corante e depois armazenados em bibliotecas no computador, sendo que através das diferentes combinações de mistura de corantes, é selecionada a que apresente um menor custo ou que apresente maior facilidade de aplicação. Posteriormente, podemos converter o espectro K/S em espectro de refletância, utilizando para o efeito a equação de Kubelka-Munck em ordem a R_λ (equação 10).

$$R_\lambda = 1 + (K/S)_\lambda - \sqrt{(1 + (K/S)_\lambda)^2 - 1} \quad \text{Equação 10}$$

2.10.2 Relação entre o espectro de refletância e os valores CIE tristímulus (XYZ)

Para calcular os valores CIE tristímulus (XYZ), o espectro de refletância de uma amostra (S) pode ser usado em conjunto com a função do observador padrão da CIE (\bar{x} , \bar{y} e \bar{z}) e a distribuição espectral de um iluminante (I), daquela amostra sob aquele iluminante.

Equação 11

$$X = \frac{1}{N} \cdot \sum_i \bar{x}_i \cdot S_i \cdot I_i \quad Y = \frac{1}{N} \cdot \sum_i \bar{y}_i \cdot S_i \cdot I_i \quad Z = \frac{1}{N} \cdot \sum_i \bar{z}_i \cdot S_i \cdot I_i$$

Onde N é dado por,

$$N = \sum_i \bar{y}_i \cdot I_i$$

2.10.3 Relação entre os valores CIE tristímulus (XYZ) e as coordenadas CIELab

Os valores CIE tristímulus (XYZ), por sua vez, podem ser convertidos em coordenadas CIELab.

Equação 12

$$L^* = 116 \cdot f_y - 16 \qquad a^* = 500 \cdot (f_x - f_y) \qquad b^* = 200 \cdot (f_y - f_z)$$

Onde f_x , f_y e f_z é dado por,

$$f_x = \begin{cases} \sqrt[3]{x_r} & , se \ x_r > \varepsilon \\ \frac{\kappa \cdot x_r + 16}{116} & , se \ x_r \leq \varepsilon \end{cases} \quad f_y = \begin{cases} \sqrt[3]{y_r} & , se \ y_r > \varepsilon \\ \frac{\kappa \cdot y_r + 16}{116} & , se \ y_r \leq \varepsilon \end{cases} \quad f_z = \begin{cases} \sqrt[3]{z_r} & , se \ z_r > \varepsilon \\ \frac{\kappa \cdot z_r + 16}{116} & , se \ z_r \leq \varepsilon \end{cases}$$

Sendo x_r , y_r , z_r definido por,

$$x_r = \frac{X}{X_r} \qquad y_r = \frac{Y}{Y_r} \qquad z_r = \frac{Z}{Z_r}$$

X_r , Y_r e Z_r representam o padrão branco de referência,

$$X_r = \frac{1}{N} \cdot \sum_i \bar{x}_i \cdot I_i \qquad Y_r = \frac{1}{N} \cdot \sum_i \bar{y}_i \cdot I_i \qquad Z_r = \frac{1}{N} \cdot \sum_i \bar{z}_i \cdot I_i$$

Onde N é dado por,

$$N = \sum_i \bar{y}_i \cdot I_i$$

E as constantes ε e κ por,

$$\varepsilon = \frac{216}{24389} \qquad \kappa = \frac{24389}{27}$$

2.10.4 Diferença de cor

Para comparar a cor de uma amostra (L_2, a_2, b_2) com uma cor de referência (L_1, a_1, b_1) em artigos têxteis, é utilizada a fórmula da diferença de cor ΔE_{94} , definido no espaço de cor CIE LCH₉₄ (luminosidade, saturação e tonalidade) a partir das coordenadas CIELab.

Equação 13

$$\Delta E_{94} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{K_L \cdot S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{K_C \cdot S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{K_H \cdot S_H}\right)^2}$$

Onde a diferença de cada componente, ΔL , ΔC e ΔH é dada por,

$$\Delta L = L_1 - L_2 \qquad \Delta C = C_1 - C_2 \qquad \Delta H = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 - \Delta C^2}$$

Obtendo-se Δa , Δb e C_1 e C_2 mediante,

$$\Delta a = a_1 - a_2 \qquad \Delta b = b_1 - b_2 \qquad C_1 = \sqrt{a_1^2 + b_1^2} \qquad C_2 = \sqrt{a_2^2 + b_2^2}$$

S_L , S_C e S_H definido por,

$$S_L = 1 \qquad S_C = 1 + K_1 \cdot C_1 \qquad S_H = 1 + K_2 \cdot C_1$$

E as constantes para artigos têxteis,

$$K_L = 2 \qquad K_C = 1 \qquad K_H = 1 \qquad K_1 = 0,048 \qquad K_2 = 0,014$$

Quanto mais próximo do valor 0, menor é a diferença de cor da amostra em relação ao padrão selecionado. Para ΔE_{94} menor ou igual a 1, a diferença de cor não é perceptível para o olho humano, sendo que para valores entre 1 e 2, é perceptível por observação próxima. Entre 2 e 10, torna-se progressivamente mais perceptível.

3. ESTADO DA ARTE

Dados os crescentes níveis de competitividade a que as empresas do setor têxtil têm vindo a ser expostas e a importância crescente que as questões relacionadas com a sustentabilidade dos produtos e processos produtivos vêm assumindo no âmbito do debate dos problemas ambientais, torna-se imperativo reduzir os custos de processamento e o consumo de matérias-primas e recursos naturais. Além disso, o aumento de pedidos pelos clientes para que os seus artigos respeitem os principais rótulos ecológicos associados aos produtos e empresas têxteis, como Oeko-Tex®, GOTS e EcoLabel, exigem processos e boas práticas mais ecológicas no setor.

O subsector da tinturaria aborda esta problemática com especial foco na redução do número de não-conformidades e às suas implicações ao nível dos consumos energéticos e de matéria-prima.

Ao longo dos anos vários estudos têm sido desenvolvidos no domínio da otimização do processo de tingimento de modo a encontrar condições favoráveis de processamento para os diversos sistemas corante-fibra. De igual forma, diversas técnicas têm sido exploradas para reduzir o consumo de água (Shaikh, 2009); possibilitar tingir a temperaturas mais baixas (Malik et al., 2003); aumentar a fixação dos corantes, reduzir o volume de efluentes (Ahmed et al., 2015) e diminuir o tempo do processo de tingimento (Mia et al., 2016).

Outras abordagens, como o uso de modelos estatísticos para encontrar as condições ideais de tingimento para determinados sistemas corante-fibra (Hossain et al., 2016) e o uso de redes neuronais artificiais têm sido propostos para detetar desvios às condições durante o processo (Subhopoto et al., 2019).

Dado que elaborar um processo de tingimento eficiente passa essencialmente pela seleção de corantes e produtos auxiliares apropriados, razão de banho e dos perfis pH e temperatura em função do tempo, estes estudos têm contribuído de forma significativa para diminuir os custos dos processos e o impacto ambiental. No entanto, pode considerar-se que as metodologias de controlo de processo atualmente utilizadas e que têm sido desenvolvidas, focam-se no controlo e ajuste das principais variáveis que mais influenciam o tingimento, sem que se relacione a concentração de corante esgotado com a cor do substrato num dado instante, sendo esta a verdadeira variável de saída do sistema.

Nos dias de hoje, existem equipamentos como o *Mathis Smart Liquor*, capazes de fazerem recolhas de soluções para se analisar o esgotamento em tempo-real. O grande impasse da comercialização e aplicação destes sistemas de monitorização está relacionado com os custos associados e a necessidade de redesenhar as máquinas de tingimento. A existência de maquinaria capaz de fazer o

controlo total de entrada e saída de água, da adição de corantes e produtos auxiliares, assim como a programação dos perfis pH e temperatura em função do tempo, faz com que o controlo do esgotamento acabe por não atrair o interesse das tinturarias, pois é expectável que o processo seja conduzido nas melhores condições (Shamey & Zhao, 2014). Por outro lado, continua a verificar-se baixa reprodutibilidade entre partidas. A integração dos modelos desenvolvidos no presente trabalho nestes sistemas de controlo seriam uma mais-valia para a indústria têxtil, pois permitem uma monitorização em tempo-real da cor do substrato, o que não acontece com as metodologias utilizadas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento de algoritmos para inferir a cor do substrato tingido a partir da concentração de corante esgotado, dividiu-se o trabalho de investigação em duas fases distintas.

Na primeira fase, no desenvolvimento de modelos de previsão de cor, estabeleceu-se uma relação entre a concentração de corante na fibra e o espectro K/S da amostra tingida após o processo de lavagem. Uma vez que apenas o corante esgotado e fixado contribui para a cor final do substrato, o ponto de partida consistiu em relacionar a concentração de corante na fibra após o processo de lavagem com a concentração de corante na fibra imediatamente após o processo de tingimento. Para tal, com recurso ao espectrofotómetro de absorção, contruíram-se as curvas de calibração dos corantes utilizados, as quais foram posteriormente utilizadas na determinação da concentração de corante no banho após o tingimento e da quantidade de corante removido no processo de lavagem, valores a partir dos quais se determinou indiretamente a concentração de corante na fibra nas duas etapas. Após a secagem das amostras tingidas e lavadas, com recurso ao espectrofotómetro de reflexão, obteve-se o respetivo espectro K/S estabelecendo-se uma relação entre este e a concentração de corante na fibra.

Na segunda fase, na aplicação e validação dos modelos de previsão de cor do substrato tingido, num primeiro passo seguiu-se o mesmo processo de tingimento e de lavagem anterior e avaliou-se a fiabilidade do modelo de previsão da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem em função do esgotamento, para novas concentrações de corante. Posteriormente, com base nos modelos desenvolvidos, calculou-se o espectro K/S comparando-o de seguida com o espectro K/S experimental. Uma vez determinado o espectro K/S, calculou-se o espectro de refletância, e, posteriormente, as coordenadas cromáticas da cor obtida. Por último, foi calculada a diferença de cor ΔE_{94} entre as coordenadas CIELab reais e as previstas pelo modelo.

Usando esta metodologia, realizou-se o estudo do comportamento dos modelos durante todo o processo de tingimento para cada um dos corantes, assim como o comportamento dos modelos quando aplicados em tricromias.

4.1 Materiais e equipamentos

Utilizaram-se os seguintes materiais e equipamentos no desenvolvimento do trabalho experimental:

- Tecido tafetá, 100% algodão branqueado, 125 g/m²;
- Corantes diretos Sirius Escarlata K-CF, Sirius Amarelo K-CF e Sirius Azul K-CFN;
- Cloreto de sódio (NaCl, 99,2% de pureza);
- Máquina laboratorial de tingimento Datacolor AHIBA IR™;
- *Foulard* vertical Werner Mathis AG VFM-34693;
- Espectrofotômetro de absorção Shimadzu UV-2101PC;
- Espectrofotômetro de reflexão Datacolor Spectraflash 600® Plus-CT;
- Placa de agitação magnética.

Os corantes foram fornecidos pela DyStar®, tendo os restantes materiais e equipamentos sido disponibilizados pelo Laboratório de Ultimização da Universidade do Minho.

4.2 Metodologia

Este trabalho teve uma componente experimental muito extensa, sendo cada passo importante para validar a metodologia proposta para inferir a cor do substrato tingido a partir da concentração de corante esgotado. Desta forma, são descritos os passos percorridos em cada uma das etapas, desde o desenvolvimento de modelos de previsão de cor até à sua aplicação e validação.

4.2.1 Desenvolvimento de modelos de previsão da cor do substrato tingido

Na figura 14 é apresentado um fluxograma dos passos percorridos para o desenvolvimento de modelos de previsão de cor dos substratos tingidos. Em seguida, cada passo é descrito em detalhe.

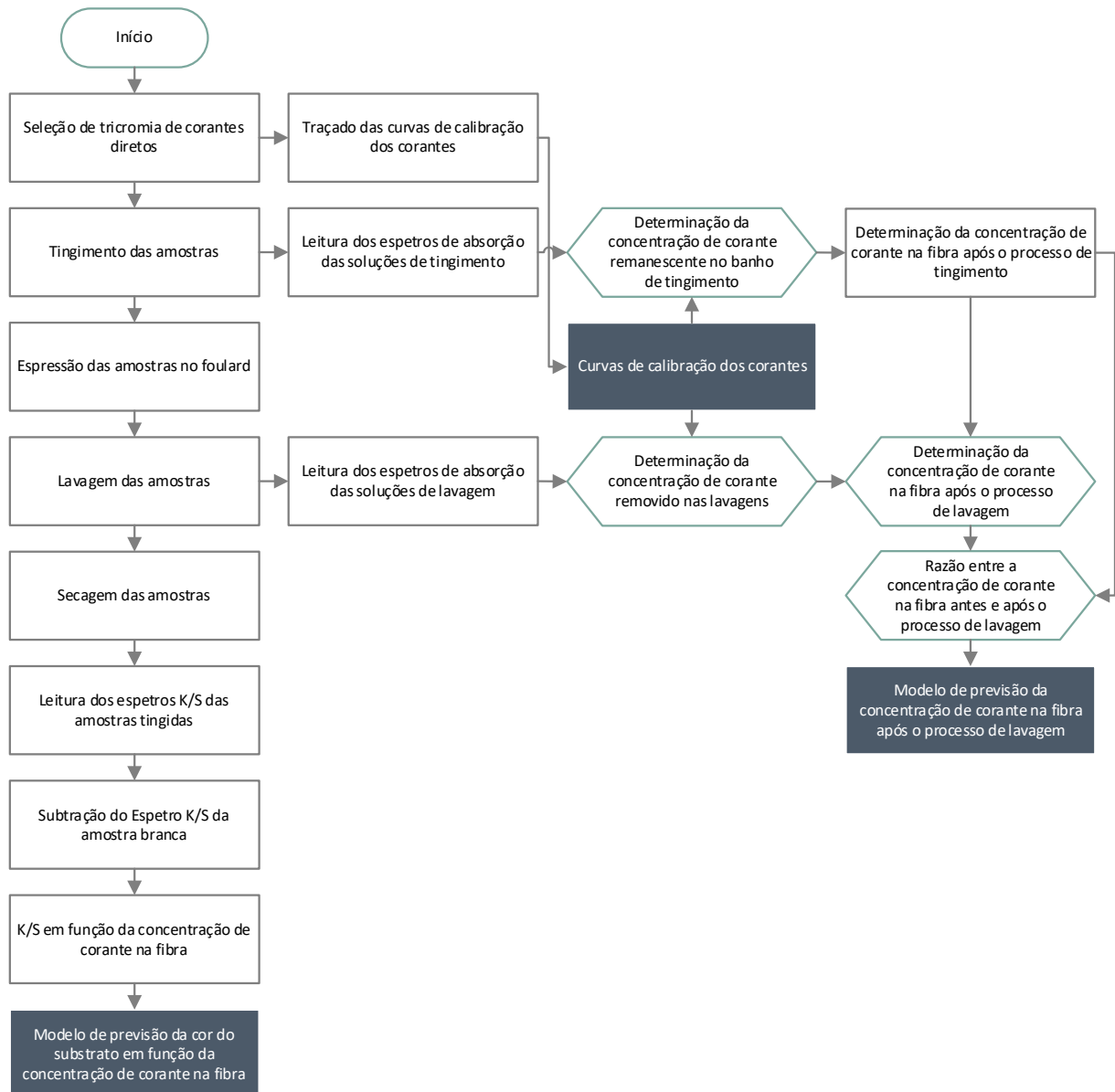


Figura 14 – Fluxograma das tarefas desenvolvidas na construção dos modelos de calibração necessários à determinação da cor do substrato tingido a partir da concentração de corante na fibra

SELEÇÃO DE TRICROMIA DE CORANTES DIRETOS

1. Selecionou-se uma tricromia de corantes diretos compatíveis: Sirius Escarlate K-CF, Sirius Amarelo K-CF e Sirius Azul K-CFN.

Todas as etapas descritas foram repetidas para cada um dos corantes da tricromia selecionada.

TRAÇADO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

1. Para o traçado das curvas de calibração, preparam-se soluções padrão com as concentrações 0,005 g/L, 0,010 g/L, 0,020 g/L, 0,025 g/L, 0,030 g/L, 0,040 g/L, 0,045 g/L e 0,050 g/L por diluição de uma solução-mãe com uma concentração de 0,5 g/L;
2. Para a solução mais concentrada, determinou-se o comprimento de onda de máxima absorção, tendo o mesmo sido utilizado na determinação das respectivas curvas de calibração.

PROCESSO DE TINGIMENTO PARA CONSTRUÇÃO DOS MODELOS DE PREVISÃO DA COR

1. Definiram-se 13 receitas de tingimento com a concentração de sal recomendada pelo fabricante, como apresentado na tabela 3;

Tabela 3 – Receitas de tingimento para a construção dos modelos de previsão da cor

Solução	C _{corante} (% spf.)	C _{sal} (g/L)
A _{tin.}	0,10	2,50
B _{tin.}	0,25	2,50
C _{tin.}	0,50	2,50
D _{tin.}	0,75	3,96
E _{tin.}	1,00	5,00
F _{tin.}	1,25	5,81
G _{tin.}	1,50	6,46
H _{tin.}	1,75	7,02
I _{tin.}	2,00	12,50
J _{tin.}	2,25	12,50
K _{tin.}	2,50	12,50
L _{tin.}	2,75	12,50
M _{tin.}	3,00	12,50

2. Prepararam-se soluções-mãe com uma concentração de 5 g/L de corante para as soluções de A_{tin.} a C_{tin.}, uma solução-mãe com uma concentração de 15 g/L de corante para obter as restantes soluções por diluição, D_{tin.} a M_{tin.}, e uma solução-mãe com uma concentração de 100 g/L de NaCl (cloreto de sódio);

3. Para evitar a paragem do processo de tingimento para a adição de NaCl, as soluções de tingimento foram preparadas contendo o sal desde o início do processo;
4. Para maior precisão dos modelos, cada solução foi preparada em triplicado e foram tingidas amostras de $9,00 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ de algodão branqueado numa razão de banho 1:10, com o perfil tempo/temperatura representado no gráfico 1;

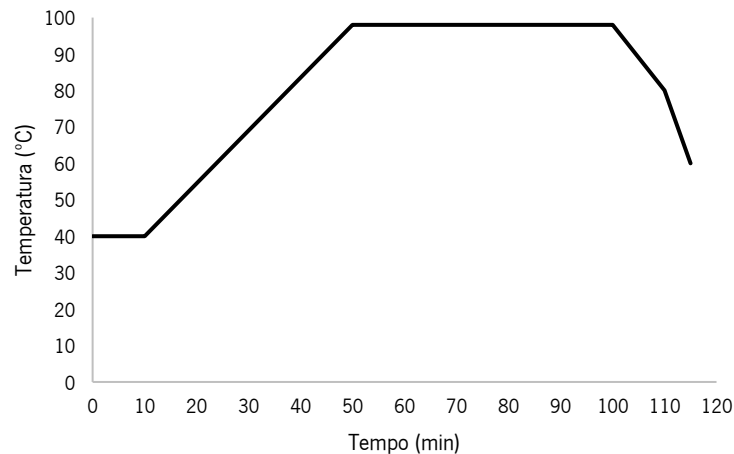


Gráfico 1 – Perfil tempo/temperatura do processo de tingimento

5. No final do processo, espremeram-se as amostras nos respetivos copos de tingimento e reservaram-se as soluções.

Todas as seguintes etapas foram repetidas para cada uma das amostras tingidas.

PROCESSO DE LAVAGEM

1. Passou-se a amostra 2 vezes pelo *foulard*, aplicando uma taxa de expressão de 100%, de forma a remover o máximo possível de solução de banho de tingimento;
2. Numa placa de agitação magnética, a amostra foi lavada num gobelé com 200 mL de água, durante 5 min, à temperatura ambiente;
3. Após esse tempo, espremeu-se bem a amostra e reservou-se a água de lavagem;
4. Novamente, numa placa de agitação magnética, a amostra foi lavada mais uma vez num gobelé com 200 mL de água, durante 5 min, à temperatura ambiente;
5. Após esse tempo, espremeu-se bem o substrato, reservou-se a água de lavagem e colocou-se a amostra a secar na vertical ao ar;
6. Juntaram-se as águas de lavagem e adicionou-se água até perfazer um volume total de 500 mL, reservando-se a solução.

LEITURA E CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE NAS SOLUÇÕES DE TINGIMENTO E LAVAGEM

1. No espectrofotômetro de absorção, traçaram-se os espectros de absorvância das soluções de tingimento e de lavagem;
2. Para cada conjunto de soluções de tingimento, que foi feito em triplicado, calculou-se a média das absorvâncias para o comprimento de onda de máxima absorção e determinou-se a concentração de corante com base nas curvas de calibração.

LEITURA DOS ESPETROS DE REFLETÂNCIA E K/S DAS AMOSTRAS TINGIDAS

1. Após a secagem dos substratos, traçaram-se os espectros de refletância e K/S das amostras tingidas no espectrofotômetro de reflexão;
2. Para cada conjunto de amostras, que foram obtidas em triplicado, determinou-se os espectros de refletância e espectros K/S médios dos substratos.

ANÁLISE DAS SOLUÇÕES DE TINGIMENTO PARA A CONSTRUÇÃO DOS MODELOS DE PREVISÃO DA COR DO SUBSTRATO TINGIDO

1. Sabendo a concentração de corante na solução de tingimento no início e no final do processo, determinou-se a massa de corante que não foi absorvida pela fibra. Conhecendo a concentração de corante na água de lavagem, determinou-se a massa de corante que foi removida no processo de lavagem;
2. Determinou-se o logaritmo da concentração de corante no substrato imediatamente após o tingimento e o logaritmo da concentração de corante no substrato após o processo de lavagem;
3. Determinou-se a equação de melhor ajuste do \log_{10} da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem em função do \log_{10} da concentração de corante na fibra imediatamente após o tingimento, para previsão posterior da concentração de corante removido no processo de lavagem em função do esgotamento;
4. Aos espectros K/S médios dos substratos, subtraiu-se para cada comprimento de onda o espectro K/S da amostra branca (sem tingimento);
5. Para a criação do modelo de previsão da cor do substrato tingido, para cada comprimento de onda, determinou-se a equação de melhor ajuste do \log_{10} dos espectros K/S médios obtidos no ponto anterior em função do \log_{10} da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem.

4.2.2 Aplicação e validação dos modelos de previsão da cor do substrato tingido

Na figura 15 é apresentado um fluxograma da metodologia adotada, desde a aplicação à validação dos modelos de previsão da cor do substrato tingido. Em seguida, cada passo é descrito em detalhe.

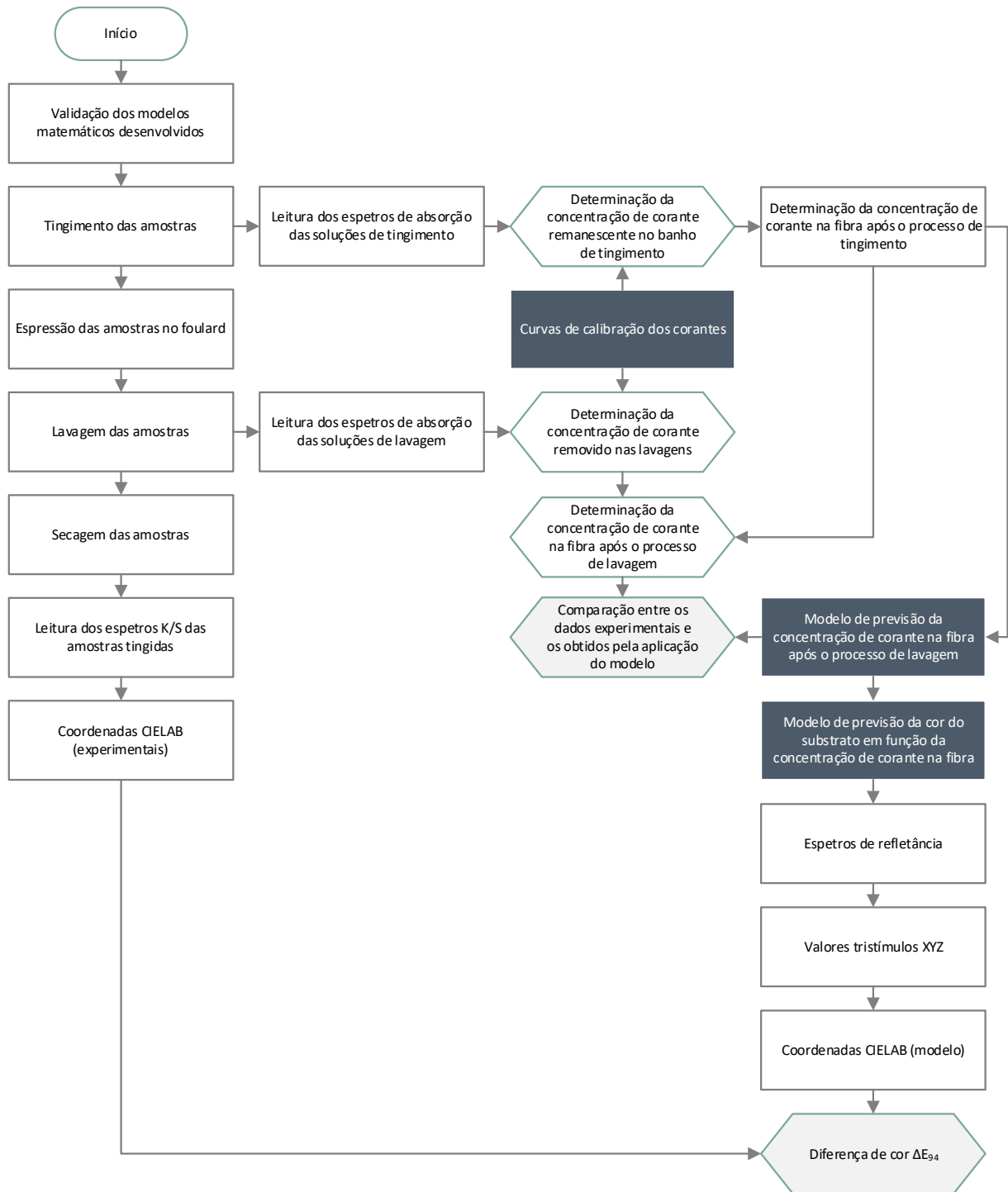


Figura 15 – Fluxograma das tarefas desenvolvidas para a validação dos modelos de calibração necessários à determinação da cor do substrato tingido a partir da concentração de corante na fibra

Todas as seguintes etapas foram repetidas para cada um dos corantes da tricromia selecionada.

PROCESSO DE TINGIMENTO PARA VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE PREVISÃO DA COR DO SUBSTRATO TINGIDO

1. Com base nas receitas definidas anteriormente, prepararam-se 7 concentrações intermédias, indicado na tabela 4, para validar o modelo de previsão da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem e, posteriormente, o cálculo das coordenadas CIELab;

Tabela 4 – Receitas de tingimento para a validação dos modelos

Solução	C _{corante} (% spf.)	C _{sal} (g/L)
A _{val.}	0,18	2,50
B _{val.}	0,63	3,33
C _{val.}	1,13	5,44
D _{val.}	1,63	6,76
E _{val.}	2,13	12,50
F _{val.}	2,63	12,50
G _{val.}	2,88	12,50

2. Utilizou-se uma solução-mãe com uma concentração de 5 g/L de corante para a solução A_{val.} e uma solução-mãe com uma concentração de 15 g/L de corante para obter as restantes soluções por diluição, B_{val.} a G_{val.}, e uma solução-mãe com uma concentração de 100 g/L de NaCl (cloreto de sódio);
3. O procedimento foi realizado de igual modo para a construção dos modelos, com exceção do caso em que apenas se tingiu uma amostra por concentração definida.

PROCESSO DE LAVAGEM PARA VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE PREVISÃO DA COR

1. O processo foi realizado de igual modo ao efetuado para a construção dos modelos, reservando-se as águas para comparação entre o valor da concentração de corante removido real e o obtido pelo modelo.

LEITURA E CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TINGIMENTO E LAVAGEM

1. No espectrofotómetro de absorção, traçaram-se os espectros de absorvância das soluções de tingimento e de lavagem;
2. Determinou-se a concentração de corante com base nas curvas de calibração.

LEITURA DOS ESPETROS DE REFLETÂNCIA E K/S DAS AMOSTRAS TINGIDAS

1. Após a secagem dos substratos, traçaram-se os espectros de refletância e K/S das amostras no espectrofotômetro de reflexão.

ANÁLISE DAS SOLUÇÕES DE TINGIMENTO E DE LAVAGEM PARA A VALIDAÇÃO DOS MODELOS

1. Sabendo a concentração de corante no início do processo, determinou-se a massa de corante que não foi absorvida pela fibra no final do processo de tingimento e a massa de corante que saiu no processo de lavagem, para comparação entre o valor real e o modelo;
2. Determinou-se o logaritmo da concentração de corante no substrato imediatamente após o tingimento e o logaritmo da concentração de corante no substrato após o processo de lavagem.

APLICAÇÃO DOS MODELOS DE PREVISÃO DA COR

1. Com base na equação de melhor ajuste do \log_{10} da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem em função do \log_{10} da concentração de corante na fibra imediatamente após o tingimento, obtida na fase da construção dos modelos, determinou-se o valor de \log_{10} da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem;
2. Avaliou-se a diferença entre os valores da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem e os previstos pelo modelo;
3. Com base nos modelos K/S de previsão de cor e no valor do \log_{10} da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem, calculou-se o espectro K/S, somando-se, posteriormente, o espectro K/S da amostra branca (sem tingimento);
4. Compararam-se os espectros com os espectros K/S obtidos pelo modelo;
5. Com base nos espectros K/S obtidos pelo modelo, calculou-se os espectros de refletância;
6. Compararam-se os espectros reais com os espectros de refletância obtidos pelo modelo;
7. Através dos espectros de refletância, calcularam-se os valores tristímulus e, posteriormente, as coordenadas CIELab;
8. Compararam-se as coordenadas CIELab com as obtidas pelo modelo e calculou-se a diferença de cor ΔE_{94} .

PROCESSO DE TINGIMENTO PARA VALIDAÇÃO DA APLICAÇÃO DOS MODELOS NA MONITORIZAÇÃO DA COR DO SUBSTRATO NO DECORRER DO PROCESSO DE TINGIMENTO

1. Para validar a fiabilidade dos modelos na monitorização da cor do substrato durante todo o processo do tingimento, prepararam-se 14 soluções de tingimento exatamente iguais, com uma concentração de 3 g/L de corante, tingindo-se com uma razão de banho 1:10, sendo o processo terminado para cada uma das soluções nos tempos indicados na tabela 5. A metodologia utilizada evitou a interrupção do processo de tingimento para retirada de amostras de solução e de substrato.

Tabela 5 – Tingimentos para validar a aplicação dos modelos no decorrer do processo de tingimento

Solução	Tempo (min)	C _{corante} (% spf.)	C _{sal} (g/L)
H _{val. t5}	5		
H _{val. t10}	10		
H _{val. t15}	15		
H _{val. t20}	20		
H _{val. t30}	30		
H _{val. t40}	40		
H _{val. t50}	50	3,00	12,50
H _{val. t60}	60		
H _{val. t70}	70		
H _{val. t80}	80		
H _{val. t90}	90		
H _{val. t100}	100		
H _{val. t110}	110		
H _{val. t115}	115		

2. Para preparar as soluções de tingimento, utilizou-se uma solução-mãe com uma concentração de 15 g/L de corante e outra com uma concentração de 100 g/L de NaCl (cloreto de sódio);
3. O procedimento realizado foi análogo ao utilizado na construção dos modelos, excetuando o facto de apenas se ter tingido uma amostra para cada uma das condições definidas, ao invés de três.

Todos os restantes procedimentos, desde o processo de lavagem até à aplicação dos modelos matemáticos, seguiu a mesma metodologia utilizada no processo de validação anterior.

VALIDAÇÃO DA APLICAÇÃO DOS MODELOS DE PREVISÃO DA COR DO SUBSTRATO TINGIDO NO TINGIMENTO COM TRICROMIAS

1. Para validar a fiabilidade dos modelos quando aplicados no tingimento com uma tricromia, prepararam-se 8 soluções de tingimento exatamente iguais, contendo cada uma delas 0,50 g/L de cada corante, dando o processo por terminado uma vez decorrido o tempo indicado na tabela 6;

Tabela 6 – Tingimentos em tricromia para validar a aplicação dos modelos no decorrer do processo de tingimento

Solução	Tempo (min)	C _{corante} (% spf.)	C _{sal} (g/L)
I _{val.} t50	50		
I _{val.} t60	60		
I _{val.} t70	70		
I _{val.} t80	80		
I _{val.} t90	90	1,50*	6,46
I _{val.} t100	100		
I _{val.} t110	110		
I _{val.} t115	115		

* 0,50 % spf. de Sirius Escarlata K-CF, Sirius Amarelo K-CF e Sirius Azul K-CFN

2. Para preparar as soluções de tingimento, utilizou-se uma solução-mãe com uma concentração de 5 g/L de cada corante para a preparação das soluções I_{val.} t e outra com uma concentração de 100 g/L de NaCl (cloreto de sódio);
3. O procedimento de tingimento foi conduzido de forma análoga à descrita na construção dos modelos, à exceção do facto de apenas se ter tingido uma amostra para cada um dos tempos pré-definidos, ao invés de três.

PROCESSO DE LAVAGEM PARA VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE PREVISÃO DA COR

1. As lavagens foram realizadas de forma análoga à utilizada na construção dos modelos, reservando-se as águas de lavagem para comparar a massa real de corante removido com a massa de corante removido prevista pela aplicação do modelo.

TRAÇADO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Para maior exatidão no cálculo das concentrações de cada um dos corantes nas soluções de tricromia, determinaram-se novas curvas de calibração para cada um dos corantes, na região entre os 360 e os 700 nm, com intervalo de 1 nm.

1. Para o traçado das curvas de calibração, prepararam-se soluções padrão com as concentrações de 0,005 g/L, 0,010 g/L, 0,020 g/L, 0,030 g/L, 0,040 g/L, 0,050 g/L e 0,060 g/L por diluição a partir de uma solução-mãe com uma concentração de 0,5 g/L;
2. Traçaram-se os espectros de absorção e determinaram-se modelos de regressão linear entre a absorvância a cada um dos comprimentos de onda avaliados e a concentração de corante em solução.

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE NAS SOLUÇÕES DE TINGIMENTO E LAVAGEM

1. No espectrofotômetro de absorção, traçaram-se os espectros de absorvância das soluções de tingimento e de lavagem;
2. Com base nos modelos de calibração desenvolvidos, determinou-se a concentração de cada um dos corantes nas soluções de tingimento, através do método clássico dos mínimos quadrados.

LEITURA DOS ESPETROS DE REFLETÂNCIA E K/S DAS AMOSTRAS TINGIDAS

1. Após a secagem dos substratos, traçaram-se os espectros de refletância e K/S das amostras no espectrofotômetro de reflexão.

ANÁLISE DAS SOLUÇÕES DE TINGIMENTO PARA A VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE PREVISÃO DA COR DO SUBSTRATO

1. Sabendo a concentração inicial e final de corante na solução de tingimento, determinou-se a massa de corante que não foi transferida para a fibra;
2. Conhecida a concentração de corante nas águas de lavagem, determinou-se a massa de corante que saiu no processo de lavagem, a qual foi posteriormente comparada com a massa de corante removida prevista pelo modelo;
3. Determinou-se o logaritmo da concentração de corante no substrato imediatamente após o tingimento e o logaritmo da concentração de corante no substrato após o processo de lavagem.

APLICAÇÃO DOS MODELOS NA PREVISÃO DA COR DO SUBSTRATO QUANDO TINGIDO COM UMA TRICROMIA

Os modelos matemáticos desenvolvidos foram inicialmente aplicados a cada um dos corantes isoladamente, para determinação dos espectros K/S a eles associados. Posteriormente, calculou-se o espectro K/S da mistura e, a partir desse ponto, o procedimento manteve-se igual.

1. Com base nos modelos matemáticos que relacionam o \log_{10} da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem com o \log_{10} da concentração de corante na fibra imediatamente após o tingimento, obtida na fase da construção dos modelos, determinou-se o valor do \log_{10} da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem para cada um dos corantes;
2. Comparou-se a concentração de corante na fibra após o processo de lavagem determinada experimentalmente com o valor previsto pelo modelo;
3. Com base nos modelos que relacionam o valor de K/S da amostra tingida e o valor do \log_{10} da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem de cada um dos corantes, calculou-se o espectro K/S associado a cada um dos corantes;
4. Fez-se a adição dos valores K/S associados a cada um dos corantes, a cada comprimento de onda analisado, de forma a obter o espectro K/S da mistura, somando-se, posteriormente, o espectro K/S da amostra branca (sem tingimento);
5. Compararam-se os espectros K/S obtidos experimentalmente com os espectros K/S obtidos pela aplicação do modelo desenvolvido;
6. Com base nos espectros K/S obtidos pelo modelo, calcularam-se os espectros de refletância das amostras tingidas;
7. Compararam-se os espectros de refletância obtidos experimentalmente com os espectros de refletância obtidos pela aplicação do modelo desenvolvido;
8. A partir dos espectros de refletância, calcularam-se os valores tristímulus (x,y,z) e, posteriormente, as coordenadas CIELab da cor do substrato tingido;
9. Compararam-se as coordenadas CIELab obtidas pelo modelo desenvolvido com as obtidas experimentalmente e calculou-se a diferença de cor ΔE_{94} .

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

No decorrer do presente estudo, desenvolveram-se modelos matemáticos e algoritmos capazes de inferir a cor do substrato tingido a partir da concentração de corante esgotado. Seguidamente, são expostos e discutidos os resultados obtidos e apresentadas as limitações identificadas no decorrer do estudo.

5.1 Desenvolvimento de modelos matemáticos para prever a concentração de corante nas fibras após as lavagens finais

Os modelos matemáticos desenvolvidos para inferir a cor do substrato tingido, pressupõem o conhecimento da concentração de corante esgotado num dado instante do processo e a quantidade de corante que será removida nas lavagens finais, uma vez que apenas o corante esgotado e fixado contribui para a cor final do substrato.

Embora atualmente não seja possível quantificar diretamente a concentração de corante no substrato, podemos calcular, por métodos indiretos, a massa de corante transferida do banho de tingimento para a fibra. Dado que, nem toda se encontra fixada, é necessário estabelecer uma relação entre a massa de corante transferida para a fibra durante o processo de tingimento e a massa de corante que efetivamente permanece no substrato após a realização das lavagens finais. Por essa razão, para cada um dos corantes analisados, foram também desenvolvidos modelos matemáticos que correlacionam entre si a concentração de corante nas fibras nestas duas etapas do processo.

5.1.1 Corante Sirius Escarlata K-CF

Como evidenciado no gráfico 2, para o conjunto de concentrações utilizadas com o corante Sirius Escarlata K-CF, a concentração de corante na fibra após o tingimento não tende para um valor limite, denotando a inexistência de saturação dos pontos de ligação disponíveis à medida que aumentamos a concentração de corante no banho, situação que corrobora com o trabalho apresentado por Shamey & Zhao (2014). Constata-se, no entanto, que não existe uma relação linear entre a concentração de corante aplicada no banho de tingimento e a concentração de corante absorvida pela fibra, o mesmo acontecendo em relação à massa de corante que é removida nas lavagens finais.

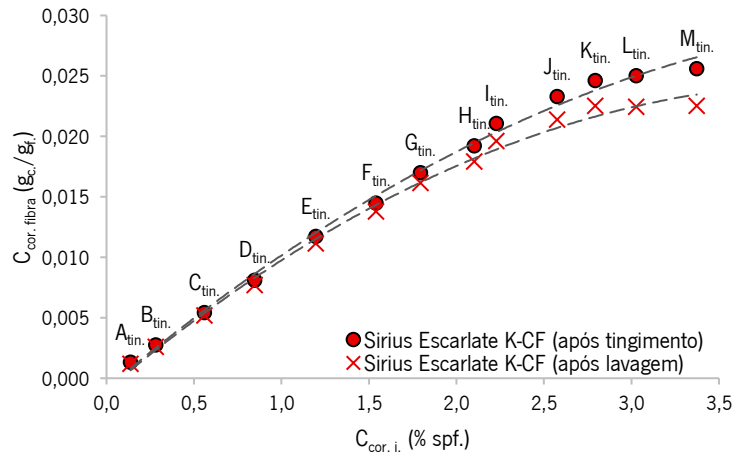


Gráfico 2 – Concentração de corante na fibra em função da concentração inicial de corante na solução de tingimento para o corante Sirius Escarlata K-CF

Com base nos resultados apresentados, definiu-se uma equação linear entre o logaritmo da concentração de corante na fibra após o processo de lavagens e o logaritmo da concentração de corante na fibra após o tingimento, apresentando-se os resultados obtidos no gráfico 3.

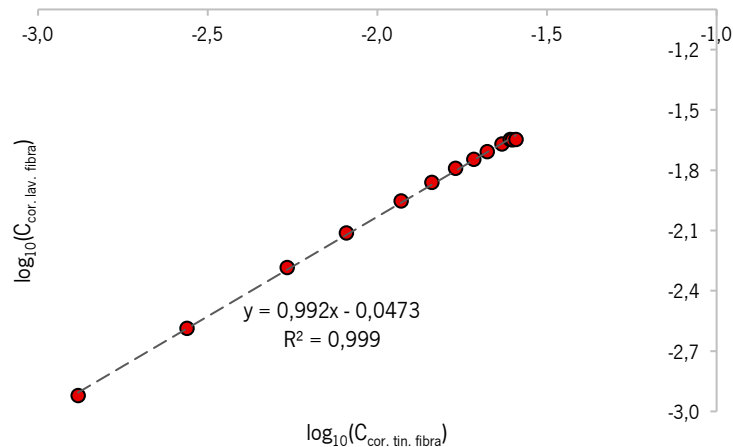


Gráfico 3 – Regressão linear entre o logaritmo da concentração de corante na fibra antes e após o processo de lavagem para o corante Sirius Escarlata K-CF

Dado o facto de o modelo matemático desenvolvido (equação 14) apresentar um elevado coeficiente de correlação ($R^2=0,999$), é possível concluir que o mesmo permite prever com rigor a concentração de corante Sirius Escarlata K-CF que será removida no processo de lavagem.

$$\log_{10}(C_{cor.lav.fibra}) = 0,992 \cdot \log_{10}(C_{cor.tin.fibra}) - 0,0473$$

Equação 14

5.1.2 Corante Sirius Amarelo K-CF

Para o conjunto de tingimentos realizados com o corante Sirius Amarelo K-CF, notou-se um comportamento ligeiramente diferente. Como se pode observar no gráfico 4, a relação entre a concentração de corante na fibra e a concentração inicial de corante na solução de tingimento manteve-se praticamente linear. No entanto, será de esperar que, para concentrações mais elevadas, se venha a verificar um comportamento semelhante ao registado no corante Sirius Escarlata K-CF, ou seja, ocorra uma inflexão da curva à medida que a concentração de corante aplicada aumenta.

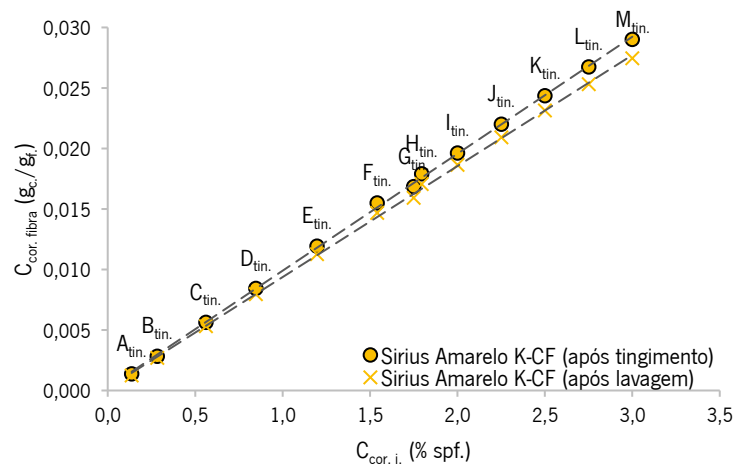


Gráfico 4 – Concentração de corante na fibra em função da concentração inicial de corante na solução de tingimento para o corante Sirius Amarelo K-CF

Também neste caso, optou-se por estabelecer uma relação direta entre o logaritmo da concentração de corante na fibra após o processo de lavagens finais e o logaritmo da concentração de corante na fibra após o tingimento, apresentando-se os resultados obtidos no gráfico 5.

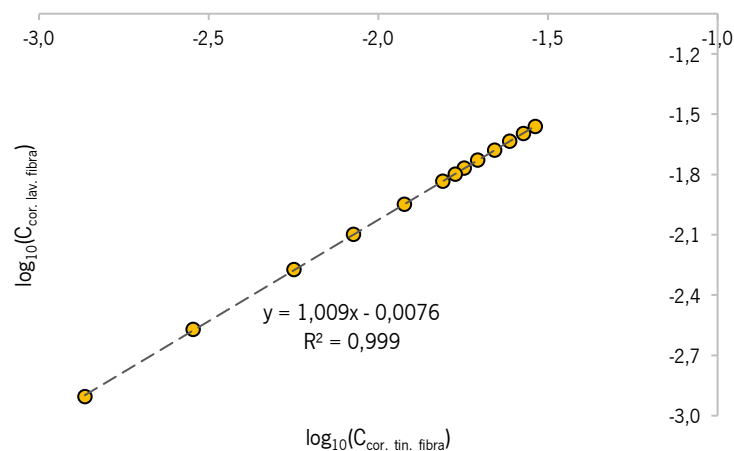


Gráfico 5 – Regressão linear entre o logaritmo da concentração de corante na fibra antes e após o processo de lavagem para o corante Sirius Amarelo K-CF

O elevado coeficiente de correlação também obtido neste caso ($R^2=0,999$), permite validar a eficácia do modelo desenvolvido (equação 15) na previsão da concentração de corante Sirius Amarelo K-CF que será removida no processo de lavagem.

$$\log_{10}(C_{cor. lav. fibra}) = 1,009 \cdot \log_{10}(C_{cor. tin. fibra}) - 0,0076 \quad \text{Equação 15}$$

5.1.3 Corante Sirius Azul K-CFN

Por último, para o conjunto de tingimentos realizados com o corante Sirius Azul K-CFN, verificou-se que o mesmo apresenta um comportamento muito semelhante ao do corante Sirius Escarlata K-CF, uma vez que também neste corante não se regista uma relação linear entre a concentração inicial de corante na solução de tingimento e a concentração de corante na fibra após a conclusão do processo.

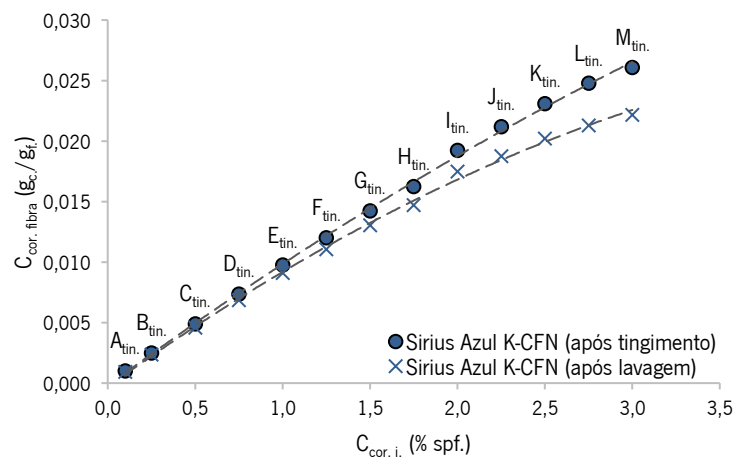


Gráfico 6 – Concentração de corante na fibra em função da concentração inicial de corante na solução de tingimento para o corante Sirius Azul K-CFN

Da mesma forma que nos casos anteriores, estabeleceu-se uma relação direta entre o logaritmo da concentração de corante na fibra após o processo de lavagens finais e o logaritmo da concentração de corante na fibra após o tingimento, tendo-se obtido os resultados apresentados no gráfico 7.

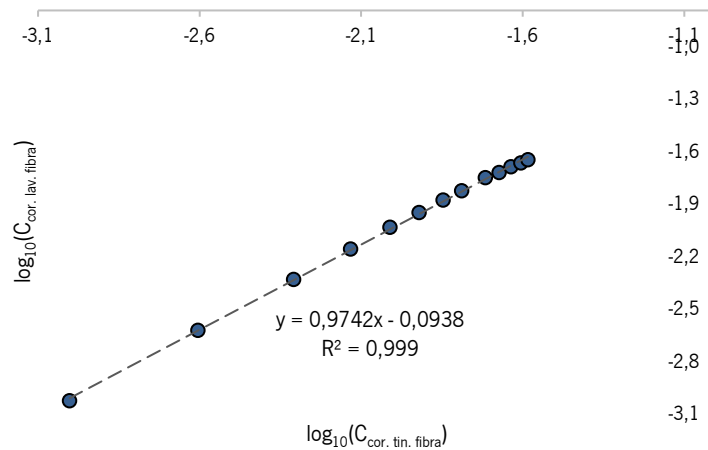


Gráfico 7 – Regressão linear entre o logaritmo da concentração de corante na fibra antes e após o processo de lavagem para o corante Sirius Azul K-CFN

Tal como aconteceu nos casos anteriores, o modelo matemático desenvolvido (equação 16) permite prever com rigor a concentração de corante Sirius Azul K-CFN que será removida no processo de lavagem, como é evidenciado pelo elevado coeficiente de correlação obtido ($R^2=0,999$).

$$\log_{10}(C_{cor. lav. fibra}) = 0,9742 \cdot \log_{10}(C_{cor. tin. fibra}) - 0,0938$$

Equação 16

5.2 Desenvolvimento de modelos matemáticos para prever o espectro K/S

Concluída a etapa do desenvolvimento de modelos matemáticos para prever a concentração de corante nas fibras, passou-se à etapa seguinte, que consistiu no desenvolvimentos de modelos matemáticos para prever o espectro K/S da amostra tingida com base na concentração de corante nas fibras, determinado pelos modelos matemáticos desenvolvidos no ponto anterior. Para tal, começou-se por se subtrair a cada espectro K/S, o espectro K/S da amostra branca (sem tingimento), determinando-se posteriormente, para cada comprimento de onda, a equação de melhor ajuste do $\log_{10}(K/S)$ em função do $\log_{10}(C_{cor. lav. fibra})$. Estas equações podem ser consultadas no anexo II.

Os gráficos 8, 9 e 10 ilustram a relação entre a concentração de corante na fibra após a lavagem e o respetivo espectro K/S, correspondendo a região do espectro onde os valores de K/S são mais elevados, ao intervalo de comprimentos de onda onde a reflexão do substrato é menor. Verifica-se também que, como seria expetável, o valor K/S aumenta com o aumento da concentração de corante na fibra.

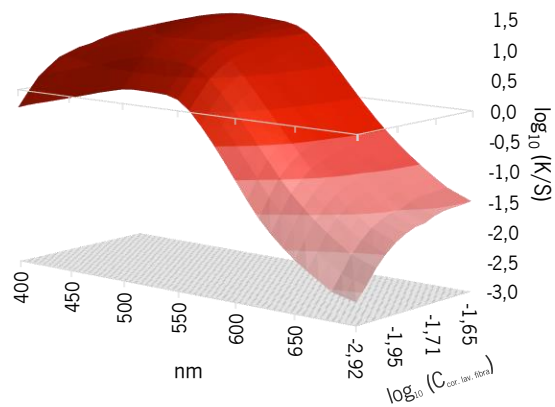


Gráfico 8 – Relação entre a concentração de corante na fibra após o processo de lavagem e o espectro K/S para o corante Sirius Escarlate K-CF

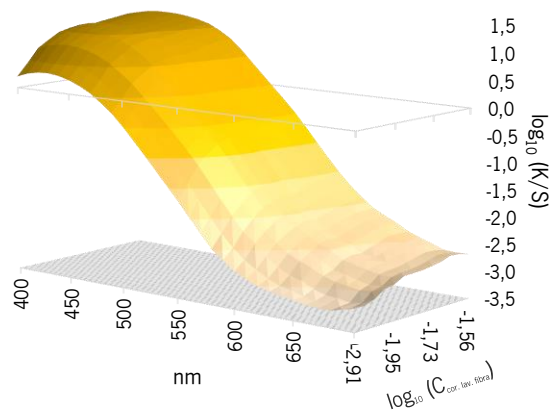


Gráfico 9 – Relação entre a concentração de corante na fibra após o processo de lavagem e o espectro K/S para o corante Sirius Amarelo K-CF

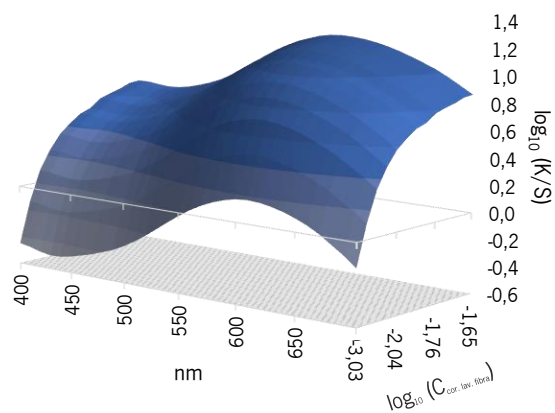


Gráfico 10 – Relação entre a concentração de corante na fibra após o processo de lavagem e o espectro K/S para o corante Sirius Azul K-CFN

5.3 Validação dos modelos matemáticos para previsão da concentração de corante na fibra após as lavagens finais

Para validar os modelos de previsão da concentração de corante na fibra após o processo de lavagens, prepararam-se soluções de tingimento com concentrações intermédias das utilizadas na construção dos modelos, realizando de seguida exatamente o mesmo processo de tingimento e de lavagens das amostras, comparando-se no final os valores obtidos experimentalmente com os valores previstos pela aplicação dos modelos.

5.3.1 Corante Sirius Escarlata K-CF

Analisando os dados para o novo conjunto de tingimentos com o corante Sirius Escarlata K-CF, representados no gráfico 11, podemos observar que alguns pontos desviam ligeiramente da tendência do conjunto de tingimentos realizados na fase anterior de desenvolvimento dos modelos matemáticos (representados a cinza).

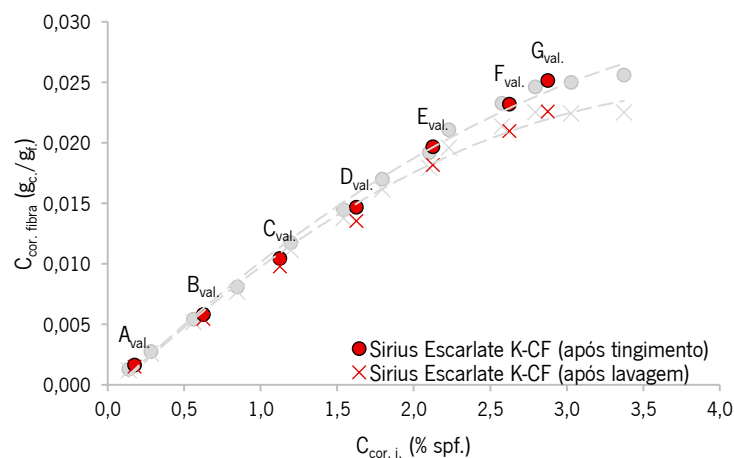


Gráfico 11 – Concentração de corante na fibra após o tingimento e após as lavagens em função da concentração inicial de corante na solução de tingimento para o corante Sirius Escarlata K-CF

Os desvios detetados podem ser explicados por falta de uniformidade do substrato, variação no teor de humidade das fibras e dos corantes, e erros associados às técnicas de medição utilizadas.

No gráfico 12 compararam-se, para o novo conjunto de tingimentos, a concentração de corante na fibra após o processo de lavagem obtida experimentalmente e os valores calculados pelo modelo matemático desenvolvido para este corante.

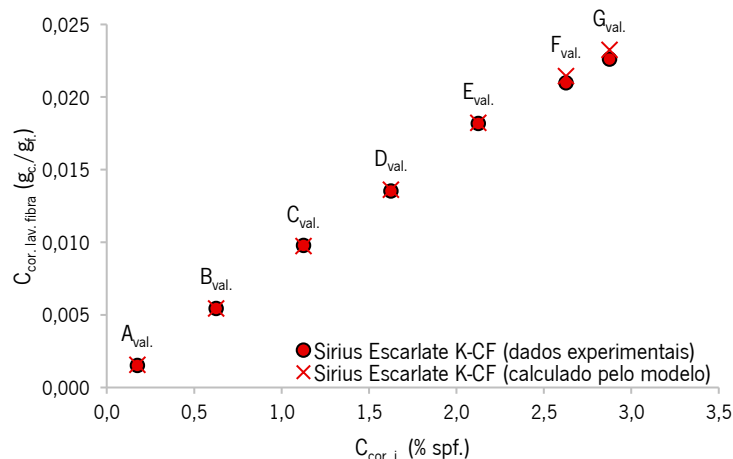


Gráfico 12 – Concentração de corante na fibra após as lavagens obtido experimentalmente e pelo modelo para o corante Sirius Escarlata K-CF

Na tabela 7 são apresentados os desvios percentuais entre os resultados obtidos pelo modelo de previsão da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem e os obtidos experimentalmente, calculados através da aplicação da equação 17.

$$V_{\%} = \frac{V_{modelo} - V_{experimental}}{V_{experimental}} \quad \text{Equação 17}$$

Tabela 7 – Variação percentual entre a concentração de corante na fibra prevista pelo modelo e determinada experimentalmente para o corante Sirius Escarlata K-CF

Solução	A_val.	B_val.	C_val.	D_val.	E_val.	F_val.	G_val.
$V_{\%}$	+ 2,8%	+ 0,0%	- 0,6%	+ 0,6%	+ 0,2%	+ 2,3%	+ 2,8%

Analisando os resultados apresentados, conclui-se que a diferença entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo são relativamente pequenas, verificando-se que apenas nos pontos A_val., F_val. e G_val., a variação registada é superior a 1%. Alguma da variação registada pode estar associada a eventuais alterações no processo de lavagens que não tenham favorecido a remoção do corante não fixado. Os resultados obtidos demonstram, no entanto, que é possível padronizar o processo de lavagem e quantificar indiretamente a concentração de corante removido nas lavagens, desde que se conheça a quantidade de corante esgotado.

5.3.2 Corante Sirius Amarelo K-CF

Para o novo conjunto de tingimentos com o corante Sirius Amarelo K-CF, cujos resultados se encontram representados no gráfico 13, verifica-se que a concentração de corante na fibra após o tingimento, segue a tendência do conjunto de tingimentos realizados na fase anterior de desenvolvimento de modelos matemáticos (representados a cinza).

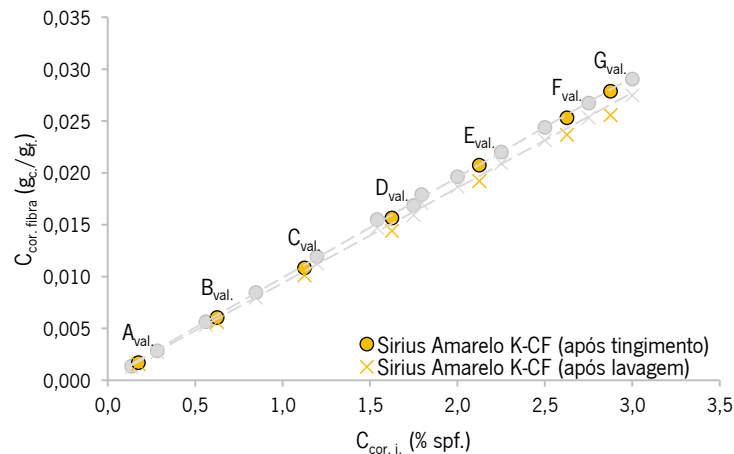


Gráfico 13 – Concentração de corante na fibra após o tingimento e após as lavagens em função da concentração inicial de corante na solução de tingimento para o corante Sirius Amarelo K-CF

Ainda assim, o modelo de previsão da concentração de corante na fibra após a lavagem apresentou resultados muito consistentes, como se pode observar no gráfico 14.

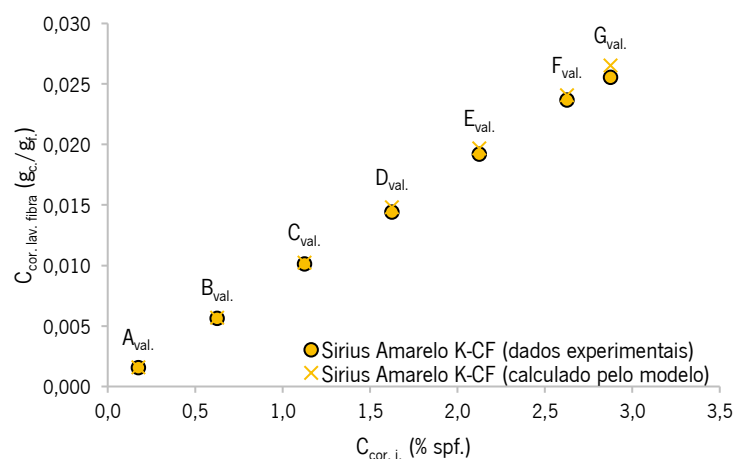


Gráfico 14 – Concentração de corante na fibra após as lavagens obtido experimentalmente e pelo modelo para o corante Sirius Amarelo K-CF

Na tabela 8 são apresentados os desvios percentuais entre os dados obtidos pelo modelo de previsão de concentração de corante na fibra após a lavagem e os resultados experimentais, calculados através da aplicação da equação 17.

Tabela 8 – Variação percentual entre a concentração de corante na fibra prevista pelo modelo e determinada experimentalmente para o corante Sirius Amarelo K-CF

Solução	A _{val.}	B _{val.}	C _{val.}	D _{val.}	E _{val.}	F _{val.}	G _{val.}
V _%	+ 1,6%	+ 1,0%	+ 1,1%	+ 2,9%	+ 2,4%	+ 1,7%	+ 3,8%

Podemos observar que, também neste caso, a diferença entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo são relativamente pequenas, o que permite concluir que o modelo se mostra eficaz na previsão da quantidade de corante removida no decorrer das lavagens finais.

5.3.3 Corante Sirius Azul K-CFN

Para o novo conjunto de tingimentos com o corante Sirius Azul K-CFN, cujos resultados se encontram representados no gráfico 15, a relação entre a concentração de corante na fibra após o tingimento e após as lavagens, e a concentração de corante na solução de tingimento, segue a linha de tendência do conjunto de tingimentos realizados na fase anterior de desenvolvimento dos modelos matemáticos (representados a cinza), registrando-se apenas um ligeiro desfasamento na concentração de corante na fibra após a lavagem nos pontos F_{val.} e G_{val.}

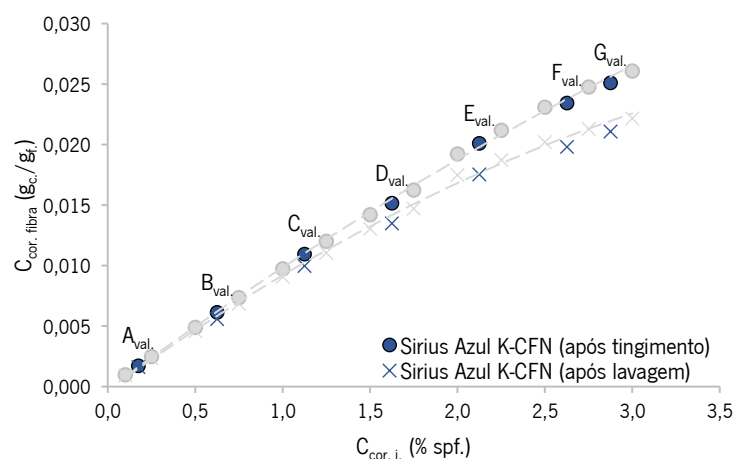


Gráfico 15 – Concentração de corante na fibra após o tingimento e após as lavagens em função da concentração inicial de corante na solução de tingimento para o corante Sirius Azul K-CFN

Apesar da existência destas variações, podemos observar no gráfico 16 que o modelo continua a apresentar resultados satisfatórios, à exceção de $F_{val.}$ e $G_{val.}$.

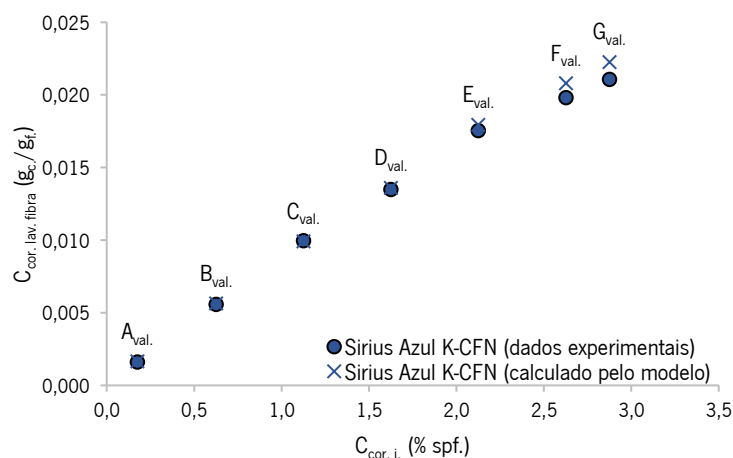


Gráfico 16 – Concentração de corante na fibra após as lavagens obtido experimentalmente e pelo modelo para o corante Sirius Azul K-CFN

Na tabela 9 são apresentados os desvios percentuais entre os dados obtidos pelo modelo de previsão da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem e os resultados experimentais, calculados através da aplicação da equação 17.

Tabela 9 – Variação percentual entre a concentração de corante na fibra prevista pelo modelo e determinada experimentalmente para o corante Sirius Azul K-CFN

Solução	A _{val.}	B _{val.}	C _{val.}	D _{val.}	E _{val.}	F _{val.}	G _{val.}
V _%	+ 2,2%	+ 0,8%	- 0,5%	+ 0,8%	+ 2,2%	+ 5,0%	+ 5,6%

Pela análise dos resultados, constata-se que os pontos $F_{val.}$ e $G_{val.}$ apresentam maior desvio em relação aos dados experimentais, indicando uma remoção de corante no processo de lavagem superior à prevista pelo modelo, possivelmente pelos mesmos motivos expostos no caso anterior.

5.4 Validação dos modelos matemáticos para previsão dos espectros K/S

O passo seguinte diz respeito à comparação dos perfis dos espectros K/S obtidos experimentalmente com os espectros obtidos pela aplicação dos modelos de previsão da cor.

5.4.1 Corante Sirius Escarlata K-CF

Para o conjunto de tingimentos realizados com o corante Sirius Escarlata K-CF, não se detetaram desvios batocrômicos ou hipsocrômicos. Os únicos desvios observados estão relacionados com a intensidade da cor, como é possível observar no gráfico 17.

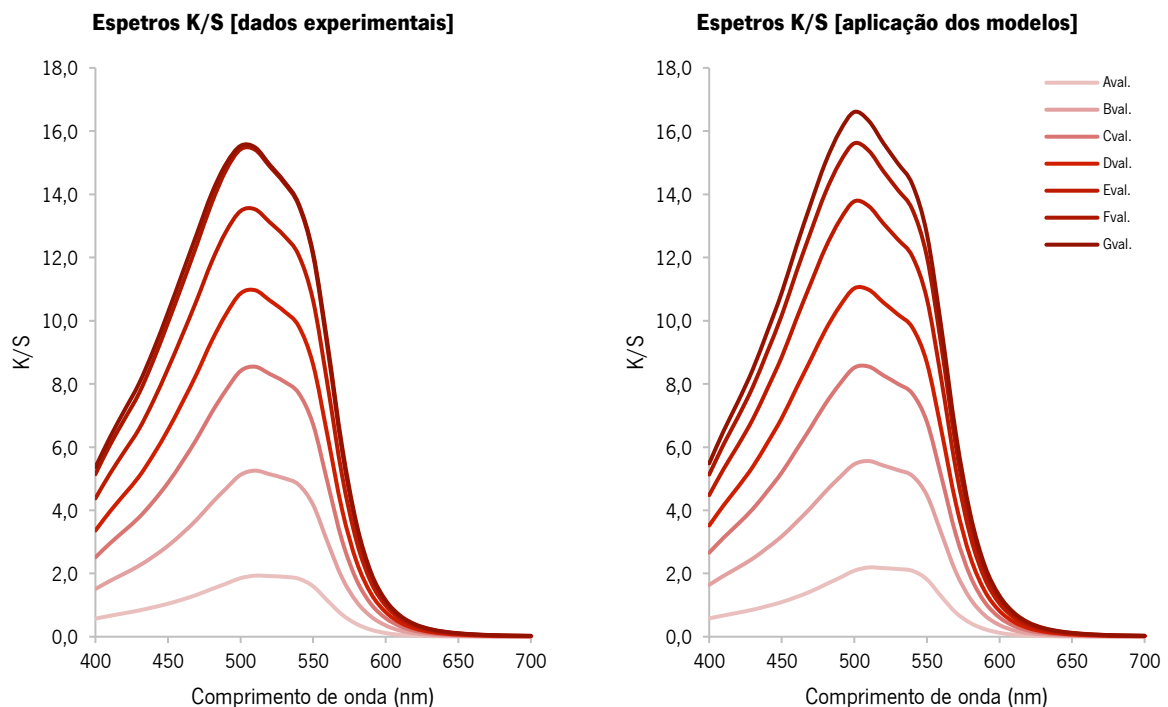


Gráfico 17 – Comparação entre os espectros K/S obtidos experimentalmente e pela aplicação dos modelos de previsão da cor para o corante Sirius Escarlata K-CF

Como seria de esperar, e uma vez que o modelo de previsão da concentração de corante na fibra após o processo de lavagem apresentava variações de 2,8%, 2,3% e 2,8% em relação aos dados experimentais para os tingimentos $A_{val.}$, $F_{val.}$ e $G_{val.}$, respetivamente, os espectros K/S previstos pelo modelo apresentam um desvio hipercrômico, especialmente acentuado no ponto $G_{val.}$. Experimentalmente, as amostras $F_{val.}$ e $G_{val.}$ apresentaram os respetivos espectros K/S quase sobrepostos, o que indica que, apesar da concentração de corante na fibra $G_{val.}$ ser maior, a variação da intensidade colorística é muito reduzida.

Posteriormente, com base nos espectros K/S, calcularam-se os respectivos espectros de refletância e, seguidamente, as coordenadas cromáticas, apresentadas no anexo VI. Por fim, determinou-se a diferença de cor entre os dados experimentais e os obtidos pela aplicação dos modelos matemáticos desenvolvidos, os quais se encontram representados na tabela 10.

Tabela 10 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Escarlata K-CF

Amostra	A _{val.}	B _{val.}	C _{val.}	D _{val.}	E _{val.}	F _{val.}	G _{val.}
ΔE_{94}	0,96	0,69	0,52	0,43	0,33	0,40	0,53

Como se pode constatar pela análise dos resultados apresentados na tabela 10, todas as amostras apresentam um ΔE_{94} inferior a 1, o que correspondem a diferenças de cor imperceptíveis para o olho humano. Uma vez que a diferença de cor (ΔE_{94}) não está baseada num sistema linear, a diferença de cor para a amostra G_{val.} é baixa, apesar da existência de diferenças aparentemente significativas entre o espectro K/S obtido experimentalmente e o obtido pelo modelo de previsão de cor.

5.4.2 Corante Sirius Amarelo K-CF

No caso do conjunto de tingimentos realizados com o corante Sirius Amarelo K-CF, verificaram-se também desvios hipercrômicos nos espectros K/S obtidos pela aplicação dos modelos matemáticos desenvolvidos, quando comparados com os resultados experimentais, registados no gráfico 18.

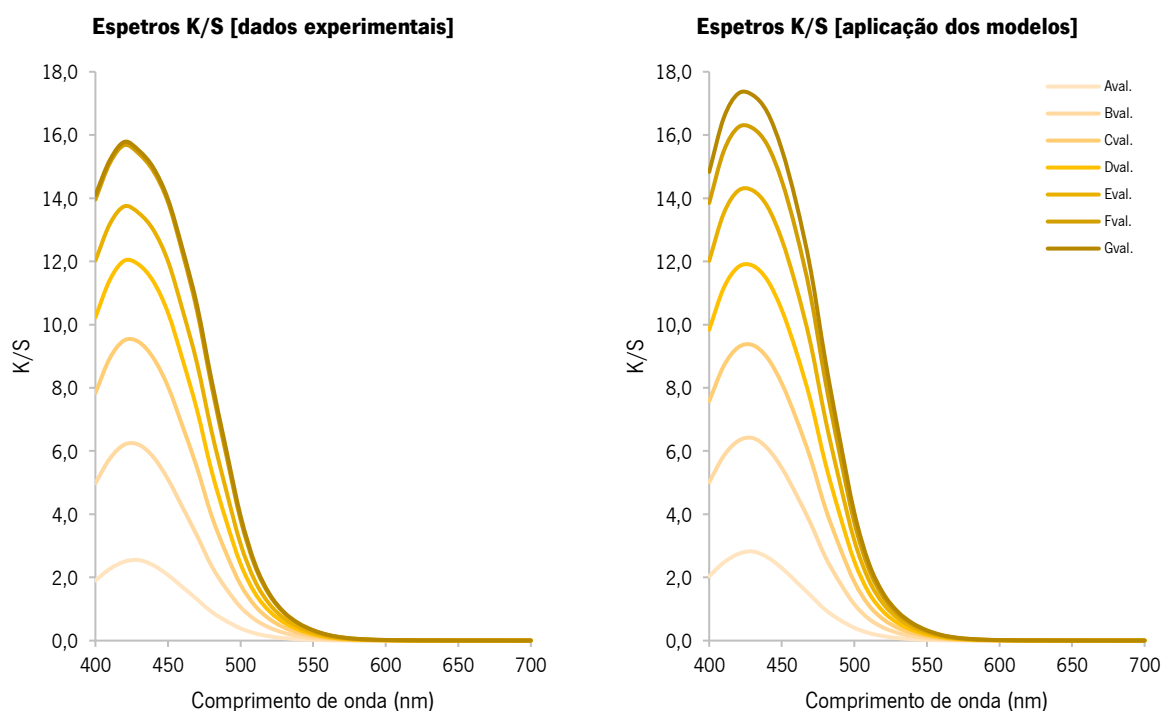


Gráfico 18 – Comparação entre os espectros K/S obtidos experimentalmente e pela aplicação dos modelos de previsão da cor para o corante Sirius Amarelo K-CF

Tal como aconteceu no caso do corante Sirius Escarlate K-CF, também as amostras $F_{val.}$ e $G_{val.}$ apresentam os respetivos espectros K/S quase sobrepostos, o que indica que, apesar da concentração de corante na fibra $G_{val.}$ ser maior, a variação da intensidade colorística é quase nula.

Posteriormente, a partir dos espectros K/S, calcularam-se os respetivos espectros de refletância e, seguidamente, as coordenadas cromáticas das cores das amostras. Na tabela 11 são apresentadas as diferenças de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão da cor.

Tabela 11 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Amarelo K-CF

Amostra	$A_{val.}$	$B_{val.}$	$C_{val.}$	$D_{val.}$	$E_{val.}$	$F_{val.}$	$G_{val.}$
ΔE_{94}	0,48	0,35	0,21	0,24	0,27	0,53	0,44

Pela análise dos resultados apresentados conclui-se que, com exceção da amostra $F_{val.}$ que apresenta um ΔE_{94} igual a 0,53, todas as restantes amostras apresentam valores ΔE_{94} inferiores a 0,50, configurando resultados excelentes tendo em vista a utilização dos modelos desenvolvidos no controlo da evolução da cor do substrato durante o tingimento.

5.4.3 Corante Sirius Azul K-CFN

Comparando os espectros de K/S resultantes da aplicação do modelo e os experimentais, representados no gráfico 19, para o conjunto de tingimentos com o corante Sirius Azul K-CFN, observaram-se igualmente alguns desvios hipercrómicos e também um desvio hipocrómico na amostra $D_{val.}$.

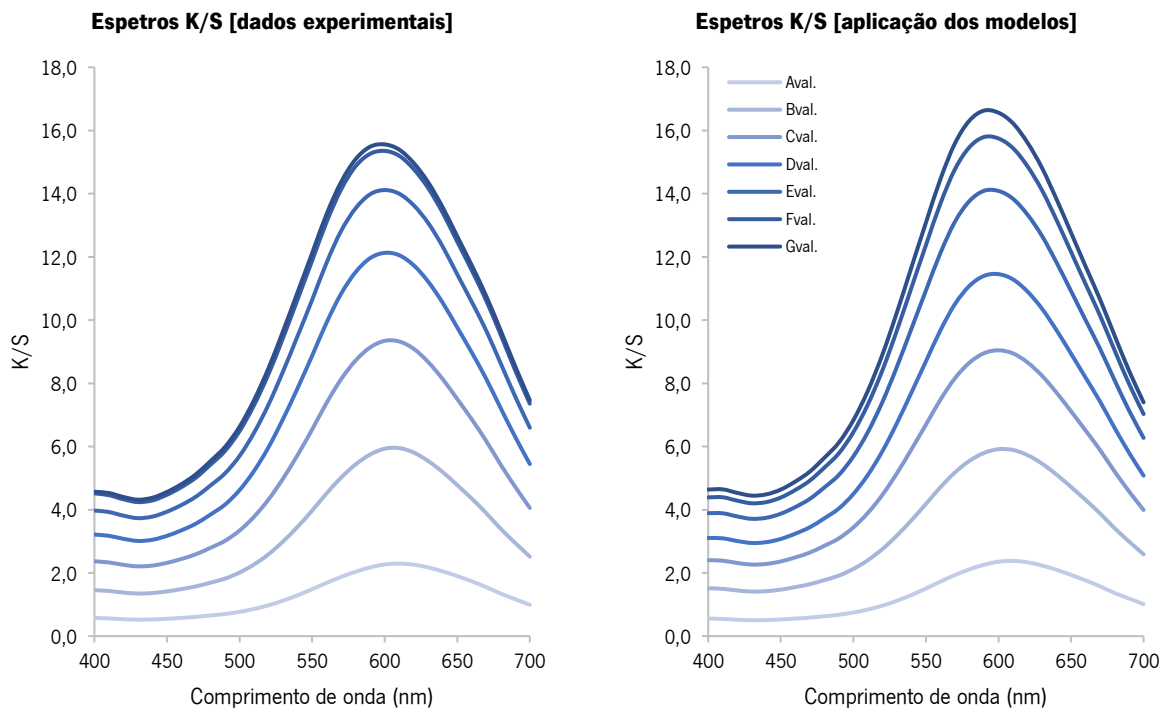


Gráfico 19 – Comparação entre os espectros K/S obtidos experimentalmente e pela aplicação dos modelos de previsão da cor para o corante Sirius Azul K-CFN

Tal como referido no ponto 5.3.3, os modelos de previsão da concentração de corante na fibra após a lavagem apresentaram para os pontos $F_{val.}$ e $G_{val.}$ um desvio de 5,0% e 5,6%, respetivamente, quando comparados com os dados experimentais. Esta previsão de uma concentração de corante na fibra superior à real estará na origem dos desvios hipercrómicos entre os resultados fornecidos pelo modelo e os respetivos espectros obtidos experimentalmente. No entanto, apesar de aparentemente

significativos, estes desvios não se traduzem em diferenças de cor consideráveis, como se comprova pelos resultados apresentados na tabela 12.

Tabela 12 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Azul K-CFN

Amostra	A _{val.}	B _{val.}	C _{val.}	D _{val.}	E _{val.}	F _{val.}	G _{val.}
ΔE_{94}	0,51	0,80	0,68	0,43	0,47	0,52	0,53

A integração de mais pontos nos modelos de previsão da concentração de corante na fibra após a lavagem poderão contribuir para uma maior precisão do modelo matemático, e, conseqüentemente, reduzir as diferenças de cor entre as coordenadas cromáticas reais das amostras tingidas e determinadas através da aplicação dos modelos.

5.5 Validação da aplicação dos modelos no decorrer do processo de tingimento

Numa segunda fase do estudo, avaliou-se a aplicação dos modelos de previsão de cor durante todo o processo de tingimento.

5.5.1 Corante Sirius Escarlata K-CF

Quando aplicado ao longo do processo de tingimento, o modelo de previsão da concentração de corante Sirius Escarlata K-CF na fibra após o processo de lavagem apenas apresentou resultados semelhantes aos experimentais a partir dos 60 minutos de tingimento, tal como se constata nos resultados apresentados no gráfico 20.

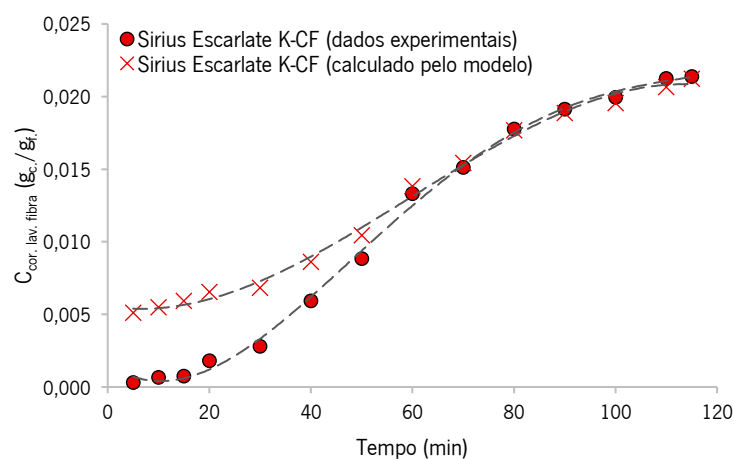


Gráfico 20 – Concentração de corante na fibra após o processo de lavagem obtido experimentalmente e pela aplicação do modelo para o corante Sirius Escarlata K-CF

A maior discrepância entre os valores fornecidos pelo modelo e os dados experimentais é registada nos momentos iniciais do processo, sendo já expectáveis, uma vez que grande parte do corante esgotado na fase inicial do tingimento ainda não se encontrava fixado na fibra, sendo, por isso, posteriormente removido no decorrer das lavagens finais.

Esta diferença pode ser explicada pelo facto de o modelo desenvolvido prever a concentração de corante na fibra após o processo de lavagem com base na concentração de corante esgotado, não levando em conta o grau de fixação, razão pela qual os valores fornecidos pelo modelo acabam por ser sobrestimados. No decorrer do processo, os resultados previstos e experimentais acabam por convergir com os resultados do modelo a mostrarem-se mais aderentes à realidade na fase final do processo.

No que se refere às diferenças de cor, verifica-se que, tal como seria de esperar, a diferença entre a cor estimada e a cor real da amostra é bastante superior nos primeiros 60 minutos de tingimento, reduzindo drasticamente a partir desse instante, tal como demonstram os resultados apresentados na tabela 13.

Tabela 13 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Escarlate K-CF

Amostra	H _{val. t5}	H _{val. t10}	H _{val. t15}	H _{val. t20}	H _{val. t30}	H _{val. t40}	H _{val. t50}	H _{val. t60}	H _{val. t70}	H _{val. t80}	H _{val. t90}	H _{val. t100}	H _{val. t110}	H _{val. t115}
ΔE_{94}	1,69	1,71	1,48	1,41	1,05	0,77	0,99	0,70	0,17	0,07	0,18	0,23	0,24	0,09

5.5.2 Corante Sirius Amarelo K-CF

Os resultados para o caso do tingimento com o corante Sirius Amarelo K-CF são semelhantes aos verificados para o corante Sirius Escarlate K-CF, com o modelo de previsão da concentração de corante na fibra após lavagem a fornecer resultados satisfatórios a partir dos 50 minutos de tingimento, como demonstram os resultados apresentados no gráfico 21.

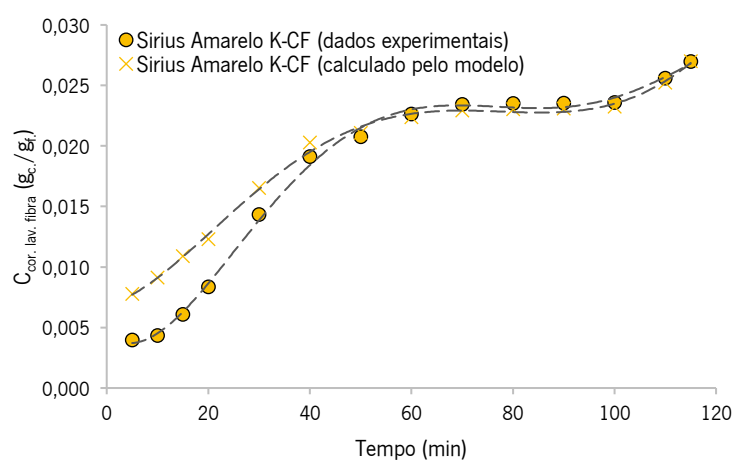


Gráfico 21 – Concentração de corante na fibra após o processo de lavagem obtido experimentalmente e pela aplicação do modelo para o corante Sirius Amarelo K-CF

Verificou-se neste caso que, após atingir um aparente estado de equilíbrio a partir dos 60 minutos de tingimento, com a concentração de corante esgotado a manter-se praticamente constante ao longo do processo, ocorreu um novo incremento no esgotamento do corante a partir dos 100 minutos, estando esse facto associado à descida da temperatura do banho de 98°C para 60°C. Este comportamento pode justificar-se pelo facto de a diminuição da temperatura aumentar a afinidade do corante para a fibra (Clark, 2011).

Em relação às diferenças registadas entre a cor prevista pelo modelo e a cor real, o comportamento verificado foi semelhante ao do corante Sirius Escarlata K-CF, com o valor de ΔE_{94} a diminuir à medida que se desenvolve o processo de tingimento.

Tabela 14 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Amarelo K-CF

Amostra	H _{val. t5}	H _{val. t10}	H _{val. t15}	H _{val. t20}	H _{val. t30}	H _{val. t40}	H _{val. t50}	H _{val. t60}	H _{val. t70}	H _{val. t80}	H _{val. t90}	H _{val. t100}	H _{val. t110}	H _{val. t115}
ΔE_{94}	1,06	0,95	0,73	0,69	0,42	0,34	0,65	0,54	0,53	0,51	0,55	0,53	0,60	0,38

5.5.3 Corante Sirius Azul K-CFN

Analisando os resultados do tingimento com o corante Sirius Azul K-CFN, apresentados no gráfico 22, verifica-se que o comportamento do modelo de previsão da concentração de corante na fibra após lavagem se assemelha ao dos casos anteriores.

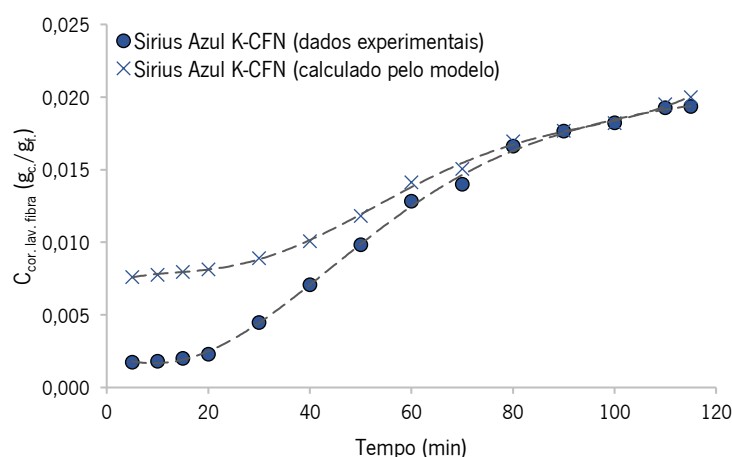


Gráfico 22 – Concentração de corante na fibra após o processo de lavagem obtido experimentalmente e pela aplicação do modelo para o corante Sirius Azul K-CFN

Também neste caso, as duas linhas de tendência referentes aos resultados experimentais e previstos convergem com a evolução do processo, apresentando resultados similares a partir dos 60 minutos de tingimento. Em relação às diferenças de cor reportadas na tabela 15, o modelo apresenta adesão aos resultados obtidos experimentalmente a partir dos 50 minutos, com valores de ΔE_{94} inferiores a 1 nesta fase do processo de tingimento.

Tabela 15 – Diferença de cor (ΔE_{94}) entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor para o corante Sirius Azul K-CFN

Amostra	H _{val. t5}	H _{val. t10}	H _{val. t15}	H _{val. t20}	H _{val. t30}	H _{val. t40}	H _{val. t50}	H _{val. t60}	H _{val. t70}	H _{val. t80}	H _{val. t90}	H _{val. t100}	H _{val. t110}	H _{val. t115}
ΔE_{94}	2,35	2,16	1,89	1,87	1,21	1,05	0,64	0,35	0,37	0,13	0,44	0,80	0,53	0,48

5.6 Validação da aplicação dos modelos no tingimento com uma tricromia de corantes

O último passo do trabalho consistiu na aplicação dos modelos para prever os resultados do tingimento realizado com uma mistura dos três corantes estudados. Nas etapas anteriores, uma vez que existia apenas uma espécie corante em solução, calculou-se a concentração de corante na solução através das curvas de calibração para o comprimento de onda de máxima absorção. Porém, para esta etapa, em que tínhamos três espécies absorventes em solução, utilizou-se o método clássico dos mínimos quadrados.

Como se pode constatar pela análise do gráfico 23, os corantes utilizados apresentam picos de máxima absorção em regiões distintas, mas a sobreposição de espectros entre os 360 e os 580 nm podem dificultar o cálculo das concentrações de cada um dos corante em solução.

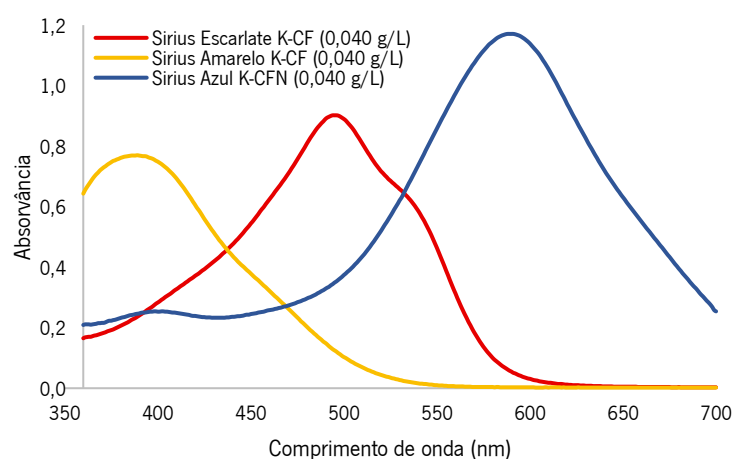


Gráfico 23 – Espectros de absorção dos corantes Sirius Escarlate K-CF, Sirius Amarelo K-CF e Sirius Azul K-CFN a 0,040 g/L

Neste último estudo, os modelos foram apenas aplicados a partir dos 50 minutos de tingimento, pelas razões anteriormente mencionadas, tendo-se obtido os resultados apresentados no gráfico 24.

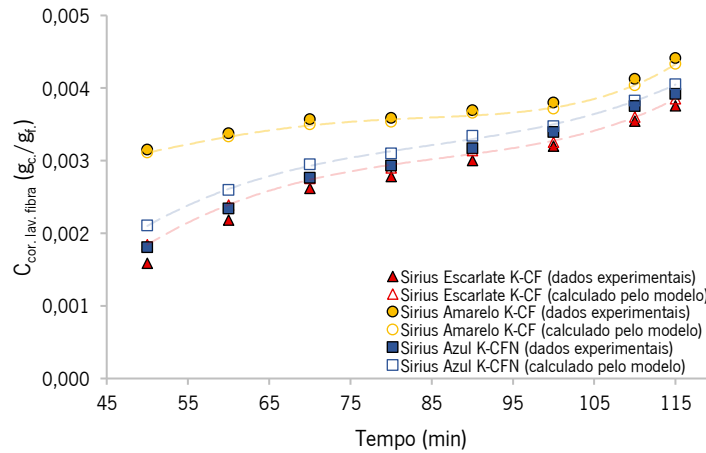


Gráfico 24 – Concentração de corante na fibra após o processo de lavagem obtido experimentalmente e pela aplicação do modelo para a tricromia composta pelos corantes Sirius Escarlata K-CF, Sirius Amarelo K-CF e Sirius Azul K-CFN

No caso do corante Sirius Amarelo K-CF, o modelo previu rendimentos ligeiramente inferiores aos experimentais. Em contrapartida, para o corante Sirius Escarlata K-CF e Sirius Azul K-CFN, os rendimentos previstos são ligeiramente superiores aos obtidos experimentalmente. No gráfico 25, apresentam-se os perfis K/S previstos e determinados experimentalmente das amostras tingidas com a tricromia de corantes em estudo.

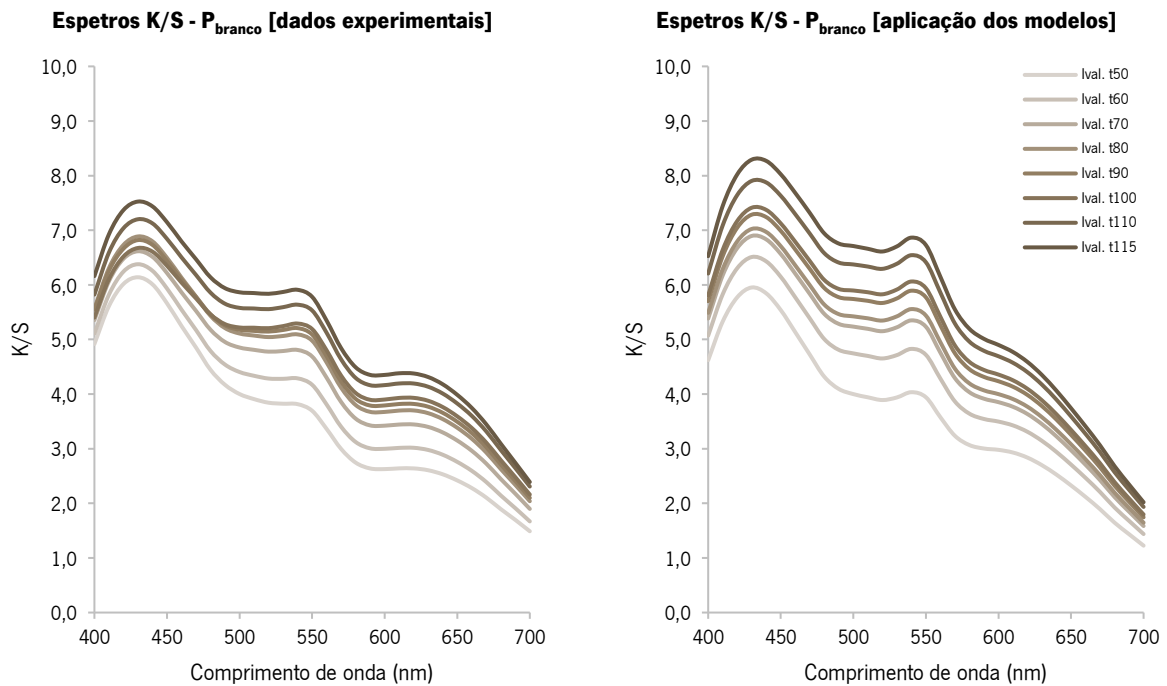


Gráfico 25 – Comparação entre os espectros K/S obtidos experimentalmente e pela aplicação dos modelos de previsão da cor para a tricromia composta pelos corantes Sirius Escarlata K-CF, Sirius Amarelo K-CF e Sirius Azul K-CFN

Analisando os resultados obtidos é possível constatar que os espectros K/S previstos apresentam, de uma forma geral, maior intensidade que os obtidos experimentalmente, existindo também algumas variações de perfil. Assim, se analisarmos em detalhe os espectros correspondentes à amostra decorridos 70 minutos de tingimento (gráfico 26), verifica-se que para além dos desvios relacionados com a intensidade de cor, existe também um desvio de tonalidade, com o espectro K/S previsto pelo modelo a cruzar o espectro obtido experimentalmente na região dos 600 a 650 nm.

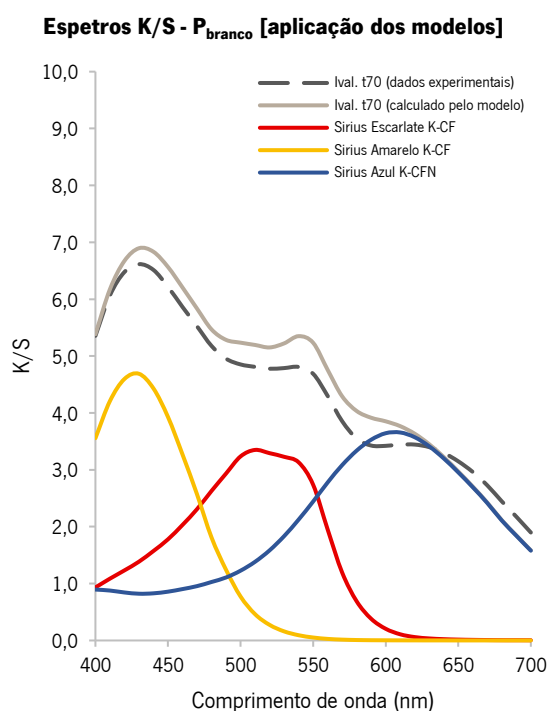


Gráfico 26 – Comparação entre os espectros K/S obtidos experimentalmente e pela aplicação dos modelos de previsão da cor para a tricromia composta pelos corantes Sirius Escarlate K-CF, Sirius Amarelo K-CF e Sirius Azul K-CFN, no instante t_{val} .

Na tabela 16 apresentam-se as diferenças entre as coordenadas cromáticas obtidas experimentalmente e as coordenadas obtidas pelo modelo de previsão de cor, bem como a diferença de cor (ΔE_{94}) entre a cor real e a prevista pelo modelo, para cada um dos instantes de tempo analisados.

Tabela 16 – ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE_{94} entre os dados experimentais e obtidos pela aplicação dos modelos de previsão de cor

	$t_{val. 150}$	$t_{val. 160}$	$t_{val. 170}$	$t_{val. 180}$	$t_{val. 190}$	$t_{val. 1100}$	$t_{val. 1110}$	$t_{val. 1115}$
ΔL^*	-0,81	-1,55	-1,29	-0,93	-1,42	-1,54	-1,67	-1,69
Δa^*	-0,44	0,34	0,68	0,97	1,13	1,24	1,41	1,41
Δb^*	-2,06	-1,88	-1,03	-0,91	-0,61	-0,07	-0,41	-0,33
ΔE_{94}	1,39	1,60	1,22	1,26	1,36	1,33	1,56	1,54

Como se constata pelo resultados apresentados, os valores de ΔE_{94} são todos inferiores a 2, que correspondem a diferenças de cor perceptíveis apenas por observação próxima. Tal como seria de esperar, em função dos resultados apresentados no gráfico 24, o modelo apresentou ao longo do processo coordenadas de cor mais escuras, mais vermelhas e progressivamente menos azuis em comparação com as coordenadas obtidas experimentalmente.

6. SOFTWARE DE PREVISÃO DE COR

A última etapa do trabalho consistiu em desenvolver em ambiente LabVIEW uma ferramenta de software capaz de determinar a cor e respectivas coordenadas cromáticas do substrato tingido, a partir do conhecimento das condições em que decorre o tingimento e do esgotamento obtido para cada corante. O utilizador precisa apenas de introduzir a razão de banho, a massa do substrato e a concentração inicial de corante no banho de tingimento. Com a evolução do processo, deve atualizar o esgotamento de cada corante e o programa calcula a concentração de corante na fibra nesse dado instante, assim como prevê a concentração de corante na fibra após a lavagem. Ao mesmo tempo, mostra o espectro K/S e o espectro de refletância resultante dessas condições. O utilizador ainda poderá introduzir as coordenadas CIELab do padrão que se pretende produzir, de forma a que o sistema possa calcular a diferença de cor ΔE_{94} em relação à cor pretendida e apresentar uma simulação das duas cores.

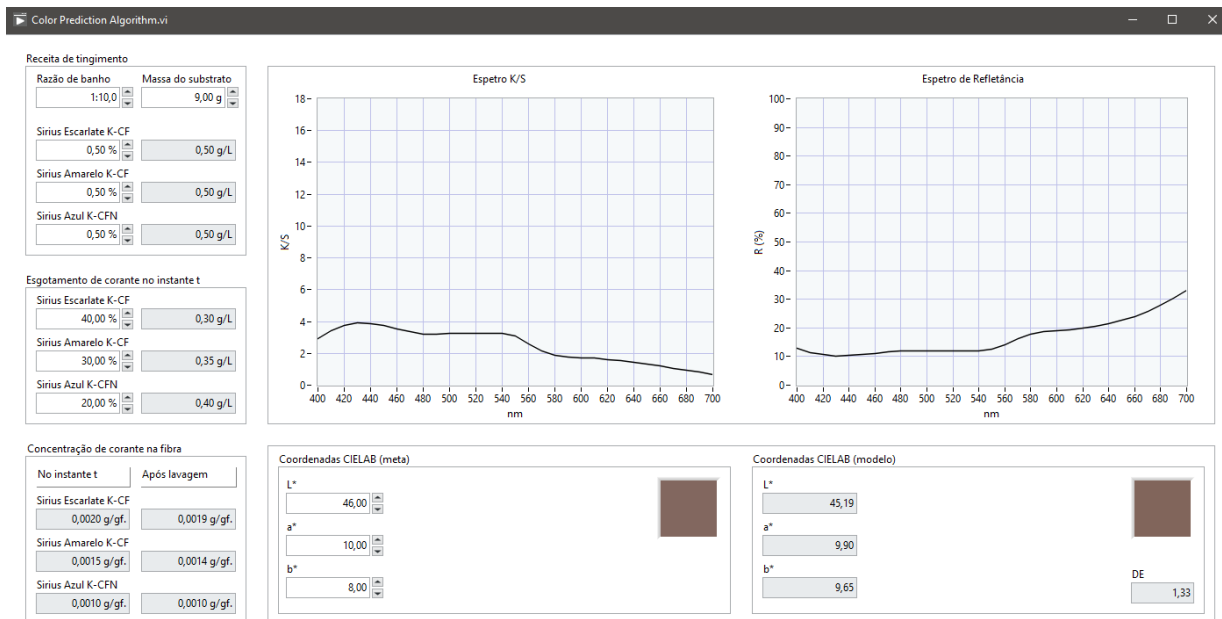


Figura 16 – Interface gráfica do software de previsão da cor do substrato tingido

Na figura 17 é apresentado o fluxograma desde que são introduzidos os parâmetros pelo utilizador no software, até à apresentação dos resultados.

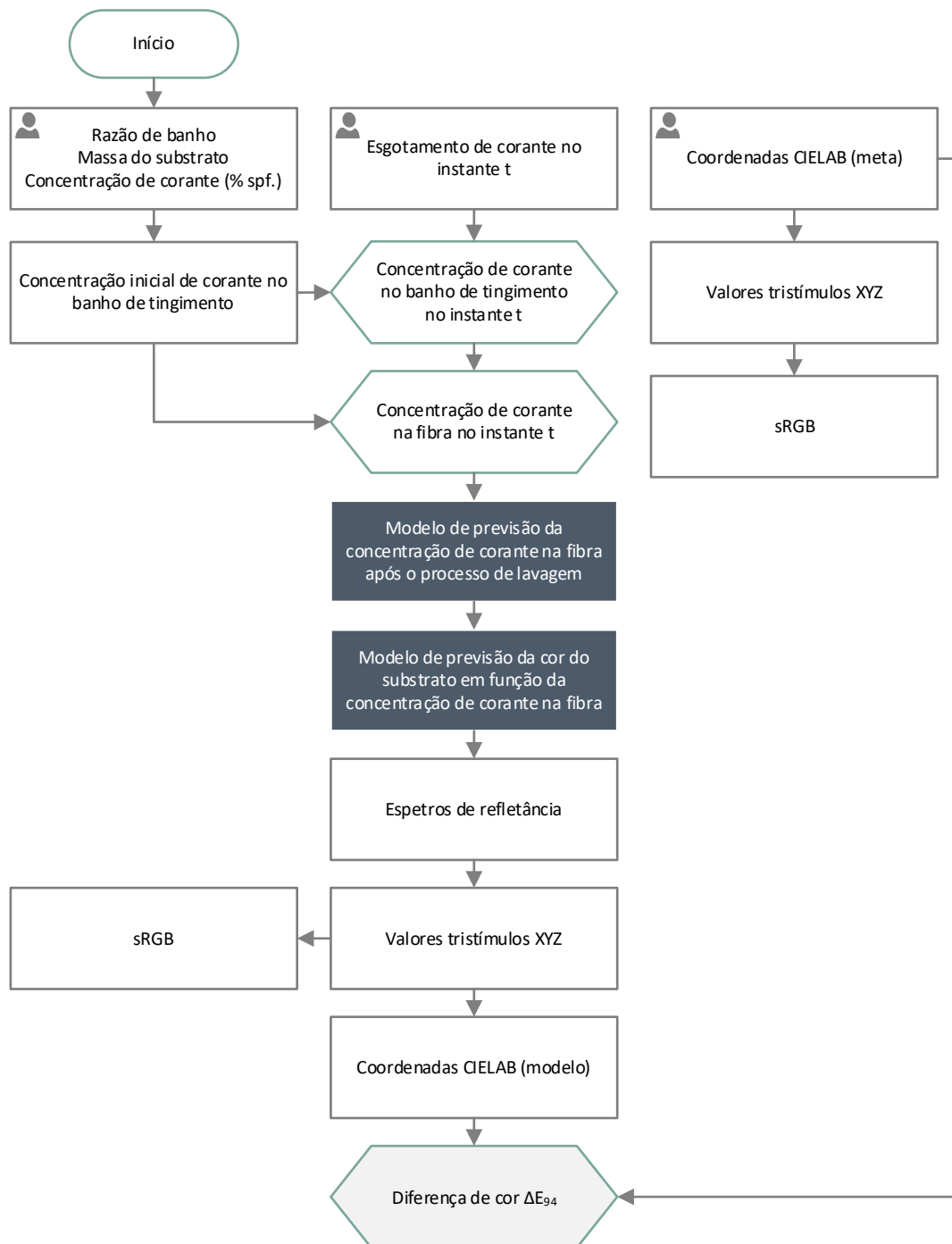


Figura 17 – Fluxograma de funcionamento do software de previsão da cor

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que é possível, durante o processo de tingimento, quantificar indiretamente a quantidade de corante removida nas lavagens, assim como prever a evolução da cor, sem que seja necessário retirar uma amostra do substrato tingido do interior da máquina durante o processo.

A metodologia implementada, assente no desenvolvimento de modelos matemáticos, permitiu verificar uma boa correlação entre os resultados experimentais e os valores calculados.

A integração do software desenvolvido em LabVIEW com sistemas capazes de analisarem o esgotamento em tempo-real permitiriam avaliar a evolução da cor do substrato ao longo do processo de tingimento a partir do conhecimento das condições de processo e do esgotamento obtido para cada corante.

Em conclusão, do trabalho realizado resultou uma nova metodologia de avaliação indireta da cor dos substratos tingidos que poderá ser integrada na maquinaria de tingimento por esgotamento e permitir uma intervenção precoce sempre que se registem desvios em relação à cor pretendida, reduzindo dessa forma o número de não conformidades e contribuindo para a sustentabilidade dos processos ao evitar remontas necessárias.

Para perspetivas futuras, será necessário, numa primeira fase, melhorar a eficácia dos modelos desenvolvidos nos primeiros 50 minutos do processo de tingimento realizado e, mais tarde, estudar a aplicação da metodologia proposta para outras classes de corantes e sistemas corante-fibra.

BIBLIOGRAFIA

- Ahmed, I., Lutful, M., Silva, A., & Estrela, A. (2015). Reducing effluent pollution in dyeing cotton fabrics with reactive dyes. *Spanish Journal of Industrial Chemistry and Textile Physics*, 6, 50–57.
- Aslam, S., Khan, S. H., Ahmed, A., & Dandekar, A. M. (2020). The Tale of Cotton Plant: From Wild Type to Domestication, Leading to Its Improvement by Genetic Transformation. *American Journal of Molecular Biology*, 10(02), 91–127. <https://doi.org/10.4236/ajmb.2020.102008>
- Belot, J.-L. (2018). A Indústria Têxtil e a Qualidade da Fibra. Em *Manual de Qualidade da Fibra da AMPA - Safra 2018*.
- Broadbent, A. D. (2001). *Basic Principles of Textile Coloration* (1st ed.). Society of Dyers and Colourists.
- Carvalho, C. (2019). *RGB e CMYK*.
- Clark, M. (2011). *Handbook of textile and industrial dyeing* (Woodhead Publishing Limited (Ed.); 1st ed., Vol. 1). Woodhead Publishing Limited.
- Hossain, I., Hossain, A., & Choudhury, I. A. (2016). Dyeing process parameters optimisation and colour strength prediction for viscose/lycra blended knitted fabrics using Taguchi method. *Journal of the Textile Institute*. <https://doi.org/10.1080/00405000.2015.1018669>
- Keiner, L. E. (2015). *The Visible Spectrum*.
- Malik, S. K., Bhaumik, S., & Mukherjee, R. N. (2003). Low-temperature dyeing of cotton by direct dyes. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 28(4), 462–465.
- Mia, M., Hasan, K. M. F., Razu Ahmed, M., & Fakhru Hasan, S. (2016). Effective Processing Time & Cost of Management of Dyes, Chemicals & Utilities (Heat, Gas, Electricity, Air & Water etc.) Used in Knit Dyeing for Combed & Compact Yarn manufactured fabric of Dyeing Textile Industries. *American Journal of Energy and Environment*, 18(October), 1–161.
- NEUROtiker. (2007). *Cellulose, a linear polymer of D-glucose units linked by $\beta(1\rightarrow4)$ -glycosidic bonds*.
- Pardo, P. J. (2014). *L*a*b*: Putting Color into 3D Space*.
- Roger, W. (2018). *An Introduction to Textile Coloration: Principles and Practice* (1st ed.). John Wiley & Sons Ltd.
- Santos, J., Soares, G., Hrdina, R., Campos, A., & Gomes, J. (2009). A study on the spectral changes of reactive textile dyes and their implications for online control of dyeing processes. *Coloration Technology*. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2008.00169.x>
- Shaikh, M. A. (2009). Water conservation in textile industry. *Pakistan Textile Journal*, 58(11), 48–51.
- Shamey, R., & Zhao, X. (2014). *Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process* (1st ed.).

Woodhead Publishing.

Shore, J. (Ed.). (1995). *Cellulosies Dyeing* (1st ed.). Society of Dyers and Colourists.

Subhopoto, A. N., Akar, M., & Sultanoglu, S. (2019). A New Classification Method for Predicting the Output of Dye Process in Textile Industry by Using Artificial Neural Networks. *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-20518-8_57

ANEXO I – CONJUNTO DE DADOS DOS PROCESSOS DE TINGIMENTO E LAVAGEM PARA A CONSTRUÇÃO DOS MODELOS DE PREVISÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE ESGOTADO E FIXADO NA FIBRA

$C_{\text{cor. i.}}$	Concentração de corante em solução no início do processo de tingimento
$M_{\text{cor. i.}}$	Massa de corante em solução no início do processo de tingimento
$M_{\text{cor. tin.}}$	Massa de corante em solução após o processo de tingimento
$M_{\text{cor. tin. fibra}}$	Massa de corante na fibra após o processo de tingimento
$R_{\text{M cor. tin. fibra/M fibra}}$	Concentração de corante na fibra após o processo de tingimento
$M_{\text{cor. lav.}}$	Massa de corante removido no processo de lavagem
$S_{\text{M cor. n. fixado}}$	Massa de corante não fixado
$M_{\text{cor. lav. fibra}}$	Massa de corante na fibra após o processo de lavagem
$R_{\text{M cor. lav. fibra/M fibra}}$	Concentração de corante na fibra após o processo de lavagem

Tabela 17 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para o desenvolvimento dos modelos para o corante Sirius Escarlata K-CF

Sirius Escarlata K-CF

Solução	Início do tingimento		Após tingimento			Após lavagem			
	$C_{\text{cor. i.}}$ (% spf.)	$M_{\text{cor. i.}}$ (g)	$M_{\text{cor. tin.}}$ (g)	$M_{\text{cor. tin. fibra}}$ (g)	$R_{\text{M cor. tin. fibra/M fibra}}$	$M_{\text{cor. lav.}}$ (g)	$S_{\text{M cor. n. fixado}}$ (g)	$M_{\text{cor. lav. fibra}}$ (g)	$R_{\text{M cor. lav. fibra/M fibra}}$
A _{tin.}	0,14	0,0125	0,0007	0,0118	0,0013	0,0010	0,0017	0,0108	0,0012
B _{tin.}	0,28	0,0260	0,0013	0,0247	0,0027	0,0014	0,0027	0,0233	0,0026
C _{tin.}	0,56	0,0520	0,0033	0,0487	0,0054	0,0020	0,0053	0,0467	0,0052
D _{tin.}	0,85	0,0780	0,0050	0,0730	0,0081	0,0037	0,0087	0,0693	0,0077
E _{tin.}	1,20	0,1110	0,0054	0,1056	0,0117	0,0055	0,0108	0,1002	0,0111
F _{tin.}	1,54	0,1440	0,0137	0,1303	0,0145	0,0063	0,0200	0,1240	0,0138
G _{tin.}	1,79	0,1665	0,0135	0,1530	0,0170	0,0076	0,0211	0,1454	0,0162
H _{tin.}	2,10	0,1995	0,0265	0,1730	0,0192	0,0116	0,0382	0,1613	0,0179
I _{tin.}	2,23	0,2115	0,0218	0,1897	0,0211	0,0133	0,0351	0,1764	0,0196
J _{tin.}	2,58	0,2445	0,0349	0,2096	0,0233	0,0171	0,0520	0,1925	0,0214
K _{tin.}	2,79	0,2670	0,0454	0,2216	0,0246	0,0188	0,0642	0,2028	0,0225
L _{tin.}	3,03	0,2895	0,0644	0,2251	0,0250	0,0232	0,0876	0,2019	0,0224
M _{tin.}	3,37	0,3225	0,0921	0,2304	0,0256	0,0277	0,1198	0,2027	0,0225

Tabela 18 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para o desenvolvimento dos modelos para o corante Sirius Amarelo K-CF

Sirius Amarelo K-CF									
Início do tingimento			Após tingimento			Após lavagem			
Solução	C _{cor. i.} (% spf.)	M _{cor. i.} (g)	M _{cor. tin.} (g)	M _{cor. tin. fibra} (g)	R _{M cor. tin. fibra/M fibra}	M _{cor. lav.} (g)	S _{M cor. n. fixado} (g)	M _{cor. lav. fibra} (g)	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}
A _{tin.}	0,14	0,0125	0,0002	0,0123	0,0014	0,0011	0,0013	0,0112	0,0012
B _{tin.}	0,28	0,0260	0,0004	0,0256	0,0028	0,0014	0,0018	0,0242	0,0027
C _{tin.}	0,56	0,0520	0,0013	0,0507	0,0056	0,0028	0,0041	0,0479	0,0053
D _{tin.}	0,85	0,0780	0,0020	0,0760	0,0084	0,0043	0,0063	0,0717	0,0080
E _{tin.}	1,20	0,1110	0,0037	0,1073	0,0119	0,0059	0,0096	0,1014	0,0113
F _{tin.}	1,54	0,1440	0,0046	0,1394	0,0155	0,0074	0,0120	0,1320	0,0147
G _{tin.}	1,79	0,1665	0,0054	0,1611	0,0179	0,0076	0,0130	0,1535	0,0171
H _{tin.}	1,75	0,1575	0,0058	0,1517	0,0169	0,0085	0,0143	0,1432	0,0159
I _{tin.}	2,00	0,1800	0,0035	0,1765	0,0196	0,0086	0,0121	0,1679	0,0187
J _{tin.}	2,25	0,2025	0,0044	0,1981	0,0220	0,0099	0,0142	0,1883	0,0209
K _{tin.}	2,50	0,2250	0,0057	0,2193	0,0244	0,0111	0,0167	0,2083	0,0231
L _{tin.}	2,75	0,2475	0,0069	0,2406	0,0267	0,0129	0,0198	0,2277	0,0253
M _{tin.}	3,00	0,2700	0,0088	0,2612	0,0290	0,0142	0,0230	0,2470	0,0274

Tabela 19 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para o desenvolvimento dos modelos para o corante Sirius Azul K-CFN

Sirius Azul K-CFN									
Início do tingimento			Após tingimento			Após lavagem			
Solução	C _{cor. i.} (% spf.)	M _{cor. i.} (g)	M _{cor. tin.} (g)	M _{cor. tin. fibra} (g)	R _{M cor. tin. fibra/M fibra}	M _{cor. lav.} (g)	S _{M cor. n. fixado} (g)	M _{cor. lav. fibra} (g)	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}
A _{tin.}	0,10	0,0090	0,0001	0,0089	0,0010	0,0006	0,0007	0,0083	0,0009
B _{tin.}	0,25	0,0225	0,0002	0,0223	0,0025	0,0013	0,0014	0,0211	0,0023
C _{tin.}	0,50	0,0450	0,0009	0,0441	0,0049	0,0030	0,0039	0,0411	0,0046
D _{tin.}	0,75	0,0675	0,0013	0,0662	0,0074	0,0046	0,0059	0,0616	0,0068
E _{tin.}	1,00	0,0900	0,0023	0,0877	0,0097	0,0059	0,0082	0,0818	0,0091
F _{tin.}	1,25	0,1125	0,0045	0,1080	0,0120	0,0084	0,0129	0,0996	0,0111
G _{tin.}	1,50	0,1350	0,0070	0,1280	0,0142	0,0107	0,0177	0,1173	0,0130
H _{tin.}	1,75	0,1575	0,0114	0,1461	0,0162	0,0138	0,0252	0,1323	0,0147
I _{tin.}	2,00	0,1800	0,0069	0,1731	0,0192	0,0157	0,0226	0,1574	0,0175
J _{tin.}	2,25	0,2025	0,0118	0,1907	0,0212	0,0220	0,0339	0,1686	0,0187
K _{tin.}	2,50	0,2250	0,0172	0,2078	0,0231	0,0261	0,0432	0,1818	0,0202
L _{tin.}	2,75	0,2475	0,0246	0,2229	0,0248	0,0313	0,0559	0,1916	0,0213
M _{tin.}	3,00	0,2700	0,0354	0,2346	0,0261	0,0352	0,0706	0,1994	0,0222

ANEXO II – CONJUNTO DE EQUAÇÕES DOS MODELOS DE PREVISÃO DE COR

São apresentadas as equações de melhor ajuste do valor do $\log_{10}(K/S)$ em função do $\log_{10}(C_{\text{cor. lav. fibra}})$ para todos os comprimentos de onda.

Tabela 20 – Modelo de previsão de cor para o corante Sirius Escarlata K-CF

Sirius Escarlata K-CF			
$y = mx + b$			
nm	m	b	R ²
400	0,8308	2,0965	0,9962
410	0,8400	2,1864	0,9958
420	0,8439	2,2509	0,9957
430	0,8481	2,3126	0,9956
440	0,8501	2,3730	0,9959
450	0,8496	2,4249	0,9964
460	0,8457	2,4728	0,9971
470	0,8352	2,5013	0,9979
480	0,8165	2,5100	0,9987
490	0,7951	2,5028	0,9991
500	0,7669	2,4732	0,9992
510	0,7426	2,4260	0,9991
520	0,7301	2,3865	0,9990
530	0,7196	2,3511	0,9990
540	0,7125	2,3198	0,9990
550	0,7211	2,2833	0,9991
560	0,7550	2,2231	0,9988
570	0,7882	2,0947	0,9978
580	0,8091	1,9089	0,9976
590	0,8299	1,7054	0,9980
600	0,8646	1,5261	0,9985
610	0,9121	1,3708	0,9988
620	0,9498	1,2073	0,9988
630	0,9675	1,0296	0,9983
640	0,9736	0,8533	0,9975
650	0,9765	0,6853	0,9966
660	0,9705	0,5173	0,9953
670	0,9610	0,3556	0,9943
680	0,9601	0,2167	0,9938
690	0,9339	0,0874	0,9925
700	0,9075	-0,0427	0,9909

Tabela 21 – Modelo de previsão de cor para o corante Sirius Amarelo K-CF

Sirius Amarelo K-CF			
$y = mx + b$			
nm	m	b	R ²
400	0,7049	2,2825	0,9940
410	0,6754	2,2831	0,9908
420	0,6544	2,2699	0,9888
430	0,6434	2,2515	0,9875
440	0,6557	2,2570	0,9897
450	0,6790	2,2620	0,9917
460	0,7124	2,2644	0,9947
470	0,7487	2,2490	0,9972
480	0,7847	2,1854	0,9987
490	0,8070	2,0764	0,9990
500	0,8176	1,8963	0,9991
510	0,8247	1,6899	0,9994
520	0,8365	1,4925	0,9992
530	0,8597	1,3157	0,9987
540	0,8848	1,1395	0,9987
550	0,9082	0,9481	0,9989
560	0,9227	0,7098	0,9990
570	0,9280	0,4483	0,9984
580	0,9264	0,1801	0,9980
590	0,8823	-0,1471	0,9933
600	0,8431	-0,4306	0,9908
610	0,7870	-0,7171	0,9818
620	0,7542	-0,9220	0,9710
630	0,7220	-1,0931	0,9589
640	0,6748	-1,2669	0,9492
650	0,6148	-1,4950	0,9194
660	0,5951	-1,5922	0,9136
670	0,5554	-1,7184	0,9100
680	0,4961	-1,8823	0,8926
690	0,4384	-1,9896	0,8784
700	0,3845	-2,0532	0,9136

Tabela 22 – Modelo de previsão de cor para o corante Sirius Azul K-CFN

Sirius Azul K-CFN			
$y = mx + b$			
nm	m	b	R ²
400	0,8140	2,0118	0,9995
410	0,8243	2,0292	0,9996
420	0,8319	2,0312	0,9996
430	0,8353	2,0285	0,9996
440	0,8354	2,0325	0,9996
450	0,8347	2,0458	0,9995
460	0,8355	2,0702	0,9995
470	0,8387	2,1025	0,9994
480	0,8422	2,1433	0,9993
490	0,8460	2,1851	0,9993
500	0,8495	2,2384	0,9993
510	0,8531	2,2998	0,9993
520	0,8541	2,3612	0,9994
530	0,8508	2,4164	0,9995
540	0,8425	2,4591	0,9995
550	0,8302	2,4887	0,9995
560	0,8162	2,5091	0,9992
570	0,8019	2,5182	0,9987
580	0,7850	2,5099	0,9981
590	0,7669	2,4883	0,9974
600	0,7492	2,4573	0,9968
610	0,7373	2,4289	0,9966
620	0,7297	2,3996	0,9967
630	0,7265	2,3714	0,9972
640	0,7240	2,3372	0,9976
650	0,7239	2,3025	0,9981
660	0,7267	2,2693	0,9985
670	0,7343	2,2410	0,9989
680	0,7453	2,2101	0,9991
690	0,7506	2,1645	0,9993
700	0,7640	2,1318	0,9994

ANEXO III – CONJUNTO DE DADOS DOS PROCESSOS DE TINGIMENTO E LAVAGEM PARA A VALIDAÇÃO DOS MODELOS DESENVOLVIDOS

Tabela 23 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Escarlate K-CF

Início do tingimento			Após tingimento			Após lavagens	
Solução	C _{cor. i.} (% spf.)	M _{cor. i.} (g)	M _{cor. tin.} (g)	M _{cor. tin. fibra} (g)	R _{M cor. tin. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}
A _{val.}	0,18	0,0158	0,0009	0,0149	0,0017	0,0015	0,0016
B _{val.}	0,63	0,0563	0,0038	0,0525	0,0058	0,0054	0,0054
C _{val.}	1,13	0,1013	0,0071	0,0941	0,0105	0,0098	0,0097
D _{val.}	1,63	0,1463	0,0140	0,1322	0,0147	0,0135	0,0136
E _{val.}	2,13	0,1913	0,0140	0,1772	0,0197	0,0182	0,0182
F _{val.}	2,63	0,2363	0,0274	0,2089	0,0232	0,0210	0,0214
G _{val.}	2,88	0,2588	0,0323	0,2265	0,0252	0,0226	0,0232

Tabela 24 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Amarelo K-CF

Início do tingimento			Após tingimento			Após lavagens	
Solução	C _{cor. i.} (% spf.)	M _{cor. i.} (g)	M _{cor. tin.} (g)	M _{cor. tin. fibra} (g)	R _{M cor. tin. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}
A _{val.}	0,18	0,0158	0,0003	0,0154	0,0017	0,0016	0,0016
B _{val.}	0,63	0,0563	0,0017	0,0545	0,0061	0,0056	0,0057
C _{val.}	1,13	0,1013	0,0037	0,0976	0,0108	0,0101	0,0102
D _{val.}	1,63	0,1463	0,0054	0,1408	0,0156	0,0144	0,0148
E _{val.}	2,13	0,1913	0,0047	0,1866	0,0207	0,0192	0,0197
F _{val.}	2,63	0,2363	0,0085	0,2278	0,0253	0,0237	0,0241
G _{val.}	2,88	0,2588	0,0079	0,2508	0,0279	0,0255	0,0265

Tabela 25 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Azul K-CFN

Início do tingimento			Após tingimento			Após lavagens	
Solução	C _{cor. i.} (% spf.)	M _{cor. i.} (g)	M _{cor. tin.} (g)	M _{cor. tin. fibra} (g)	R _{M cor. tin. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}
A _{val.}	0,18	0,0158	0,0001	0,0156	0,0017	0,0016	0,0016
B _{val.}	0,63	0,0563	0,0011	0,0551	0,0061	0,0056	0,0056
C _{val.}	1,13	0,1013	0,0026	0,0986	0,0110	0,0100	0,0099
D _{val.}	1,63	0,1463	0,0099	0,1363	0,0151	0,0135	0,0136
E _{val.}	2,13	0,1913	0,0102	0,1810	0,0201	0,0175	0,0179
F _{val.}	2,63	0,2363	0,0254	0,2109	0,0234	0,0198	0,0208
G _{val.}	2,88	0,2588	0,0328	0,2260	0,0251	0,0211	0,0222

ANEXO IV – CONJUNTO DE DADOS DOS PROCESSOS DE TINGIMENTO E LAVAGEM PARA A VALIDAÇÃO DOS MODELOS DESENVOLVIDOS QUANDO APLICADOS NO DECORRER DO PROCESSO DE TINGIMENTO

Tabela 26 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Escarlata K-CF

Sirius Escarlata K-CF

Início do tingimento			Após tingimento			Após lavagens	
Solução	C _{cor. i} (% spf.)	M _{cor. i} (g)	M _{cor. tin.} (g)	M _{cor. tin. fibra} (g)	R _{M cor. tin. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}
H _{val. t5}	3,00	0,2700	0,2207	0,0493	0,0055	0,0003	0,0051
H _{val. t10}	3,00	0,2700	0,2171	0,0529	0,0059	0,0007	0,0055
H _{val. t15}	3,00	0,2700	0,2128	0,0572	0,0064	0,0008	0,0059
H _{val. t20}	3,00	0,2700	0,2067	0,0633	0,0070	0,0018	0,0066
H _{val. t30}	3,00	0,2700	0,2042	0,0658	0,0073	0,0028	0,0068
H _{val. t40}	3,00	0,2700	0,1867	0,0833	0,0093	0,0059	0,0086
H _{val. t50}	3,00	0,2700	0,1689	0,1011	0,0112	0,0088	0,0104
H _{val. t60}	3,00	0,2700	0,1358	0,1342	0,0149	0,0133	0,0138
H _{val. t70}	3,00	0,2700	0,1201	0,1499	0,0167	0,0151	0,0154
H _{val. t80}	3,00	0,2700	0,0982	0,1718	0,0191	0,0178	0,0177
H _{val. t90}	3,00	0,2700	0,0864	0,1836	0,0204	0,0191	0,0189
H _{val. t100}	3,00	0,2700	0,0797	0,1903	0,0211	0,0199	0,0196
H _{val. t110}	3,00	0,2700	0,0689	0,2011	0,0223	0,0212	0,0207
H _{val. t115}	3,00	0,2700	0,0634	0,2066	0,0230	0,0214	0,0212

Tabela 27 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Amarelo K-CF

Sirius Amarelo K-CF

Início do tingimento			Após tingimento			Após lavagens	
Solução	C _{cor. i} (% spf.)	M _{cor. i} (g)	M _{cor. tin.} (g)	M _{cor. tin. fibra} (g)	R _{M cor. tin. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}
H _{val. t5}	3,00	0,2700	0,1957	0,0743	0,0083	0,0040	0,0078
H _{val. t10}	3,00	0,2700	0,1829	0,0871	0,0097	0,0043	0,0091
H _{val. t15}	3,00	0,2700	0,1662	0,1038	0,0115	0,0061	0,0109
H _{val. t20}	3,00	0,2700	0,1530	0,1170	0,0130	0,0084	0,0123
H _{val. t30}	3,00	0,2700	0,1132	0,1568	0,0174	0,0143	0,0165
H _{val. t40}	3,00	0,2700	0,0777	0,1923	0,0214	0,0191	0,0203
H _{val. t50}	3,00	0,2700	0,0702	0,1998	0,0222	0,0208	0,0211
H _{val. t60}	3,00	0,2700	0,0581	0,2119	0,0235	0,0226	0,0224
H _{val. t70}	3,00	0,2700	0,0530	0,2170	0,0241	0,0234	0,0229
H _{val. t80}	3,00	0,2700	0,0519	0,2181	0,0242	0,0235	0,0230
H _{val. t90}	3,00	0,2700	0,0514	0,2186	0,0243	0,0235	0,0231
H _{val. t100}	3,00	0,2700	0,0499	0,2201	0,0245	0,0236	0,0232
H _{val. t110}	3,00	0,2700	0,0314	0,2386	0,0265	0,0256	0,0252
H _{val. t115}	3,00	0,2700	0,0146	0,2554	0,0284	0,0270	0,0270

Tabela 28 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Azul K-CFN

Sirius Azul K-CFN

Início do tingimento			Após tingimento			Após lavagens	
Solução	C _{cor.i.} (% spf.)	M _{cor.i.} (g)	M _{cor.tin.} (g)	M _{cor.tin.fibra} (g)	R _{M cor. tin. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}
H _{val.15}	3,00	0,2700	0,1950	0,0750	0,0083	0,0017	0,0076
H _{val.110}	3,00	0,2700	0,1933	0,0767	0,0085	0,0018	0,0078
H _{val.115}	3,00	0,2700	0,1913	0,0787	0,0087	0,0020	0,0080
H _{val.120}	3,00	0,2700	0,1896	0,0804	0,0089	0,0023	0,0081
H _{val.130}	3,00	0,2700	0,1817	0,0883	0,0098	0,0045	0,0089
H _{val.140}	3,00	0,2700	0,1699	0,1001	0,0111	0,0071	0,0101
H _{val.150}	3,00	0,2700	0,1520	0,1180	0,0131	0,0098	0,0118
H _{val.160}	3,00	0,2700	0,1282	0,1418	0,0158	0,0128	0,0141
H _{val.170}	3,00	0,2700	0,1188	0,1512	0,0168	0,0140	0,0150
H _{val.180}	3,00	0,2700	0,0990	0,1710	0,0190	0,0166	0,0170
H _{val.190}	3,00	0,2700	0,0916	0,1784	0,0198	0,0177	0,0177
H _{val.1100}	3,00	0,2700	0,0861	0,1839	0,0204	0,0182	0,0182
H _{val.1110}	3,00	0,2700	0,0726	0,1974	0,0219	0,0193	0,0195
H _{val.1115}	3,00	0,2700	0,0675	0,2025	0,0225	0,0193	0,0200

ANEXO V – CONJUNTO DE DADOS DOS PROCESSOS DE TINGIMENTO E LAVAGEM PARA A VALIDAÇÃO DOS MODELOS DESENVOLVIDOS QUANDO APLICADOS COM UMA TRICROMIA DE CORANTES

Tabela 29 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados com uma tricromia de corantes (Sirius Escarlata K-CF)

Sirius Escarlata K-CF

Início do tingimento			Após tingimento			Após lavagens	
Solução	C _{cor. i} (% spf.)	M _{cor. i} (g)	M _{cor. tin.} (g)	M _{cor. tin. fibra} (g)	R _{M cor. tin. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}
I _{val. t50}	0,50	0,0450	0,0274	0,0176	0,0020	0,0016	0,0018
I _{val. t60}	0,50	0,0450	0,0221	0,0229	0,0025	0,0022	0,0024
I _{val. t70}	0,50	0,0450	0,0186	0,0264	0,0029	0,0026	0,0028
I _{val. t80}	0,50	0,0450	0,0172	0,0278	0,0031	0,0028	0,0029
I _{val. t90}	0,50	0,0450	0,0149	0,0301	0,0033	0,0030	0,0031
I _{val. t100}	0,50	0,0450	0,0138	0,0312	0,0035	0,0032	0,0033
I _{val. t110}	0,50	0,0450	0,0104	0,0346	0,0038	0,0035	0,0036
I _{val. t115}	0,50	0,0450	0,0080	0,0370	0,0041	0,0038	0,0039

Tabela 30 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados com uma tricromia de corantes (Sirius Amarelo K-CF)

Sirius Amarelo K-CF

Início do tingimento			Após tingimento			Após lavagens	
Solução	C _{cor. i} (% spf.)	M _{cor. i} (g)	M _{cor. tin.} (g)	M _{cor. tin. fibra} (g)	R _{M cor. tin. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}	R _{M cor. lav. fibra/M fibra}
I _{val. t50}	0,50	0,0450	0,0150	0,0300	0,0033	0,0032	0,0031
I _{val. t60}	0,50	0,0450	0,0129	0,0321	0,0036	0,0034	0,0033
I _{val. t70}	0,50	0,0450	0,0113	0,0337	0,0037	0,0036	0,0035
I _{val. t80}	0,50	0,0450	0,0110	0,0340	0,0038	0,0036	0,0035
I _{val. t90}	0,50	0,0450	0,0098	0,0352	0,0039	0,0037	0,0037
I _{val. t100}	0,50	0,0450	0,0092	0,0358	0,0040	0,0038	0,0037
I _{val. t110}	0,50	0,0450	0,0062	0,0388	0,0043	0,0041	0,0040
I _{val. t115}	0,50	0,0450	0,0034	0,0416	0,0046	0,0044	0,0043

Tabela 31 – Análise dos processos de tingimento e de lavagem para a validação dos modelos desenvolvidos quando aplicados com uma tricromia de corantes (Sirius Azul K-CFN)

Sirius Azul K-CFN

Início do tingimento			Após tingimento			Após lavagens	
Solução	$C_{\text{cor. i.}}$ (% spf.)	$M_{\text{cor. i.}}$ (g)	$M_{\text{cor. tin.}}$ (g)	$M_{\text{cor. tin. fibra}}$ (g)	$R_{M_{\text{cor. tin. fibra}}/M_{\text{fibra}}}$	$R_{M_{\text{cor. lav. fibra}}/M_{\text{fibra}}}$	$R_{M_{\text{cor. lav. fibra}}/M_{\text{fibra}}}$
$I_{\text{val. t50}}$	0,50	0,0450	0,0249	0,0201	0,0022	0,0018	0,0021
$I_{\text{val. t60}}$	0,50	0,0450	0,0201	0,0249	0,0028	0,0023	0,0026
$I_{\text{val. t70}}$	0,50	0,0450	0,0166	0,0284	0,0032	0,0028	0,0029
$I_{\text{val. t80}}$	0,50	0,0450	0,0151	0,0299	0,0033	0,0029	0,0031
$I_{\text{val. t90}}$	0,50	0,0450	0,0127	0,0323	0,0036	0,0032	0,0033
$I_{\text{val. t100}}$	0,50	0,0450	0,0114	0,0336	0,0037	0,0034	0,0035
$I_{\text{val. t110}}$	0,50	0,0450	0,0079	0,0371	0,0041	0,0037	0,0038
$I_{\text{val. t115}}$	0,50	0,0450	0,0057	0,0393	0,0044	0,0039	0,0040

ANEXO VI – COORDENADAS CIELAB EXPERIMENTAIS E OBTIDAS PELA APLICAÇÃO DOS MODELOS DE PREVISÃO DE COR

Tabela 32 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Escarlate K-CF

Sirius Escarlate K-CF (dados experimentais)				Sirius Escarlate K-CF (modelo)			
Amostra	L*	a*	b*	Amostra	L*	a*	b*
A _{val.}	64,39	41,54	11,50	A _{val.}	63,35	43,41	11,01
B _{val.}	53,06	48,37	17,75	B _{val.}	52,31	48,69	18,87
C _{val.}	47,46	49,93	21,21	C _{val.}	47,03	49,53	21,95
D _{val.}	44,37	50,00	22,89	D _{val.}	43,93	49,50	23,36
E _{val.}	41,75	49,69	24,20	E _{val.}	41,26	49,16	24,31
F _{val.}	40,33	49,74	25,20	F _{val.}	39,76	48,85	24,73
G _{val.}	39,99	49,29	25,33	G _{val.}	39,02	48,67	24,91

Tabela 33 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Amarelo K-CF

Sirius Amarelo K-CF (dados experimentais)				Sirius Amarelo K-CF (modelo)			
Amostra	L*	a*	b*	Amostra	L*	a*	b*
A _{val.}	87,62	4,05	62,01	A _{val.}	87,44	4,25	63,87
B _{val.}	82,45	14,02	75,87	B _{val.}	82,35	14,17	77,46
C _{val.}	79,37	19,96	81,66	C _{val.}	79,44	19,73	82,30
D _{val.}	77,31	23,77	84,19	D _{val.}	77,41	23,43	84,75
E _{val.}	75,68	26,30	85,04	E _{val.}	75,76	26,33	86,29
F _{val.}	74,06	28,90	85,70	F _{val.}	74,54	28,40	87,19
G _{val.}	73,71	28,89	85,40	G _{val.}	73,93	29,41	87,57

Tabela 34 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor para a validação dos modelos desenvolvidos para o corante Sirius Azul K-CFN

Sirius Azul K-CFN (dados experimentais)				Sirius Azul K-CFN (modelo)			
Amostra	L*	a*	b*	Amostra	L*	a*	b*
A _{val.}	54,45	-5,48	-20,28	A _{val.}	54,38	-5,86	-21,21
B _{val.}	40,24	-3,70	-21,85	B _{val.}	39,67	-2,71	-21,73
C _{val.}	33,25	-2,18	-21,03	C _{val.}	33,09	-1,30	-20,76
D _{val.}	29,17	-1,09	-19,95	D _{val.}	29,59	-0,62	-19,95
E _{val.}	26,72	-0,60	-18,70	E _{val.}	26,66	-0,09	-19,13
F _{val.}	25,33	-0,23	-17,92	F _{val.}	25,13	0,17	-18,65
G _{val.}	25,08	-0,09	-17,86	G _{val.}	24,45	0,28	-18,43

Tabela 35 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Escarlata K-CF

Sirius Escarlata K-CF (dados experimentais)				Sirius Escarlata K-CF (modelo)			
Amostra	L*	a*	b*	Amostra	L*	a*	b*
H _{val.15}	55,35	44,93	17,47	H _{val.15}	52,87	48,54	18,50
H _{val.110}	54,93	45,42	18,25	H _{val.110}	52,23	48,71	18,92
H _{val.115}	53,89	46,14	19,06	H _{val.115}	51,53	48,89	19,37
H _{val.120}	52,91	46,48	19,56	H _{val.120}	50,63	49,08	19,93
H _{val.130}	50,79	46,99	20,90	H _{val.130}	50,27	49,15	20,15
H _{val.140}	47,57	48,49	22,28	H _{val.140}	48,14	49,45	21,36
H _{val.150}	44,80	49,39	23,33	H _{val.150}	46,38	49,55	22,27
H _{val.160}	42,93	49,59	24,51	H _{val.160}	43,80	49,49	23,42
H _{val.170}	42,52	49,55	24,04	H _{val.170}	42,79	49,39	23,80
H _{val.180}	41,52	49,37	24,39	H _{val.180}	41,54	49,21	24,23
H _{val.190}	41,13	49,20	24,17	H _{val.190}	40,93	49,10	24,41
H _{val.t100}	40,99	49,43	24,51	H _{val.t100}	40,61	49,04	24,51
H _{val.t110}	40,52	49,28	24,65	H _{val.t110}	40,11	48,93	24,64
H _{val.t115}	40,00	49,02	24,79	H _{val.t115}	39,86	48,88	24,71

Tabela 36 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Amarelo K-CF

Sirius Amarelo K-CF (dados experimentais)				Sirius Amarelo K-CF (modelo)			
Amostra	L*	a*	b*	Amostra	L*	a*	b*
H _{val.15}	81,01	17,07	75,60	H _{val.15}	80,85	17,06	80,17
H _{val.110}	80,02	18,85	77,49	H _{val.110}	80,04	18,61	81,45
H _{val.115}	78,79	21,13	80,54	H _{val.115}	79,11	20,35	82,75
H _{val.120}	78,55	21,67	80,62	H _{val.120}	78,46	21,54	83,57
H _{val.130}	76,64	25,27	84,68	H _{val.130}	76,79	24,54	85,37
H _{val.140}	75,43	27,41	86,34	H _{val.140}	75,58	26,65	86,43
H _{val.150}	74,65	28,25	86,28	H _{val.150}	75,35	27,04	86,61
H _{val.160}	74,58	28,65	86,28	H _{val.160}	74,99	27,65	86,88
H _{val.170}	74,42	28,75	86,08	H _{val.170}	74,84	27,90	86,98
H _{val.180}	74,34	28,76	86,25	H _{val.180}	74,81	27,95	87,00
H _{val.190}	74,23	28,67	85,92	H _{val.190}	74,79	27,98	87,01
H _{val.t100}	74,29	28,73	85,86	H _{val.t100}	74,75	28,05	87,04
H _{val.t110}	73,58	29,60	86,13	H _{val.t110}	74,25	28,89	87,37
H _{val.t115}	73,57	29,98	86,55	H _{val.t115}	73,82	29,59	87,63

Tabela 37 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor quando aplicados no decorrer do processo de tingimento para o corante Sirius Azul K-CFN

Sirius Azul K-CFN (dados experimentais)				Sirius Azul K-CFN (modelo)			
Amostra	L*	a*	b*	Amostra	L*	a*	b*
H _{val.15}	40,74	-1,35	-20,88	H _{val.15}	36,14	-1,94	-21,30
H _{val.110}	40,08	-1,21	-21,13	H _{val.110}	35,90	-1,89	-21,26
H _{val.115}	39,19	-1,05	-21,18	H _{val.115}	35,60	-1,83	-21,21
H _{val.120}	38,96	-1,13	-21,34	H _{val.120}	35,37	-1,78	-21,18
H _{val.130}	36,53	-1,04	-21,50	H _{val.130}	34,31	-1,56	-20,99
H _{val.140}	34,59	-0,89	-21,85	H _{val.140}	32,92	-1,27	-20,72
H _{val.150}	30,94	-0,54	-21,46	H _{val.150}	31,13	-0,91	-20,33
H _{val.160}	28,95	-0,60	-20,49	H _{val.160}	29,18	-0,54	-19,84
H _{val.170}	27,77	-0,45	-19,69	H _{val.170}	28,51	-0,42	-19,66
H _{val.180}	27,01	-0,12	-19,25	H _{val.180}	27,24	-0,19	-19,30
H _{val.190}	26,04	-0,10	-18,75	H _{val.190}	26,81	-0,11	-19,17
H _{val.t100}	25,22	0,20	-18,26	H _{val.t100}	26,50	-0,06	-19,08
H _{val.t110}	25,20	0,10	-18,03	H _{val.t110}	25,79	0,06	-18,86
H _{val.t115}	25,05	0,23	-18,02	H _{val.t115}	25,53	0,10	-18,78

Tabela 38 – Coordenadas CIELab experimentais e obtidas pela aplicação dos modelos de previsão de cor quando aplicados com uma tricromia de corantes

Tricromia (dados experimentais)				Tricromia (modelo)			
Amostra	L*	a*	b*	Amostra	L*	a*	b*
I _{val.150}	40,63	3,82	11,79	I _{val.150}	39,82	3,38	9,73
I _{val.160}	38,89	3,76	10,11	I _{val.160}	37,34	4,10	8,23
I _{val.170}	37,19	3,70	8,48	I _{val.170}	35,90	4,38	7,45
I _{val.180}	36,30	3,49	8,00	I _{val.180}	35,37	4,46	7,09
I _{val.190}	35,97	3,44	7,31	I _{val.190}	34,55	4,57	6,70
I _{val.t100}	35,69	3,36	6,56	I _{val.t100}	34,15	4,60	6,49
I _{val.t110}	34,75	3,28	6,69	I _{val.t110}	33,08	4,69	6,28
I _{val.t115}	34,11	3,37	6,64	I _{val.t115}	32,42	4,78	6,31