

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Cristiano Leite Castro

Monitorização e otimização da cinética de tingimento
de fibras celulósicas
com corantes reativos polifuncionais

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Química Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Jorge Santos

Abril de 2019

DECLARAÇÃO

Nome: Cristiano Adérito Leite Castro

Título da dissertação: Monitorização e otimização da cinética de tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos polifuncionais

Orientador: Professor Doutor Jorge Gomes Santos

Ano de conclusão: 2019

Mestrado em Química de Têxtil

É AUTORIZADO A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO, APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho _____/ _____/ _____

Assinatura:

Agradecimentos

A realização da dissertação é mais um passo minha formação académica e realização profissional que só foi possível concretizar com o apoio de algumas pessoas. Neste sentido, quero enaltecer a todos a ajuda e suporte prestados ao longo de todo este percurso com um sentido muito obrigado.

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

Agradeço também a todos os colaboradores, técnicos, investigadores e professores da Universidade do Minho por todo o conhecimento transmitido.

Um agradecimento aos vários departamentos da empresa MundoTêxtil e em especial às secções de tinturaria, laboratório, à Dona Helena Abreu e administração, pelo grande contributo dado para o meu desenvolvimento profissional.

Aos fornecedores de corantes e auxiliares têxteis, à Eng^a Elisabete Santos (Huntsman) e Eng^a Conceição Tedim (Focor), que colaboraram com o fornecimento de corantes, troca de ideias e conhecimentos.

A todos os colegas da Universidade do Minho, em especial aos do Mestrado em Química Têxtil, pelas vivências e enriquecimento do meu conhecimento.

Por fim à minha família, por todo o apoio incondicional prestado de forma a poder concluir este projeto ao qual me propus.

Resumo

Os níveis de competitividade a que as empresas se encontram expostas na atualidade, obriga-as a reduzir os seus custos de processamento, atuando aos mais diversos níveis, nomeadamente reduzindo o stock de materiais e desenvolvendo processos produtivos mais eficazes, mais curtos e globalmente mais rentáveis, sem colocar em causa a qualidade do seu produto final.

As empresas têxteis do subsetor dos acabamentos, não fogem a esta regra. Assim, verifica-se que na área do tingimento em particular, as empresas apostam cada vez mais numa criteriosa seleção de corantes, capazes de proporcionar não apenas a cor e as propriedades de solidez desejadas, mas também um comportamento tintorial capaz de reduzir a probabilidade do aparecimento de não conformidades e os tempos globais de processamento. Desta forma conseguem reduzir os custos energéticos e de mão-de-obra, bem como o consumo de água, fatores que constituem elementos chave para aumentar a rentabilidade dos processos que desenvolvem e a sua competitividade no mercado.

Neste contexto decidiu-se avaliar e otimizar o comportamento tintorial de duas gamas de corantes reativos, sendo a primeira constituída por corantes reativos bifuncionais da gama Synozol K-HL e a outra por corantes reativos polifuncionais da gama Avitera SE. Em ambos os casos se desconhece os grupos reativos constituintes de cada uma delas.

Para cada uma das tricromias analisadas, começou por se avaliar os respetivos comportamentos tintoriais, utilizando os processos de aplicação recomendado pelos respetivos produtores. Numa segunda fase procedeu-se à introdução de correções nos referidos processos, com o objetivo de os otimizar, dando principal ênfase à redução do tempo total de processamento e à redução da velocidade de tingimento nas fases mais críticas do processo. Para tal procedeu-se ao estudo das curvas de esgotamento dos vários corantes, aplicados independentemente e em tricromia, através da utilização do Sistema Integrado a Monitorização da Cor (SIMCOR).

Os novos processos de tingimento desenvolvidos no decorrer do estudo proporcionam uma cinética tintorial bastante mais controlada, permitindo obter velocidades de tingimento quase constantes nas etapas mais críticas dos processos, nomeadamente na fase inicial e nos minutos seguintes à introdução do agente alcalino, ou seja no momento em que se inicia o processo de fixação do corante. Este comportamento é fundamental na redução da probabilidade do aparecimento de manchamentos, que poderiam resultar de uma irregular distribuição do corante nas fibras, devido a velocidades de tingimento demasiado elevadas nas etapas anteriormente referidas.

O estudo realizado permite também reduzir substancialmente o tempo de tingimento. Assim, no caso dos corantes da gama Synozol K-HL, foi possível reduzir o tempo de processamento em 25 minutos, enquanto que nos corantes da gama Avitera SE foi possível encurtar o processo de tingimento em 10 minutos. A avaliação da quantidade de corante hidrolisado removido no decorrer dos ensaboamentos finais permite ainda concluir que os novos processos desenvolvidos reduzem o teor de corante hidrolisado presente nas fibras no final do processo de tingimento, situação que contribui para facilitar as lavagens finais, com a consequente redução do consumo de água e do volume de efluentes gerados no decorrer do processo. Este facto, juntamente com o menor tempo de processamento associado à utilização dos novos processos, contribui decisivamente para reduzir o impacto ambiental do tingimento e consequentemente aumentar a sustentabilidade do processo.

Abstract

Nowadays almost all companies face unprecedented competition, forcing the adoption of techniques aiming to reduce the cost like for instance reducing stock or improving efficiency of the different processes, i.e. making the processes shorter and profitable, without compromising the quality of the products.

Textile companies focusing on finishing materials are no exception. Thus, in particular in the dyeing area, the companies increasingly rely on a careful selection of dyes, capable of providing not only the true color with its solid properties, but also a dyeing process able to decrease the probability of appearing non-conformities. This way, they are able to reduce the energy and labor costs as well as water consumption, factors that are key elements to increase the profitability and competitiveness in the market.

In this context it was decided to evaluate and optimize the dyeing behavior of two reactive dye ranges: the first consists of reactive dyes of the Synozol K-HL range and the second by reactive dyes of the Avitera SE range. In both cases the reactive groups that are part of each of them are currently unknown.

For each of the analyzed process, we began by evaluating the respective dyeing behaviors using the application procedures recommended by the respective producers. In a second phase, small changes were introduced in the aforementioned processes, with the objective of optimizing them, by focusing on reducing the total processing time and the dyeing speed in the most critical phases of the process. For this purpose, an analysis was performed for each process, by using an integrated color monitoring system.

The new dyeing processes developed during this thesis provide a much more controlled tinctorial kinetics, allowing almost constant dyeing rates to be obtained in the most critical stages of the processes, namely in the initial phase and in the minutes following the introduction of the alkaline agent, in which the process of fixing the dye begins. This behavior is critical in reducing the likelihood of spotting which could result from an irregular distribution of the dye in the fibers due to a high dyeing rates in the aforementioned steps.

This study also allows to substantially reduce the dyeing time. Thus, in the case of the dyes of the Synozol K-HL range, it was possible to reduce the processing time by 25 minutes, whereas in the dyes of the Avitera SE range, we achieved 10 minutes gains as well. The evaluation of the amount of hydrolyzed dye removed during the final soaping also allows to conclude that the new developed processes, reduce the amount of hydrolyzed dye present in the fibers at the end of the dyeing process. As a result, the last washes step is improved, by reducing the water consumption and the volume of effluents generated during this process. This, together with the shorter processing time associated with the use of the new processes, are great contributions to reducing the environmental impact of dyeing process and respectively increasing the sustainability of the process.

Índice

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tabela.....	xiii
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e motivação.....	1
1.2 Objetivo.....	2
1.3 Estrutura da dissertação.....	2
2 Estado da arte.....	3
2.1 Fibras têxteis.....	3
2.1.1 Fibras naturais celulósicas.....	3
2.1.2 Algodão e suas Propriedades.....	4
2.2 Corantes.....	7
2.2.1 Classificação dos corantes.....	8
2.2.2 Principais tipos de interações corante/fibra:.....	8
2.3 Corantes Reativos.....	9
2.3.1 Estrutura dos corantes reativos.....	10
2.3.2 Reatividade e temperatura de aplicação dos corantes.....	11
2.3.3 Mecanismos de reação dos corantes reativos.....	12
2.3.3.1 Adição nucleofílica.....	12
2.3.3.2 Substituição nucleofílica.....	13
2.3.4 Corantes reativos monofuncionais, bifuncionais e polifuncionais.....	14
2.3.5 Corantes reativos da gama Synozol K-HL.....	15
2.3.6 Corantes reativos da gama Avitera SE.....	16
2.3.7 Solidez dos tintos produzidos com corantes reativos.....	17
2.4 Tratamento prévio das fibras de algodão.....	17
2.4.1 Fervura alcalina.....	18

2.4.2	Branqueio	18
2.5	Tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos	18
2.5.1	Etapas do processo de tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos	19
2.5.2	Variáveis do processo que condicionam o processo de tingimento das fibras celulósicas com corantes reativos	20
2.6	Monitorização e controlo dos processos de tingimento	22
3	Desenvolvimento experimental	24
3.1	Materiais e métodos	24
3.2	Material utilizado.	24
3.3	Métodos.....	25
3.3.1	Determinação das curvas de calibração dos corantes	25
3.3.2	Análise da estabilidade espectral dos corantes	25
3.3.3	Estudo da cinética de tingimento	26
3.3.4	Lavagens e ensaboamento das amostras tingidas	27
3.3.6	Avaliação da solidez à lavagem das amostras tingidas	28
4	Apresentação e discussão dos resultados	29
4.1	Avaliação da estabilidade espectral dos corantes da gama Synozol K-HL	29
4.1.1	Corante Vermelho Synozol K-HL	29
4.1.2	Corante Vermelho Synozol K-HL após diluição com solução tampão a pH 5....	30
4.1.3	Corante Azul Synozol K-HL	32
4.1.4	Corante Azul Synozol K-HL após diluição com solução tampão a pH 5	33
4.1.5	Corante Amarelo Synozol K-HL.....	35
4.1.6	Corante Amarelo Synozol K-HL após diluição com solução tampão a pH 5.....	36
4.2	Avaliação da estabilidade espectral dos corantes da gama Avitera SE	37
4.2.1	Corante Avitera Red SE	37
4.2.2	Corante Avitera Deep Blue SE	38
4.2.3	Corante Avitera Gold SE.....	39
4.3	Avaliação da cinética e otimização do processo de tingimento dos corantes da gama Synozol K-HL aplicados isoladamente	41

4.3.1	Processo de tingimento convencional – processo de tingimento nº 1.....	41
4.3.2	Otimização do processo – processo de tingimento nº 2.....	43
4.3.3	Otimização do processo – processo de tingimento nº 3.....	45
4.3.4	Otimização do processo – processo de tingimento nº 4.....	47
4.3.5	Otimização do processo – processo de tingimento nº 5.....	49
4.3.6	Otimização do processo – processo de tingimento nº 6.....	51
4.3.7	Otimização do processo – processo de tingimento nº 7.....	53
4.4	Avaliação da cinética de tingimento dos corantes gama Synozol K-HL aplicados em tricromia	55
4.4.1	Adaptação do processo de tingimento nº 7 para aplicação a nível industrial – Processo de tingimento nº 8.....	56
4.5	Avaliação da cinética de tingimento dos corantes Avitera aplicados isoladamente	58
4.5.1	Processo convencional – Processo de tingimento nº 1.....	58
4.5.2	Otimização do processo – Processo de tingimento nº 2.....	60
4.5.3	Otimização do processo – Processo de tingimento nº 3.....	62
4.6	Avaliação da cinética de tingimento dos corantes Avitera quando aplicados em tricromia	64
4.7	Avaliação da solidez à lavagem doméstica e industrial das amostras tingidas	65
4.8	Avaliação da diferença de cor entre as amostras ensaboadas e não ensaboadas	67
5	Conclusão e perspetivas futuras	69
5.1	Conclusões	69
5.2	Perspetivas futuras.....	70
	Bibliografia.....	71

Índice de Figuras

Figura 1	Celulose: a) estrutura estendida; b) estrutura de Haworth. n = grau de polimerização	4
Figura 2	Imagem das fibras de algodão cru obtida por microscopia eletrônica de varrimento	5
Figura 3	Representação esquemática da estrutura da fibra de algodão	6
Figura 4	Estrutura de corantes reativos com cromóforos a) Azo b) Trifenodioxazina c) Antraquinona d) Ftalocianina	10
Figura 5	Estrutura químicas dos principais grupos reativos	11
Figura 6	Mecanismo de reação dos corantes vinsulfônicos com a celulose	13
Figura 7	Mecanismo de reação dos corantes diclorotriazina com a celulose	14
Figura 8	Probabilidade de fixação de um corante reativo bifuncional	15
Figura 9	Curvas de esgotamento dos corantes que integram a tricromia da gama Synozol K-HL utilizada no âmbito do estudo realizado	16
Figura 10	Processo de tingimento simulado	26
Figura 11	Estabilidade espectral do corante Vermelho Synozol K-HL	30
Figura 12	Estabilidade espectral do corante Vermelho Synozol K-HL, após diluição com solução tampão a pH 5	32
Figura 13	a) Estabilidade espectral do corante Azul Synozol K-HL; b) ponto isobéptico aos 625 nm	33
Figura 14	a) Estabilidade espectral do corante Azul Synozol K-HL, após diluição com solução tampão a pH 5; b) ponto isobéptico aos 625 nm	34
Figura 15	Estabilidade espectral do corante Amarelo Synozol K-HL	35
Figura 16	Estabilidade espectral do corante Amarelo Synozol K-HL, após diluição com solução tampão a pH 5	37
Figura 17	Estabilidade espectral do corante Avitera Red SE; b) ponto isobéptico 480 nm; c) ponto isobestico 580 nm	38

Figura 18	Estabilidade espectral do corante Avitera Deep Blue SE	39
Figura 19	Estabilidade espectral do corante Avitera Gold SE	40
Figura 20	Processo de tingimento convencional – processo de tingimento nº 1.....	41
Figura 21	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento convencional	41
Figura 22	Processo de tingimento nº 2	43
Figura 23	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 2	44
Figura 24	Processo de tingimento nº 3	46
Figura 25	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 3	46
Figura 26	Processo de tingimento nº 4	47
Figura 27	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 4	48
Figura 28	Processo de tingimento nº 5	49
Figura 29	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 5	50
Figura 30	Processo de tingimento nº 6	51
Figura 31	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 6	52
Figura 32	Processo de tingimento nº 7	53
Figura 33	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 7	54
Figura 34	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados em tricromia através do processo de tingimento nº 7	55
Figura 35	Processo nº 7 adaptado para utilização em máquinas industriais – processo de tingimento nº 8	56

Figura 36	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados em tricromia pelo processo de tingimento nº 8	57
Figura 37	Processo convencional – Processo de tingimento nº 1	58
Figura 38	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento convencional	58
Figura 39	Processo de tingimento nº 2	60
Figura 40	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 2	61
Figura 41	Processo de tingimento nº 3	62
Figura 42	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 3	63
Figura 43	Curvas de esgotamento dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados em tricromia pelo processo de tingimento nº 3	64

Índice de Tabela

Tabela 1	Grupos reativos usados em corantes reativos comerciais e respectivas condições de aplicação	12
Tabela 2	Receita de tingimento utilizada na aplicação isolada dos corantes da gama Synozol K-HL	26
Tabela 3	Receita de tingimento utilizada na aplicação isolada dos corantes da gama Avitera SE	27
Tabela 4	Receita de tingimento utilizada na aplicação em tricromia dos corantes da gama Synozol K-HL	27
Tabela 5	Receita de tingimento utilizada na aplicação em tricromia dos corantes da gama Avitera SE	27
Tabela 6	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 1	42
Tabela 7	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 2	44
Tabela 8	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 3	46
Tabela 9	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 4	48
Tabela 10	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 5	50

Tabela 11	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 6	52
Tabela 12	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 7	54
Tabela 13	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados em tricromia através do processo de tingimento nº 7	55
Tabela 14	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados em tricromia através do processo de tingimento nº 8	57
Tabela 15	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente pelo processo convencional	59
Tabela 16	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente pelo processo de tingimento nº 2	61
Tabela 17	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente pelo processo de tingimento nº 3	63
Tabela 18	Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Avitera SE quando aplicado em tricromia pelo processo de tingimento nº 3	65
Tabela 19	Avaliação do manchamento do testemunho multifibras antes do processo de ensaboamento	65
Tabela 20	Avaliação do manchamento do testemunho multifibras após o processo de ensaboamento	66
Tabela 21	Avaliação da mudança de cor das amostras da gama Synozol K-HI e Avitera SE.....	66
Tabela 22	Avaliação da cor por espectrofotómetro no sistema CIELab	6

1 Introdução

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

1.1 Enquadramento e motivação

O setor dos acabamentos têxteis e em particular o subsector do tingimento, debateu-se durante muitos anos com níveis de não conformidades extremamente elevadas, resultantes essencialmente de desvios da cor obtida em relação à cor pretendida.

Nos casos mais simples, esses defeitos podem ser corrigidos através de procedimentos adequados de correção de cor (remontas). No entanto, estas operações exercem forte impacto a vários níveis, nomeadamente aumentando o tempo total de processamento, o consumo de matérias-primas (corantes, auxiliares e água), reduzindo a qualidade do produto final e em última análise aumentando o impacto ambiental e consequentemente reduzindo a sustentabilidade dos processos.

Estudos realizados, demonstram que a ocorrência deste tipo de não conformidades incrementa os custos totais de processamento em cerca de 24-36%, no caso de uma simples correção da cor, e em cerca de 170-200% nos casos em que é necessário reprocessar na totalidade o tingimento [Park, 2009].

Apesar da evolução registada nos últimos anos, é ainda hoje bastante vulgar encontrarmos empresas onde o nível médio de não conformidades se situa na ordem de 30-40%. A principal explicação para este facto, reside essencialmente na utilização de processos que podem potenciar o aparecimento deste tipo de defeitos e na ausência de mecanismos de monitorização e controlo eficazes, que permitam detetar e corrigir atempadamente eventuais desvios do processo, atuando sempre que tal se justifique e não apenas após a sua conclusão.

Atualmente, o controlo do processo de tingimento assenta essencialmente na monitorização e controlo de algumas das mais importantes variáveis do sistema tintorial, nomeadamente a temperatura, a concentração de eletrólitos e o pH [Shamey, 2014].

O estudo do comportamento tintorial dos corantes permite conhecer mais detalhadamente a cinética do processo ao longo das diferentes fases de um tingimento, bem como avaliar a influência e importância de cada uma dessas variáveis na cinética tintorial, obtendo-se dessa forma informação imprescindível à otimização dos processos, no sentido de os tornar mais seguros, eficazes e económicos.

1.2 Objetivo

Pretendem-se com o desenvolvimento deste projeto avaliar a cinética tintorial dos corantes que integram duas distintas gamas de corantes reativos, de forma a identificar a sua maior ou menor propensão para a produção de tintos não conformes e estudar a possibilidade de introduzir alterações nos seus processos de aplicação, tendo em vista a sua otimização. Partindo dos resultados obtidos, procedeu-se a uma avaliação comparativa das duas gamas de corantes estudadas, identificando as suas vantagens e desvantagens relativas.

No âmbito do estudo realizado proceder-se-á também à avaliação das propriedades de solidez dos tintos produzidos com cada uma das tricromias, em especial no que se refere à solidez à lavagem.

1.3 Estrutura da dissertação

O presente trabalho está dividido em 5 capítulos, apresentando-se neste capítulo, o enquadramento e os objetivos do trabalho.

No segundo capítulo são apresentados os diversos conceitos teóricos relacionados com o desenvolvimento do trabalho prático, baseados na pesquisa bibliográfica realizada, referenciando os diferentes estudos que foram considerados relevantes para o desenvolvimento e compreensão da dissertação.

O terceiro capítulo consiste no desenvolvimento experimental, onde estão descritos todos os materiais utilizados, bem como os métodos e diferentes técnicas de análise desenvolvidas ao longo do presente trabalho.

No quarto capítulo são apresentados todos os resultados obtidos nos diferentes ensaios e métodos aplicados, bem como a análise e discussão dos mesmos.

O quinto capítulo apresenta as conclusões e as perspetivas futuras do trabalho desenvolvido.

2 Estado da arte

2.1 Fibras têxteis

As fibras têxteis são caracterizadas pela sua flexibilidade, finura e grande comprimento relativamente à dimensão transversal máxima, o que as torna aptas para aplicações têxteis.

Estas podem ter várias origens, podendo ser classificadas como naturais, artificiais e sintéticas, em função da sua origem. As primeiras são como o nome indica produzidas pela própria natureza, podendo citar-se entre elas as de origem celulósica (vegetal), como algodão e o linho, que são constituídas por cadeias poliméricas lineares de glucose e as de origem proteica (animal), tais como a lã ou a seda, que são constituídas por polímeros complexos compostos por diferentes tipos de aminoácidos.

As fibras artificiais ou regeneradas são por sua vez obtidas por processamento químico, utilizando como matéria-prima compostos naturais, constituindo as fibras de viscose e modal exemplos de fibras que se integram nesta classe, nas quais a matéria-prima utilizada na sua produção é a celulose.

Relativamente às fibras sintéticas, estas são obtidas por processamento químico de matérias-primas sintéticas, derivadas do petróleo, tal como acontece por exemplo com as fibras de poliéster e poliamida [Broadbent, 2001].

2.1.1 Fibras naturais celulósicas

As fibras naturais celulósicas são essencialmente constituídas por celulose ($(C_6H_{10}O_5)_n$), contendo no entanto também algumas impurezas tais como, gorduras, ceras, pectinas e pigmentos. Através de análise por raio X, é possível constatar que a celulose apresenta uma estrutura cristalina, com as suas cadeias moleculares orientadas de uma forma paralela, formando um polissacarídeo de cadeia longa e elevado peso molecular [Salem, 2001].

A celulose pode ser descrita como um polissacarídeo de cadeia longa, composto por um só tipo de monómero (glicose), cuja estrutura se encontra representada na figura 1.

A celulose apresenta também regiões amorfas contendo elevado número de grupos hidroxilo responsáveis por algumas das suas mais assinaláveis propriedades, nomeadamente a grande capacidade de absorção de água (natureza altamente hidrofílica), que lhe confere boas propriedades tintoriais e facilita a lavagem em meio aquoso [Nevell, 1995].

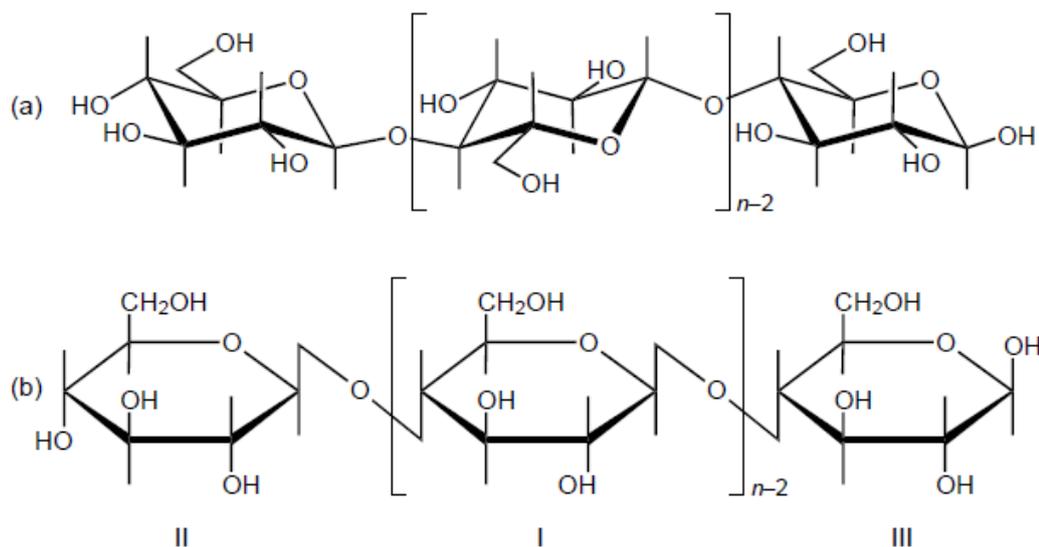


Figura 1 – Celulose: a) estrutura estendida; b) estrutura de Haworth. n = grau de polimerização [Nevell, 1995]

2.1.2 Algodão e suas Propriedades

A forma mais pura de celulose encontrada na natureza é obtida através da fibra de algodão, sendo esta proveniente da parte pilosa das sementes do fruto do algodoeiro do género *Gossypium* [Nevell, 2001].

As fibras de algodão são avaliadas pelo seu comprimento e diâmetro, sendo que as fibras mais longas são habitualmente consideradas de melhor qualidade. Normalmente um algodão de alta qualidade apresenta fibras com comprimento médio entre 25 a 60 mm e um diâmetro na ordem de 12 μm . O algodão com este tipo de propriedades mais conhecido é o de origem Egípcia. A maioria do algodão produzido é no entanto considerado de média qualidade, apresentando comprimento médio entre 12 e 33 mm e diâmetro na ordem de 15 μm .

O algodão produzido pelos países asiáticos apresenta geralmente as fibras mais curtas, com um comprimento que varia entre 9 e 25 mm e um diâmetro na ordem de 18 μm .

Os principais produtores mundiais de algodão são os Estados Unidos da América, a China, a Índia e o Paquistão, existindo no entanto outros países que, embora não sendo

produtores em tão larga escala, têm uma produção significativa, como por exemplo a Turquia, o México, o Brasil, o Egito e o Sudão [Nevell, 2001].

As fibras do algodão apresentam uma secção transversal em forma de feijão como se verifica na figura 2. Do ponto de vista estrutural podem ser divididas em quatro partes principais, que são a cutícula, o lúmen, a parede celular primária e a parede celular secundária tal como exemplificado na figura 3.

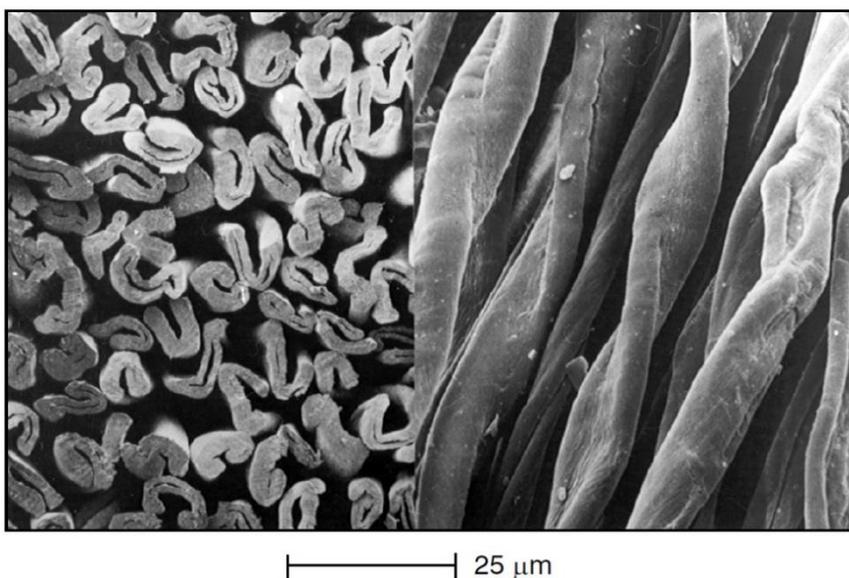


Figura 2 – Imagem das fibras de algodão cru obtida por microscopia eletrônica de varrimento [Nevell T. P. 1995]

O seu grau de cristalinidade obtido por análise de raios-X situa-se entre 70 e 80%. [Clark, 2011].

Tal como foi anteriormente referido, as fibras de algodão são constituídas maioritariamente por celulose, encontrando-se esta repartida pelas suas camadas primária e secundária. Na parede celular primária é possível encontrar também algumas impurezas, tais como ceras e gorduras [Choudhury, 2006], enquanto que a parede celular secundária é unicamente constituída por celulose. As impurezas também se podem encontrar na cutícula e no lúmen, nomeadamente ceras (0,4 a 1,2%), pectinas (0,4 a 1,2%), proteínas (1,0 a 1,9%), gorduras (0,7-1,6%), substâncias inorgânicas (0,7 a 1,6%) e outras substâncias (0,5 a 8,0%) [Hsieh, 2007] [Broadbent, 2001].

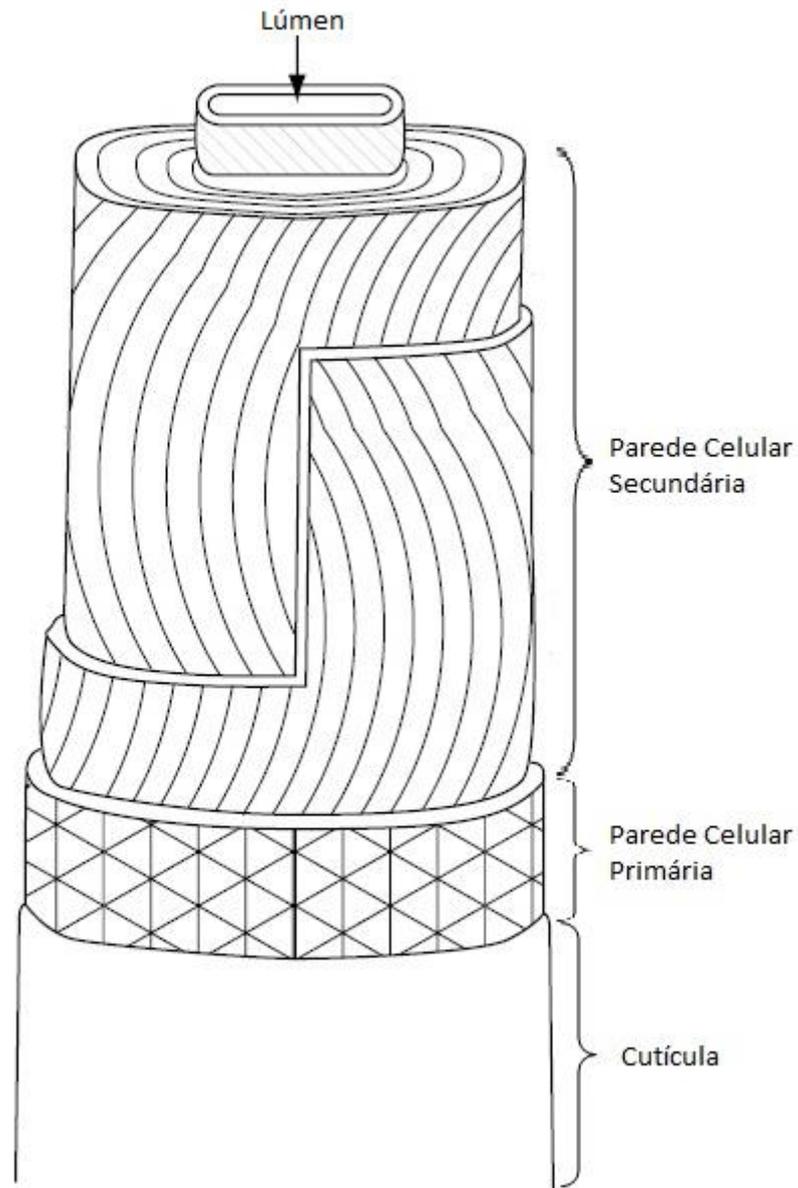


Figura 3 – Representação esquemática da estrutura da fibra de algodão [Nevell T. P. 1995]

No que se refere às suas propriedades mecânicas, as fibras de algodão apresentam um alongamento à rotura de até cerca de 10% em condições secas e uma tenacidade média na ordem de 25-45 cN/Tex. Em condições húmidas, a sua resistência à rotura melhora significativamente, tornando-se 10-20% mais resistente, devendo-se este facto às suas características micro e macroestruturais. Em condições atmosféricas normalizadas (65% humidade relativa e temperatura de 20° C) a sua taxa de recuperação de humidade é de cerca de 8% [Nevell, 1995] [Hsieh, 2010].

2.2 Corantes

Para um que composto possua cor tem que ter presente na sua estrutura pelo menos 5 a 6 ligações duplas conjugadas, sendo que este tipo de sistema permite uma extensa deslocalização dos eletrões ao longo da molécula. Isto permitir-lhe-á absorver energia correspondente a radiações com comprimento de onda na região visível do espectro eletromagnético, permitindo desta forma a absorção de parte da radiação visível que nela incide e conseqüentemente a formação de cor.

Os corantes são moléculas com estruturas complexas quando comparadas com a maiorias dos compostos orgânicos. Apesar dessa complexidade, a sua estrutura possui várias características em comum, sendo a maioria constituídos por vários anéis aromáticos, como o benzeno ou o naftaleno, ligados entre si por um sistema conjugado de ligações químicas. As moléculas dos corantes possuem também um ou mais cromóforos, de entre os quais se destacam os seguintes [Broadbent, 2001] [Shore, 1995]:

- $-N=N$ → grupo azo (corantes azo)
- $>C=O$ → grupo carbonilo (corantes antraquinónicos)
- $>C=$ → grupo arilmetano (corantes di- e tri-arilmetano)

Na estrutura das moléculas de corante é possível também encontrar grupos químicos denominados auxocromos, que funcionam como grupos dadores de eletrões, normalmente situados nos extremos da molécula, sendo os mais importantes os seguintes [Meier, 1963]:

- $-NH_2$ → amino
- $-NHR$ e $-NR_2$ → alquilamino e dialquilamino
- $-COOH$ → carbonilo
- $-SO_3$ → sulfónico
- $-OH$ → hidroxilo
- $-CN$ → ciano

2.2.1 Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química (cromóforo), ou quanto à forma de aplicação (tipo de interações que estabelecem com a fibra, ou a forma como nela ficam retidos), podendo neste último caso ser divididos nas seguintes classes [Broadbent, 1995]:

- Corantes Ácidos
- Corantes Azóicos
- Corantes Básicos
- Corantes Diretos
- Corantes Dispersos
- Corantes Sulfurosos
- Corantes de Cuba
- Corantes Reativos
- Corantes a Mordente
- Corantes de Complexo Metálico

2.2.2 Principais tipos de interações corante/fibra:

Os principais tipos de ligações químicas que podem ser estabelecidas entre os corantes e as fibras têxteis, são os seguintes [Broadbent, 2001]:

1. Ligações de Van der Waals – são ligações que se estabelecem entre as orbitais π presentes nas moléculas do corante e da fibra, ficando os corantes nela retidos pelas forças eletrostáticas que resultam deste tipo de interações. Este tipo de ligações ocorre principalmente quando as moléculas dos corantes são planares e longas, permitindo que se aproximem o máximo possível das moléculas da fibra. Apesar de se tratar de ligações de fraca intensidade, como estabelecem várias interações deste tipo ao longo da sua estrutura, acabam por adquirir uma importância acrescida neste contexto. Este tipo de ligações podem ser encontradas por exemplo no tingimento de fibras de lã com corantes ácidos e no tingimento do algodão com corantes diretos.

2. Ligações por pontes de Hidrogénio – são ligações que se estabelecem entre os átomos de hidrogénio covalentemente ligados na molécula de corante e pares de elétrões livres dos átomos dadores presentes na fibra. Estas ligações são comuns no tingimento da lã, seda e fibras sintéticas como o acetato de celulose.
3. Ligações iónicas – são ligações que se estabelecem através de uma atração mútua entre iões de cargas opostas, nomeadamente entre grupos amino e carboxilatos presentes em algumas fibras e grupos ionizados presentes nas moléculas dos corantes. Este tipo de ligações são comuns nos tingimento da lã, da seda e da poliamida com corantes ácidos.
4. Ligações covalentes – este tipo de ligações ocorre quando se estabelecem ligações por partilha de elétrões entre as moléculas de corante que contêm pelo menos um grupo reativo, sendo este um grupo eletrofílico e os grupos hidroxílicos ionizados presentes nas fibras, atuando estes como nucleófilos. Este tipo de ligações são específicas dos corantes reativos, sendo os únicos que conseguem estabelecer ligações covalentes com fibras têxteis, nomeadamente com o algodão, lã, seda e poliamidas.

2.3 Corantes Reativos

Em 1955, Rattee e Stephen, trabalhando para a ICI em Inglaterra, desenvolveram pela primeira vez um processo para tingir fibras de origem celulósica com corantes que possuíam na sua estrutura grupos diclorotriazina, os quais apresentam a capacidade de formar ligações covalentes com as fibras celulósicas. Para que essa reação pudesse ocorrer era necessário que a solução de tingimento apresentasse um pH alcalino, de forma a ionizar os grupos hidroxilos presente na celulose, sendo esta condição indispensável para que se estabelecessem ligações covalentes com o grupo reativo do corante [Broadbent, 2001].

2.3.1 Estrutura dos corantes reativos

Os corantes reativos possuem na sua grande maioria o cromóforo azo, sendo no entanto também possível encontrar os cromóforos antraquinona, trifenodioxazina e ftalocianina, como se pode constatar pelas estruturas dos corantes apresentados na figura 4 [Broadbent, 2001].

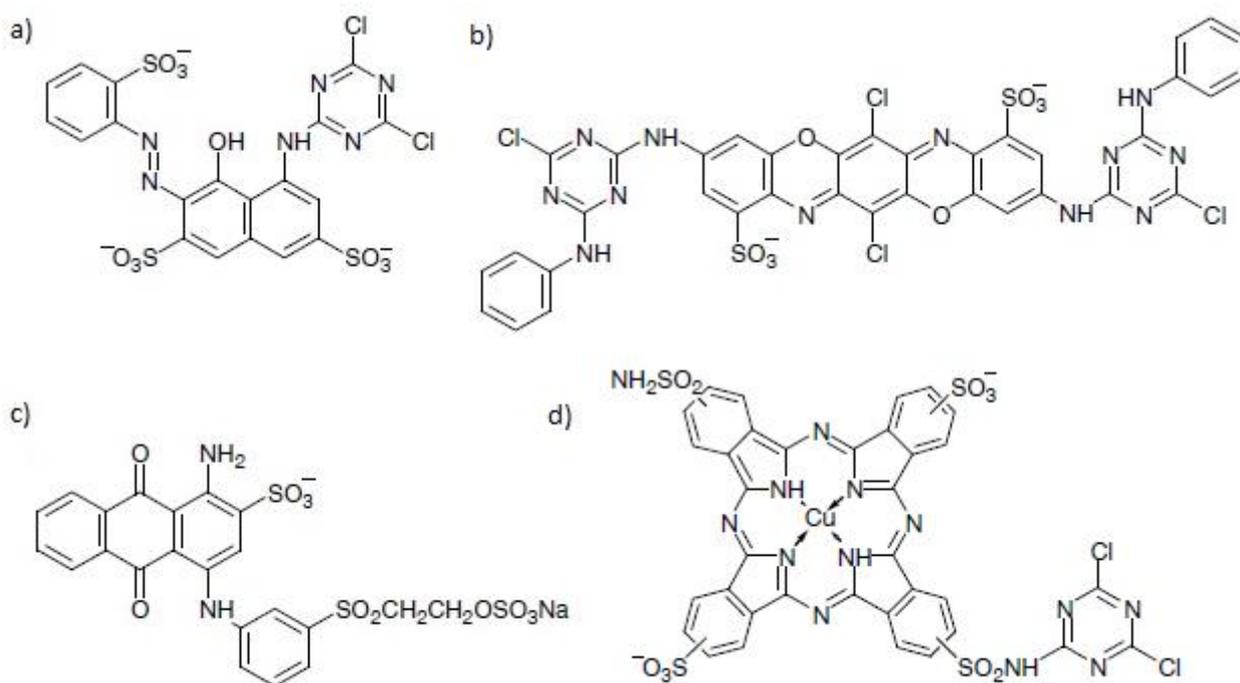


Figura 4 – Estrutura de corantes reativos com cromóforos a) Azo b) Trifenodioxazina c) Antraquinona d) Ftalocianina [Broadbent, 2001]

A principal característica desta classe de corantes é ter presente na sua estrutura pelo menos um grupo reativo, com capacidade para formar ligações covalentes com as fibras sobre as quais são aplicados. Os grupos reativos podem ser de diferentes tipos e de diferentes reatividades, o que vai condicionar as respetivas condições de aplicação, em especial no que se refere à temperatura de tingimento.

Na figura 5 apresentam-se as estruturas dos grupos reativos mais utilizados na atualidade:

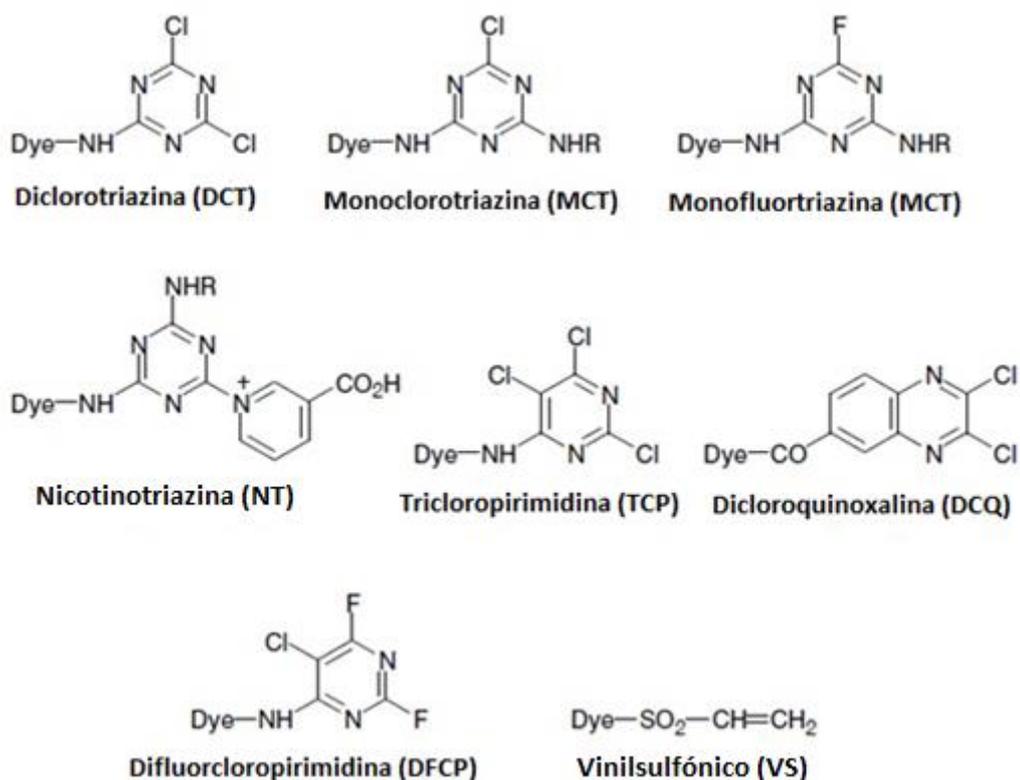


Figura 5 – Estrutura químicas dos principais grupos reativos [Broadbent, 2001]

Para além do grupo reativo, os corantes desta classe possuem também grupos sulfónicos (SO₃⁻), que lhes conferem solubilidade em água, um grupo de ligação entre o cromóforo e o grupo reativo e outros grupos químicos denominados auxocromos, que incrementam a deslocalização eletrónica e provocam desvios batocrómicos nos espetros de absorção dos corantes [Broadbent, 2001].

2.3.2 Reatividade e temperatura de aplicação dos corantes

Tal como foi anteriormente referido, os corantes reativos apresentam uma ampla gama de grupos reativos, com graus de reatividade bem diferenciados, tal como se pode constatar pela análise da tabela 1. Assim, podemos encontrar grupos reativos que reagem a temperaturas muito baixas (25-40 °C) como o diclorotriazina, outros que reagem a temperaturas elevadas (80 °C) como o monoclorotriazina e por fim aqueles que reagem a temperaturas intermédias (≈60 °C), como os vinilsulfónicos ou monofluortriazina [Broadbent, 2001].

Além da temperatura de tingimento, a reatividade dos corantes vai também influenciar as quantidades e o tipo de agentes alcalinos usados nos processos de tingimento [Broadbent, 2001].

Tabela 1 - Grupos reativos usados em corantes reativos comerciais e respectivas condições de aplicação [Broadbent, 2001]

Grupo Reactivo	Nome Comercial	Reatividade	Temperatura de Tingimento
Diclorotriazina	PROCION MX (DYSTAR)	Alta	25 - 40
Difluorcloropirimidina	LEVAFIX EA (DYSTAR)	Moderada/Alta	30 - 50
	DRIMARENE K (CLARIANT)		
Monofluortriazina	CIBACRON F (HUSTMAN)	Moderada	40 - 60
Vinilsulfônico	REMAZOL (DYSTAR)	Moderada	40 - 60
Dicloroquinoxalina	LEVAFIX E (DYSTAR)	Baixa	50 - 70
Monoclorotriazina	PROCION H (DYSTAR)	Baixa	60 - 80
	PROCION H-E (DYSTAR)		
Tricloropirimidina	DRIMARENE X (CLARIANT)	Baixa	80 - 95
Nicotinotriazina	KAYACELON REACT (KYK)	Moderada/Alta	100 - 130*

*tingimento em condições a pH neutro

2.3.3 Mecanismos de reação dos corantes reativos

Do ponto de vista do seu mecanismo de reação com as fibras, os grupos reativos podem ser agrupados em duas grandes famílias, os grupos reativos aromáticos, normalmente halogenetos de compostos heterocíclicos azotados, que reagem com a celulose através de reações de substituição nucleofílica e os grupos reativos alifáticos do tipo vinilsulfônico que reagem com a celulose através de reações de adição nucleofílica.

2.3.3.1 Adição nucleofílica

A adição nucleofílica a uma ligação dupla ativada constitui um dos principais mecanismos de reação na formação de ligações covalentes entre corantes reativos e as fibras celulósicas.

O primeiro estudo sistemático do ataque nucleofílico a uma ligação dupla ativada por um grupo reativo sulfônico foi feito por dois químicos de Harvard em 1935. Os corantes com o grupo vinilsulfônico reagem através deste tipo de mecanismo e são particularmente valorizados pela sua flexibilidade de aplicação no tingimento, constituindo por isso a base

de um grande número de gamas de corantes reativos comerciais. Geralmente este grupo está presente na molécula do corante de uma forma mascarada ou protegida, com o grupo reativo a ser gerado no decorrer da sua aplicação, estando esta reação representada na figura 6 [Renfrew, 1999].

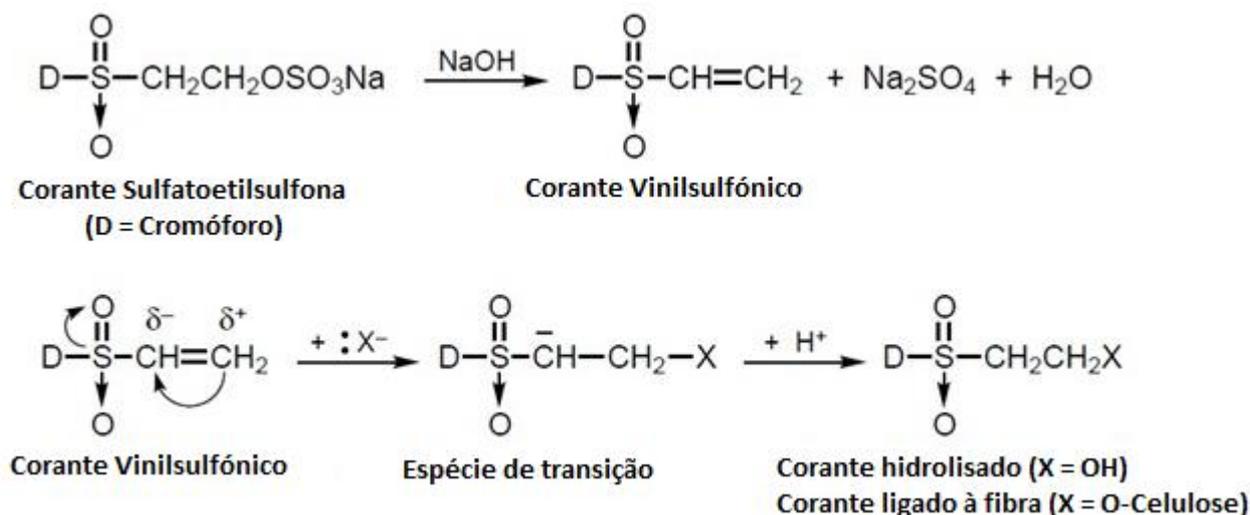


Figura 6 – Mecanismo de reação dos corantes vinilsulfônicos com a celulose [Shore, 1995]

Para que possa ocorrer o ataque nucleofílico por parte dos grupos hidroxilos da celulose, em primeiro lugar tem que ocorrer a eliminação do grupo precursor em condições alcalinas, de acordo com a reação representada na figura 6, de forma a libertar o sistema reativo vinilsulfônico. Neste sistema, a dupla ligação carbono-carbono é polarizada pelo grupo eletrofílico sulfonilo. Essa polarização confere um caráter positivo ao átomo de carbono terminal, favorecendo a adição nucleofílica por parte do anião celulosato ou do ião hidróxido da água, promovendo dessa forma a fixação do corante na fibra ou a sua hidrólise [Shore, 1995].

2.3.3.2 Substituição nucleofílica

Os grupos reativos que reagem por substituição nucleofílica são constituídos por anéis heterocíclicos aromáticos contendo átomos de azoto, encontrando-se sempre presente pelo menos um substituinte halogenado que, devido à sua eletronegatividade, atrai para si os eletrões, fazendo com que o carbono ao qual se encontra ligado adquira uma carga positiva, tornando-o mais propenso a poder ser atacado por um nucleófilo, nomeadamente pelos aniões celulosato ou pelos grupos hidroxilo da água. Em função do nucleófilo envolvido na reação, da mesma resultará a fixação do corante na fibra ou a sua

hidrólise, tal como representado na figura 7.

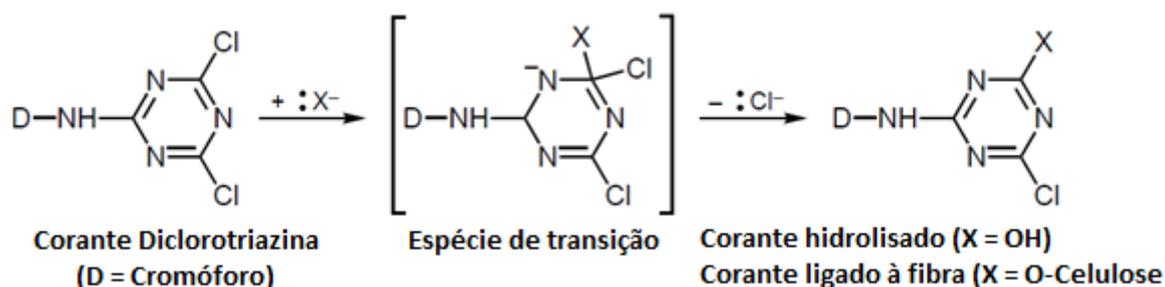


Figura 7 – Mecanismo de reação dos corantes diclorotriazina com a celulose [Shore, 1995]

2.3.4 Corantes reativos monofuncionais, bifuncionais e polifuncionais

Os corantes reativos monofuncionais caracterizam-se por apresentarem na sua estrutura apenas um grupo reativo, ao contrário dos bifuncionais que possuem dois grupos reativos por molécula de corante.

Os corantes bifuncionais podem ser classificados como homobifuncionais, sendo neste caso constituídos por dois grupos reativos iguais, ou heterobifuncionais, quando integram na sua estrutura dois grupos reativos diferentes. Os corantes heterobifuncionais são mais versáteis na sua aplicação, uma vez que podem ser aplicados numa gama mais alargada de temperaturas de tingimento e de pH, comparativamente com os corantes que contêm grupos reativos idênticos, sendo por isso menos sensíveis a variações destas duas variáveis do processo de tingimento [Broadbent, 2001].

Se a probabilidade de cada grupo reativo reagir com a fibra for por exemplo de 60%, e se for assumido que a hidrólise do primeiro grupo reativo não altera a reatividade do segundo, então a probabilidade de formação de ligações covalentes corante-fibra será de 84%, tal com exemplificado na figura 8, originando um acréscimo de 24% na quantidade de corantes fixado, quando comparando com um corante reativo monofuncional [Renfrew, 1999].



Figura 8 – Probabilidade de fixação de um corante reativo bifuncional

Os corantes reativos polifuncionais diferenciam-se dos bifuncionais por apresentarem na sua estrutura química três ou mais grupos reativos, aumentando dessa forma a probabilidade de estabelecerem ligações covalentes com a fibra.

2.3.5 Corantes reativos da gama Synozol K-HL

Os corantes reativos da gama Synozol K-HL possuem dois grupos reativos atualmente desconhecidos, apresentando boa reprodutibilidade em processos de tingimento por esgotamento. Ainda de acordo com a informação fornecida pelo fabricante, esta gama de corantes apresenta baixa sensibilidade aos vários parâmetros que envolvem o processo de tingimento, apresentando a tricromia utilizada no âmbito deste trabalho excelente compatibilidade, como o demonstram as curvas de esgotamento apresentadas na figura 9. As curvas de esgotamento apresentadas na figura 9 permitem ainda concluir que esta gama de corantes permite obter esgotamentos finais próximos dos 100%, proporcionado dessa forma rendimentos tintoriais muito elevados e reduzido teor de corante nos efluentes gerados, contribuindo dessa forma para uma redução do impacto ambiental do processo [Kisko, 2012].

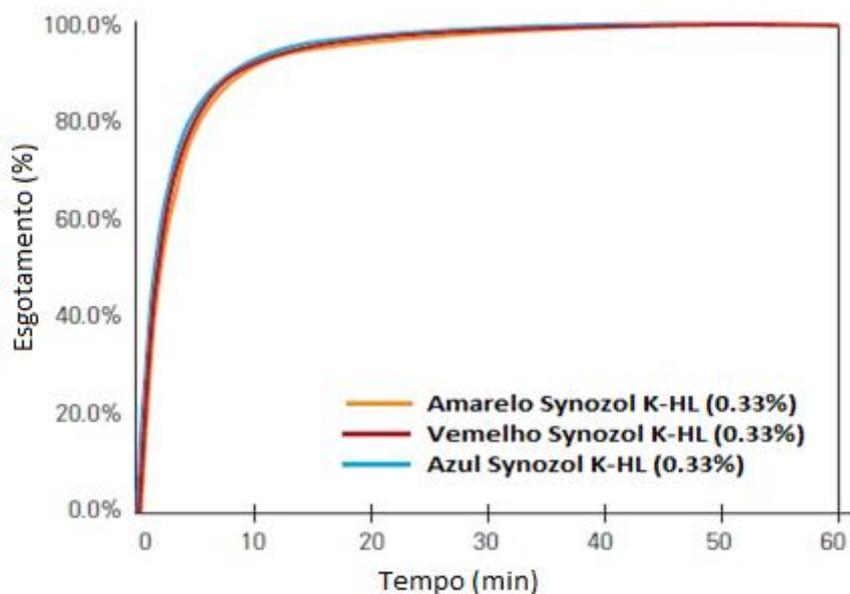


Figura 9 – Curvas de esgotamento dos corantes que integram a tricromia da gama Synozol K-HL utilizada no âmbito do estudo realizado [Kisko, 2012]

2.3.6 Corantes reativos da gama Avitera SE

Os corantes reativos da gama Avitera SE são polifuncionais, desconhecendo-se no entanto o número exato de grupos reativos que possuem, bem como a sua natureza. De acordo com a informação disponibilizada pelo fabricante, esta gama de corantes garante um elevado esgotamento, associado a uma elevada taxa de fixação de corante em fibras celulósicas, uma vez que apenas uma percentagem inferior a 5% do corante absorvido pela fibra não consegue com ela estabelecer ligações covalentes, comparativamente com os 15% a 30% associados à utilização dos corantes reativos convencionais. Ainda de acordo com o fabricante, o corante que não estabelece ligações covalentes com a fibra também é mais fácil de remover a baixas temperaturas, mesmo em soluções de tingimento com elevada concentração de eletrólitos.

Face a este comportamento o fabricante indica que se pode obter uma redução no consumo de água até cerca de 50 %, uma redução no consumo de energia e também uma redução na ordem dos 25% do tempo total de processamento [Huntsman, 2010].

2.3.7 Solidez dos tintos produzidos com corantes reativos

As propriedades de solidez dos materiais tingidos têm um impacto direto no ambiente e no dia-a-dia do consumidor. A crescente consciencialização dos consumidores para a importância do impacto ecológico provocado por este tipo de indústria e a cada vez maior procura de artigos com boa qualidade e elevada durabilidade, exige que estes sofram pequenas alterações de tonalidade e intensidade da cor durante a sua vida útil, reforçando desta forma a importância dos níveis de solidez dos tintos produzidos.

Assim, as empresas deste setor devem prestar especial atenção à solidez à luz, à água clorada, à lavagem, entre outras, de forma a responderem aos anseios dos seus clientes. Uma vez que os níveis de solidez dos tintos produzidos estão em grande parte dependentes dos corantes utilizados no tingimento, é crucial que a sua seleção seja efetuada de forma criteriosa, sempre tendo em consideração as especificações definidas no caderno de encargos do cliente [Perkins, 1996].

De uma forma geral os corantes reativos caracterizam-se por proporcionarem bons níveis de solidez à lavagem e à fricção, em grande parte devido à formação de ligações covalentes com as fibras sobre as quais são aplicados [Stephen, 2017].

2.4 Tratamento prévio das fibras de algodão

Algumas das impurezas presentes nas fibras de algodão, tais como as ceras, as gorduras, entre outras, conferem-lhe características hidrofóbicas que dificultam as operações de tingimento, estamparia e acabamentos. Assim, antes de proceder à realização destes processos é necessário remover estas impurezas, de forma a aumentar a sua hidrofiliabilidade e consequentemente a facilidade de penetração nas fibras das soluções utilizadas nestes processos. Além das impurezas anteriormente citadas, as fibras de algodão apresentam no estado cru uma coloração amarelada, característica que resulta da presença de pigmentos naturais que vão condicionar o processo de coloração e que por isso se torna também importante remover [Clark, 2011] [Hickman, 1995].

2.4.1 Fervura alcalina

A fervura alcalina é um tratamento realizado numa solução de hidróxido de sódio contendo um detergente molhante, que tem como objetivo emulsificar as ceras e saponificar as gorduras, solubilizando-as na solução. A realização deste tratamento permite também eliminar outras impurezas como as pectinas e hidrolisar as proteínas [Choudhury, 2006] [Hickman, 1995].

2.4.2 Branqueio

Para eliminar o corante natural do algodão, é necessário proceder a um tratamento de branqueação, que pode ser efetuado com hipoclorito de sódio ou com peróxido de hidrogénio em meio alcalino, sendo este o reagente mais utilizado para este efeito. [Choudhury, 2006] [Hickman, 1995].

2.5 Tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos

O processo de tingimento de fibras celulósicas por esgotamento com corantes reativos é relativamente simples, tendo inicialmente sido desenvolvido por Rattee e Stephen por volta do ano de 1955 e sendo ainda usado nos dias de hoje, independentemente do grupo reativo integrado nas moléculas do corante [Broadbent, 2001].

Normalmente o tingimento é iniciado a pH neutro ou ligeiramente ácido (entre 5,5 e 6,5), adicionando à solução de tingimento os vários auxiliares, com a exceção do agente alcalino. Os auxiliares adicionados no início do processo e respetivas concentrações, estão dependentes do tipo de material a ser tingido e da qualidade da água utilizada, podendo ser, molhantes, sequestrantes, agentes anti-vinco, retardadores de migração do corante entre outros.

O eletrólito pode ser adicionado logo no início do processo, ou doseado durante a fase inicial do tingimento. Nas cores claras ou muito claras, o processo mais indicado passa pela adição inicial do corante (podendo este também ser doseado), e pelo doseamento do eletrólito, de modo a não aumentar a substantividade entre o corante e a fibra, regulando dessa forma a velocidade de esgotamento, para reduzir a possibilidade de ocorrência de manchamentos.

2.5.1 Etapas do processo de tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos

O tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos, pode ser dividido em duas fases, a cinéticas e a termodinâmica [Salem, 2001].

A fase cinética pode ainda ser dividida em três sub-fases distintas que são:

- 1ª fase – Difusão do corante na solução de tingimento

A velocidade de difusão do corante na solução depende essencialmente da agitação e da solubilidade do corante, dependendo esta do número de grupos solubilizantes (normalmente grupos sulfônicos) presentes na molécula do corante.

- 2ª fase – Adsorção do corante à superfície da fibra

Nesta fase ocorre a transferência do corante da solução de tingimento para a superfície da fibra, estando a velocidade de adsorção dependente do tipo de cargas que se desenvolvem na sua superfície [Gamal, 2010].

- 3ª fase – Difusão do corante da superfície para o interior da fibra

Esta fase é a mais lenta do processo, sendo por isso aquela que mais condiciona a velocidade global do tingimento [Clark, 2009].

É nesta fase que ocorre a migração das moléculas de corante da superfície da fibra para o seu interior, distribuindo-se posteriormente de forma uniforme pela mesma, até atingir o ponto de equilíbrio da reação.

No tingimento das fibras celulósicas, a difusão do corante no interior das fibras pode ser explicado pelo modelo da matriz rígida porosa, de acordo com o qual os poros das suas regiões amorfas têm tendência a inchar e a serem totalmente preenchidos pela solução de tingimento (maioritariamente constituída por água), proporcionando dessa forma um caminho para o movimento das moléculas de corante no seu interior [Nevell, 1995].

Por sua vez, na fase termodinâmica ocorre a reação do corante com a fibra, através da formação de ligações covalentes entre o grupo reativo do corante e os grupos hidroxilo da fibra celulósica.

2.5.2 Variáveis do processo que condicionam o processo de tingimento das fibras celulósicas com corantes reativos

Alguns dos fatores que mais influência exercem no desenrolar do processo de tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos são o pH da solução de tingimento, a razão de banho, a concentração de eletrólito, a temperatura de tingimento e o tipo de fibras que vai ser tingida. Assim, passaremos de seguida a detalhar a forma como cada uma destas variáveis influencia o processo de tingimento.

- pH da solução de tingimento

O pH da solução de tingimento não deve habitualmente ser superior a 11, mesmo nos corantes de menor reatividade. Para a maioria dos corantes utilizados na indústria têxtil, o pH deve situar-se entre 10,5 e 11 [Broadbent, 2001].

Valores de pH demasiado elevados podem conduzir a um menor rendimento do processo, devido à redução da substantividade, provocada pelo excesso de grupos hidroxilo ionizados na celulose, os quais devido à sua carga negativa promovem um aumento da repulsão eletrónica entre o corante e a fibra. Outro fator que pode também estar na origem da redução do rendimento nestas condições é a maior quantidade de corante hidrolisado que se poderá formar, reduzindo dessa forma o número de moléculas de corante com capacidade de reagir com a fibra [Broadbent, 2001].

Por outro lado, se o pH da solução de tingimento for demasiado baixo, a velocidade de reação entre o corante e a fibra diminui, devido à existência de um menor número de grupos hidroxilos ionizados na celulose, dificultando dessa forma a formação de ligações covalentes corante-fibra.

- Relação de banho (RB)

A relação de banho é um fator muito importante nos processos de tingimento por esgotamento, visto que esta é inversamente proporcional ao rendimento tintorial, o que faz com que quanto maior for a RB, menor será a percentagem de corante esgotado e vice-versa. O aumento da RB pode provocar uma redução significativa do rendimento tintorial, verificando-se no entanto que os corantes de maior afinidade são menos sensíveis a alterações deste parâmetro do processo [Shore, 1995] [Broadbent, 2001].

- Concentração de eletrólitos

As fibras celulósicas quando imersas em água adquirem um potencial elétrico negativo à sua superfície, situação que condiciona fortemente a adsorção dos corantes reativos, uma vez que estes apresentam também um caráter aniônico [Stephen, 2017].

A adição de eletrólito neutro à solução de tingimento, nomeadamente cloreto de sódio (NaCl) ou sulfato de sódio (Na₂SO₄), permite neutralizar parcialmente esse potencial elétrico negativo que se estabelece à superfície da fibra, reduzindo dessa forma a repulsão eletrônica exercida sobre a parte aniônica dos corantes. Assim, numa solução de tingimento a pH neutro, os corantes reativos apresentarão rendimentos tão mais elevados quanto maior for a concentração de eletrólito em solução, desde que se garanta que o corante se encontra totalmente dissolvido [Peters, 1975] [Stephen, 2017].

No entanto, se as quantidades de eletrólito forem demasiado elevadas, pode ocorrer um aumento do estado de agregação dos corantes, fator que pode conduzir a uma redução do rendimento tintorial [Shore, 1995].

- Temperatura da solução de tingimento

Cada corante reativo tem uma temperatura específica de reação, em função do grupo reativo que se encontra integrado na sua estrutura, tal como se pode constatar pela análise da tabela 1. Deve no entanto ter-se também em atenção que temperaturas de tingimento mais elevadas reduzem o rendimento da fase cinética do processo que ocorre em meio neutro. Esta situação deve-se ao facto de o tingimento ser um processo exotérmico, razão pela qual temperaturas mais elevadas promovem a reação inversa e não a reação direta [Annadurai, 2008].

- Natureza da fibra:

O rendimento tintorial obtido no tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos pode variar significativamente, em função do tipo de fibra onde estes são aplicados. Assim, verifica-se que em condições de tingimento semelhantes, o esgotamento na viscose é maior que no algodão mercerizado e neste maior que no algodão branqueado.

2.6 Monitorização e controlo dos processos de tingimento

Na generalidade das empresas deste setor, o controlo dos processos de tingimento faz-se através da monitorização de algumas das mais importantes variáveis do sistema, nomeadamente a temperatura, a concentração de eletrólito e o pH. No entanto, apesar de importante, o controlo destas variáveis não garante por si só a obtenção dos resultados pretendidos, uma vez que pequenas alterações de qualquer uma das outras variáveis do sistema que não são monitorizadas poderão levar ao aparecimento de resultados indesejados. No sentido de colmatar estas deficiências na monitorização e controlo dos processos de tingimento, foram desenvolvidos dispositivos que têm a capacidade de medir a absorvância da solução de tingimento e tratar os dados recebidos de forma a determinar a concentração dos corantes presentes na solução de tingimento. Recorrendo a este tipo de tecnologia é possível monitorizar em temporal a evolução do processo de tingimento, obtendo a informação acerca dos esgotamentos de cada corante [Comelo, 2002]. Este tipo de sistemas de monitorização podem ser classificados como diretos ou indiretos.

Nos sistemas de monitorização direta, a análise da solução de tingimento é efetuada sem que esta sofra qualquer alteração. O processo de análise inicia-se com a recolha de uma amostra normalmente de pequeno volume de solução, que posteriormente é enviada para uma ou mais células incorporadas num espectrofotómetro, obtendo-se dessa forma a leitura de absorvância ou transmitância da solução num dado instante. Este tipo de análise apresenta no entanto alguns inconvenientes, nomeadamente a possível ocorrência de erros associados às leituras de soluções de tingimento que contenham corantes agregados ou parcialmente insolúveis, ou a ocorrência de desvios do perfil espectral dos corantes na presença de eletrólitos ou agentes alcalinos.

Nos sistemas de monitorização indireta, uma amostra da solução de tingimento é recolhida e posteriormente diluída. Uma correta seleção do solvente utilizado pode evitar a presença de corante agregado na solução, ou a ocorrência de desvios do perfil espectral dos corantes, eliminando dessa forma os possíveis erros associados aos sistemas de monitorização direta. Também no caso de se utilizarem corantes com reduzida solubilidade, como acontece por exemplo com os corantes dispersos, a utilização de um solvente adequado permite proceder à sua dissolução e posterior análise espectrofotométrica.

Através dos dados recolhidos pelo espectrofotómetro e aplicando a lei de Beer-Lambert é possível determinar a concentração de corante presente na solução em cada instante do processo de tingimento e a partir daí calcular as respetivas curvas de esgotamento dos corantes [Park, 2009] [Zhao, 2014].

Com a aplicação deste tipo de tecnologia de monitorização é possível obter informação crucial acerca da cinética tintorial, que permite não apenas monitorizar e controlar os processos de tingimento de uma forma bastante mais objetiva, mas também recolher informação essencial, capaz de permitir otimizar os processos de tingimento através da introdução de correções que visem alterar o comportamento dos corantes nas etapas mais críticas do processo, nomeadamente naquelas em que se registre uma velocidade de tingimento considerada excessiva e potenciadora da ocorrência de não conformidades no tingimento [Zhao, 2014].

3 Desenvolvimento experimental

A realização do presente trabalho teve como objetivo proceder à análise crítica dos processos de tingimento de fibras de algodão com duas gamas diferentes de corantes reativos, com o intuito de identificar os seus pontos críticos e avaliar a possibilidade de introduzir alterações nos mesmos suscetíveis de reduzir a probabilidade de obtenção de tintos não conformes, os tempos de processamento e, de uma forma genérica, os custos associados ao processo de tingimento.

Para tal, procedeu-se ao estudo da cinética tintorial de uma tricromia de corantes reativos da gama Synozol K-HL e de uma tricromia da gama Avitera SE, procurando avaliar e otimizar os respetivos comportamentos tintoriais, bem como as propriedades de solidez à lavagem dos tintos produzidos.

3.1 Materiais e métodos

No desenvolvimento do presente trabalho avaliou-se a cinética tintorial de cada um dos corantes constituintes das tricromias estudadas quando aplicados isoladamente e em tricromia. Para tal, foram determinadas as respetivas curvas de esgotamento nas várias condições de aplicação testadas, tendo as mesmas sido obtidas por recurso a técnicas de análise espectrofotométrica que associadas à aplicação da lei de Beer-Lambert permitiram quantificar a concentração dos corantes em solução, no decorrer de várias etapas do processo de tingimento.

3.2 Material utilizado.

No âmbito do desenvolvimento laboratorial procedeu-se ao tingimento de fio 100% CO, 12 Ne, constituído por dois cabos, com a torção de 7 voltas/cm, com os corantes Vermelho Synozol K-HL, Azul Synozol K-HL, Amarelo Synozol K-HL, Avitera Red SE, Avitera Deep Blue SE e Avitera Gold SE.

Os corantes da gama Synozol KH-L e o fio de algodão foram gentilmente cedidos pela empresa MundoTêxtil enquanto os corantes da gama Avitera foram gentilmente oferecidos pela empresa Huntsman (Portugal).

O cloreto de sódio, carbonato de sódio e o ácido cítrico foram fornecidos pelo Laboratório de Ultimação da Universidade do Minho.

A solução tampão (pH 5) utilizada na análise da estabilidade espectral dos corantes, é constituída por de ácido cítrico 0,096M e hidróxido de sódio 0,2M.

3.3 Métodos

3.3.1 Determinação das curvas de calibração dos corantes

Para permitir a quantificação do corante em solução através da aplicação da lei de Beer-Lambert, começou-se por proceder à determinação das curvas de calibração dos vários corantes estudados.

Para tal, preparou-se uma solução-mãe de corante com a concentração de 0,25 g/L. Posteriormente esta solução foi colocada no SIMCOR (Sistema Integrado de Monitorização da Cor), o qual procedeu de forma automática à preparação e análise de 6 soluções padrão com a concentração de 0,005 g/L, 0,01 g/L, 0,02 g/L, 0,03 g/L, 0,04 g/L e 0,05 g/L.

A análise foi realizada na região dos 380-680 nm com intervalos de 5 nm, tendo sido obtida uma curva de calibração para cada um dos comprimentos de onda analisados.

3.3.2 Análise da estabilidade espectral dos corantes

A aplicação da lei de Beer-Lambert na quantificação dos corantes em solução só é possível se entre outros pressupostos for possível garantir a estabilidade espectral dos corantes no decorrer do processo de análise.

De forma a garantir este pressuposto foram preparadas soluções de cada corante com a concentração de 0,05 g/L, avaliando-se de seguida a influência dos diversos reagentes utilizados no tingimento, em especial eletrólito neutro e agente alcalino na estabilidade espectral do corante. Para tal, simularam-se tingimentos, reproduzindo fielmente os processos utilizados e recomendados para cada um dos corantes, sem que no entanto fosse introduzido qualquer substrato na solução de tingimento. No decorrer do processo simulado que se encontra representado na figura 10, foram recolhidas e avaliadas no SIMCOR várias amostras de solução, obtendo os respetivos espetros na região dos 380-680nm.

Como se pode constatar pelo processo apresentado, a solução continha inicialmente apenas corante, tendo posteriormente sido adicionado cloreto de sódio e carbonato de sódio, à medida que o processo ia evoluindo. As amostras de solução foram recolhidas de 4 em 4 minutos. Só se procedeu ao avanço de uma fase para a outra após

serem obtidos 3 espectros estáveis consecutivos.

As quantidades de agente alcalino e eletrólito usados no tingimento simulado são as mesmas que são habitualmente usadas nos processos de tingimento.

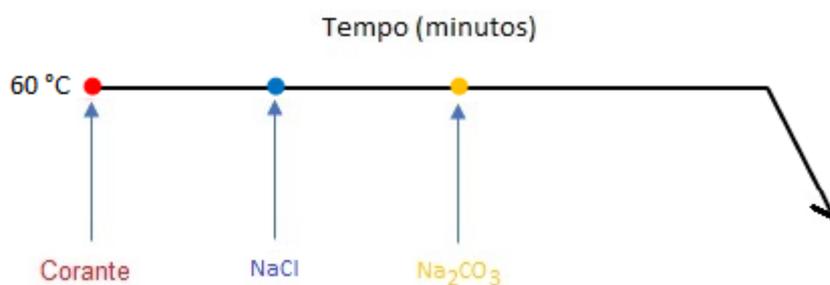


Figura 10 – Processo de tingimento simulado

3.3.3 Estudo da cinética de tingimento

O estudo da cinética de tingimento dos corantes aplicados isoladamente ou em tricromia, foi realizado a partir da análise das respetivas curvas de esgotamento.

Para obter as curvas de esgotamento recorreu-se à utilização do Sistema Integrado de Monitorização da Cor (SIMCOR), que automaticamente recolheu amostras de solução de tingimento a intervalos de tempo de 5 minutos, avaliando-as de seguida na região dos 380-680 nm.

Com base na informação recolhida e nas curvas de calibração previamente realizadas, o sistema calcula de seguida os esgotamentos pontuais de cada corante e constrói as respetivas curvas de esgotamento.

A cinética tintorial dos corantes da gama Synozol K-HL e da gama Avitera SE foram avaliados com base em tingimentos realizados de acordo com as receitas descritas nas tabelas 2, 3, 4 e 5.

Tabela 2 – Receita de tingimento utilizada na aplicação isolada dos corantes da gama Synozol K-HL

Reagentes	Concentrações
Corante (%)	1
Cloreto de Sódio (g/L)	50
Carbonato de Sódio (g/L)	20

Tabela 3 – Receita de tingimento utilizada na aplicação isolada dos corantes da gama Avitera SE

Reagentes	Concentrações
Corante (%)	1
Cloreto de Sódio (g/L)	60
Carbonato de Sódio (g/L)	16

Tabela 4 – Receita de tingimento utilizada na aplicação em tricromia dos corantes da gama Synozol K-HL

Reagentes	Concentrações
Vermelho Synozol K-HL (%)	0,33
Azul Synozol K-HL (%)	0,33
Amarelo Synozol K-HL (%)	0,33
Cloreto de Sódio (g/L)	50
Carbonato de Sódio (g/L)	20

Tabela 5 – Receita de tingimento utilizada na aplicação em tricromia dos corantes da gama Avitera SE

Reagentes	Concentrações
Avitera Red SE (%)	0,33
Avitera Deep Blue SE (%)	0,33
Avitera Gold SE (%)	0,33
Cloreto de Sódio (g/L)	60
Carbonato de Sódio (g/L)	16

3.3.4 Lavagens e ensaboamento das amostras tingidas

Após conclusão processo de tingimento, procede-se à remoção do corante não fixado presente na fibra, executando em primeiro lugar uma lavagem com água a 60 °C durante 10 minutos, de forma a remover a maior quantidade possível dos auxiliares utilizados. Posteriormente executa-se um tratamento de neutralização da amostra, numa solução de ácido acético a pH 5,5 – 6,5 durante 10 minutos, à temperatura de 40 °C. Após concluir esta etapa do processo, realizou-se uma nova lavagem com água a 60 °C durante 10 minutos. Por fim as amostras foram enxaguadas em água fria corrente.

As amostras foram de seguida secas e divididas em duas partes, efetuando de seguida um processo de ensaboamento em apenas uma das partes.

A operação de ensaboamento foi realizada de acordo com as indicações fornecidas pelos fornecedores dos corantes. Assim, as amostras tingidas com os corantes da gama Synozol K-HL foram ensaboadas à ebulição, enquanto as amostras tingidas com os corantes da gama Avitera SE foram ensaboadas à temperatura de 60 °C. Em ambos os processos o tempo de duração do tratamento é de 10 minutos após atingir a temperatura de tratamento. O detergente utilizado foi Albatex DS a uma concentração de 2 g/L.

3.3.5 Avaliação da quantidade de corante removido no decorrer do processo de ensaboamento

Para se proceder à avaliação da quantidade de corante removido das amostras no decorrer do processo de ensaboamento, determinou-se a diferença de cor (ΔE) entre as amostras ensaboadas e não ensaboadas, recorrendo-se para tal à utilização de um espectrofotómetro de reflexão Datacolor SF 600 PLUS, equipado com o software Datacolor Macth Textile versão 1.0.

3.3.6 Avaliação da solidez à lavagem das amostras tingidas

A avaliação da solidez dos tintos à lavagem foi realizada de acordo com a norma ISO 105-C06:1994 (lavagem doméstica e industrial), procedimento C2S, à temperatura de 60 °C, utilizando um volume de banho de 50mL, durante 30 minutos, na presença de 25 esferas metálicas. Foi utilizado como testemunho o tecido SDCE multifibras DW – BS EN ISO 105 F10.

Após a realização dos ensaios procedeu-se à avaliação do manchamentos do tecido testemunho e da alteração da cor das amostras tingidas, recorrendo para o efeito à utilização da escala de cinzentos.

4 Apresentação e discussão dos resultados

4.1 Avaliação da estabilidade espectral dos corantes da gama Synozol K-HL

4.1.1 Corante Vermelho Synozol K-HL

Avaliando os espectros apresentados na figura 11 verifica-se que a absorvância da solução diminui após a adição do eletrólito, voltando a diminuir após a adição do agente alcalino. Esta situação poderá dever-se ao aumento do estado de agregação do corante, com a consequente redução do número de espécies absorventes em solução, originado dessa forma os desvios hipocrômicos registados.

Estes resultados estão de acordo com estudos anteriormente realizados por outros autores, que também comprovaram uma redução do número de espécies absorventes em solução após a adição do eletrólito [Santos, 2008].

Pode também concluir-se que as alterações registadas são mais intensas após a adição do agente alcalino, podendo por isso inferir-se que o corante é mais sensível à agregação na presença do carbonato de sódio do que do cloreto de sódio.

Após a adição do eletrólito verifica-se também um ligeiro alargamento da banda de absorção sem que se registre nenhum desvio significativo do comprimento de onda de máxima de absorção. No entanto, após a adição do agente alcalino regista-se um ligeiro desvio batocrômico, deslocando o comprimento de onda de máxima absorção de 515 nm para 520 nm.

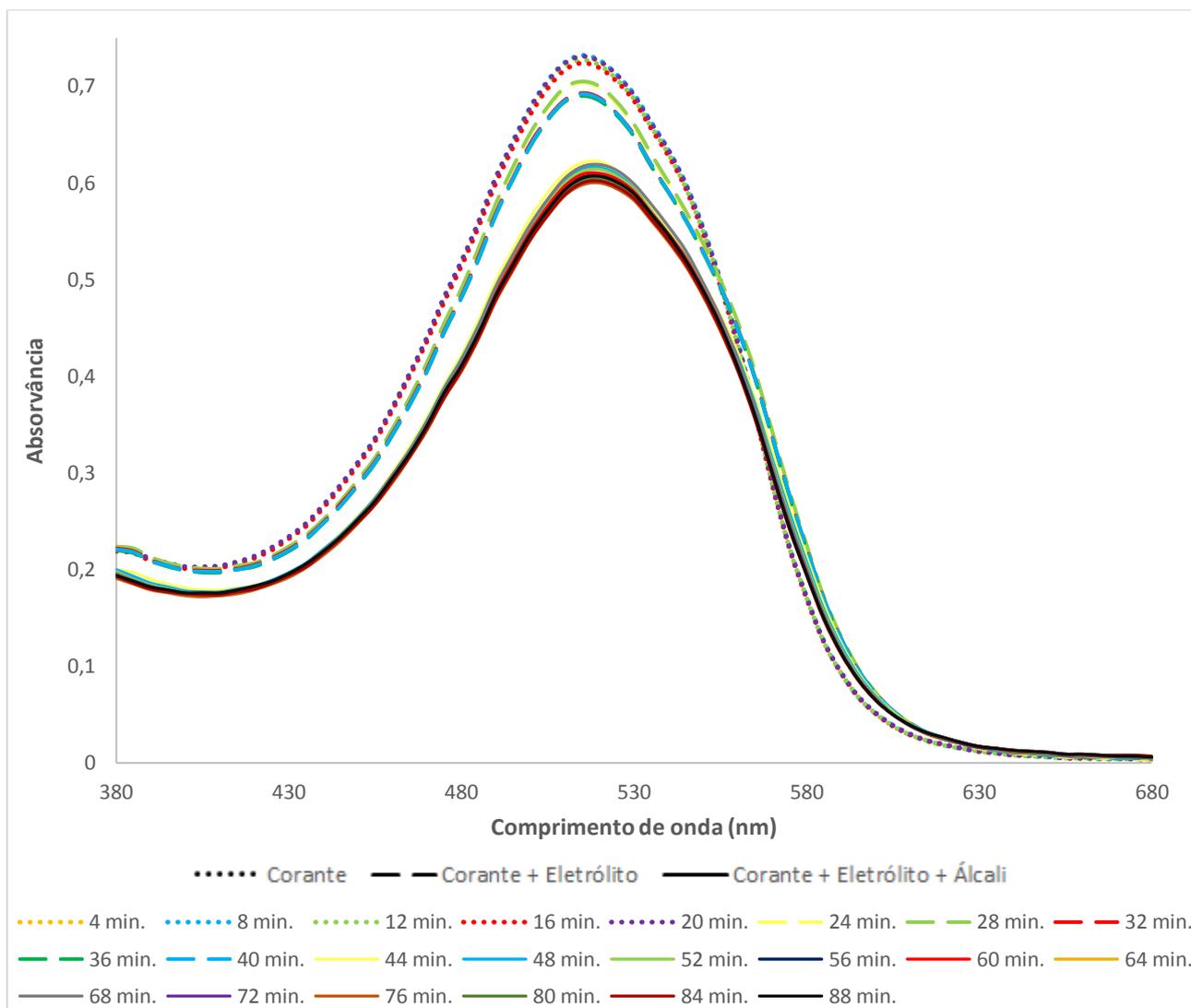


Figura 11 – Estabilidade espectral do corante Vermelho Synozol K-HL

4.1.2 Corante Vermelho Synozol K-HL após diluição com solução tampão a pH 5

Dados os desvios espectrais registados no decorrer da análise das soluções de tingimento do corante Vermelho Synozol K-HL, optou-se por avaliar a sua estabilidade espectral após diluição com uma solução tampão a pH 5, com a composição anteriormente descrita no ponto 3.2.

Os resultados obtidos, apresentados na figura 12, permitem concluir que, nestas condições, a adição do eletrólito neutro não altera significativamente o perfil espectral da solução.

Outro fator muito importante que se verifica quando analisamos os espectros da figura 12, é o desaparecimento do alargamento da banda de absorção que anteriormente ocorria após a adição do sal e do agente alcalino.

Com a adição do agente alcalino continua no entanto a verificar-se uma diminuição da absorvância da solução ao comprimento de onda de máxima de absorção, bem como um ligeiro desvio batocrómico, fazendo com que o comprimento de onda de máxima absorção passe de 515nm para os 520nm.

Face aos resultados obtidos, contacta-se que a análise espectrofotométrica das soluções de tingimento do corante Vermelho Synozol K-HL e posterior aplicação da lei de Beer-Lambert na quantificação do corante em solução, tornar-se-á mais precisa se a análise das soluções for precedida de uma diluição com a solução tampão a pH 5 especificada. Será no entanto necessário neste caso utilizar dois modelos de calibração, um aplicável às soluções recolhidas no decorrer da fase de tingimento que decorre a pH neutro e outro aplicável às soluções de tingimento recolhidas na fase do processo que decorre em condições alcalina, dada a descida significativa da absorvância registada após a adição do agente alcalino à solução.

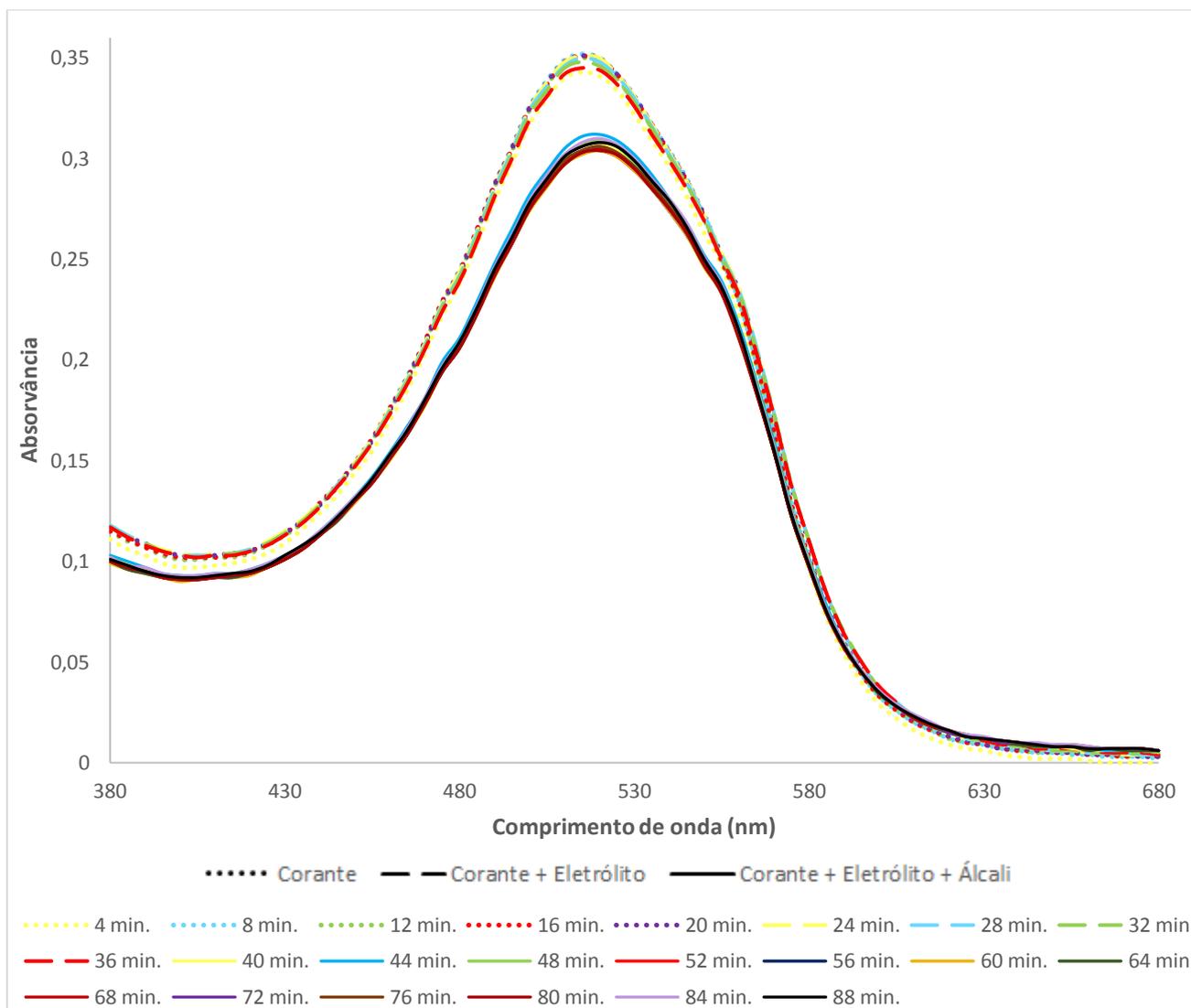


Figura 12 – Estabilidade espectral do corante Vermelho Synozol K-HL, após diluição com solução tampão a pH 5

4.1.3 Corante Azul Synozol K-HL

Avaliando os espectros representados na figura 13a, é perceptível que a absorvância da solução de tingimento diminui após a adição do eletrólito neutro, voltando a diminuir de intensidade com a adição do agente alcalino. Para além destes desvios hipocrômicos, verifica-se também neste caso um ligeiro alargamento da banda de absorção após a adição do eletrólito neutro. No entanto, o comprimento de onda de máxima absorção mantém-se praticamente inalterado.

Uma análise mais detalhada dos espectros apresentados na figura 13a permite ainda verificar que os vários espectros se cruzam no comprimento de onda de 625 nm, formando um ponto isobéstico bem definido, como podemos verificar na figura 13b.

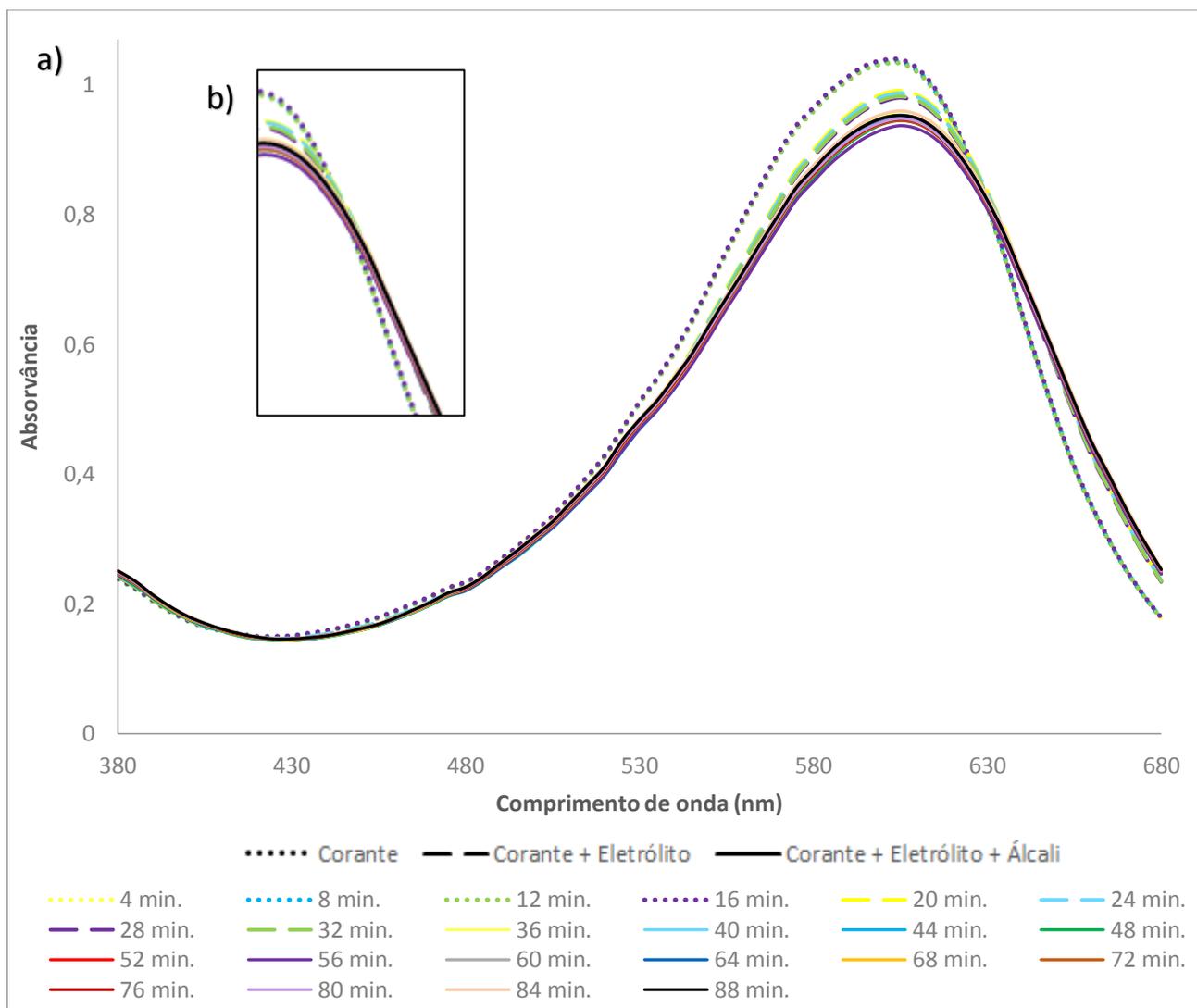


Figura 13 – a) Estabilidade espectral do corante Azul Synozol K-HL; b) ponto isobstético aos 625 nm

4.1.4 Corante Azul Synozol K-HL após diluição com solução tampão a pH 5

Dada a evidência de desvios espectrais significativos, optou-se também neste caso por avaliar a estabilidade espectral da solução de tingimento após diluição com a solução tampão referenciada no ponto 3.2.

Pela análise dos resultados obtidos nestas condições, apresentados na figura 14a, é possível concluir que a adição do eletrólito induz uma ligeira diminuição da absorvância da solução, bem como um ligeiro alargamento da banda de absorção, muito embora com intensidades bastante inferiores às registadas na análise anterior realizada sem diluição com a solução tampão a pH 5.

Após a adição do agente alcalino, regista-se também uma ligeira redução da absorvância da solução, bem como um ligeiro alargamento da banda de absorção, também aqui bastante menos acentuadas que na análise sem diluição prévia com a solução tampão a pH 5.

Uma análise mais detalhada dos espectros permite também neste caso identificar a formação de um ponto isobéstico ao comprimento de onda 625 nm, representado na figura 14b.

Face aos resultados obtidos é possível concluir-se que a análise das soluções de tingimento após a diluição prévia com a solução-tampão a pH 5, permite a obtenção de dados mais rigorosos, dada a menor intensidade dos desvios espectrais registados no decurso da análise.

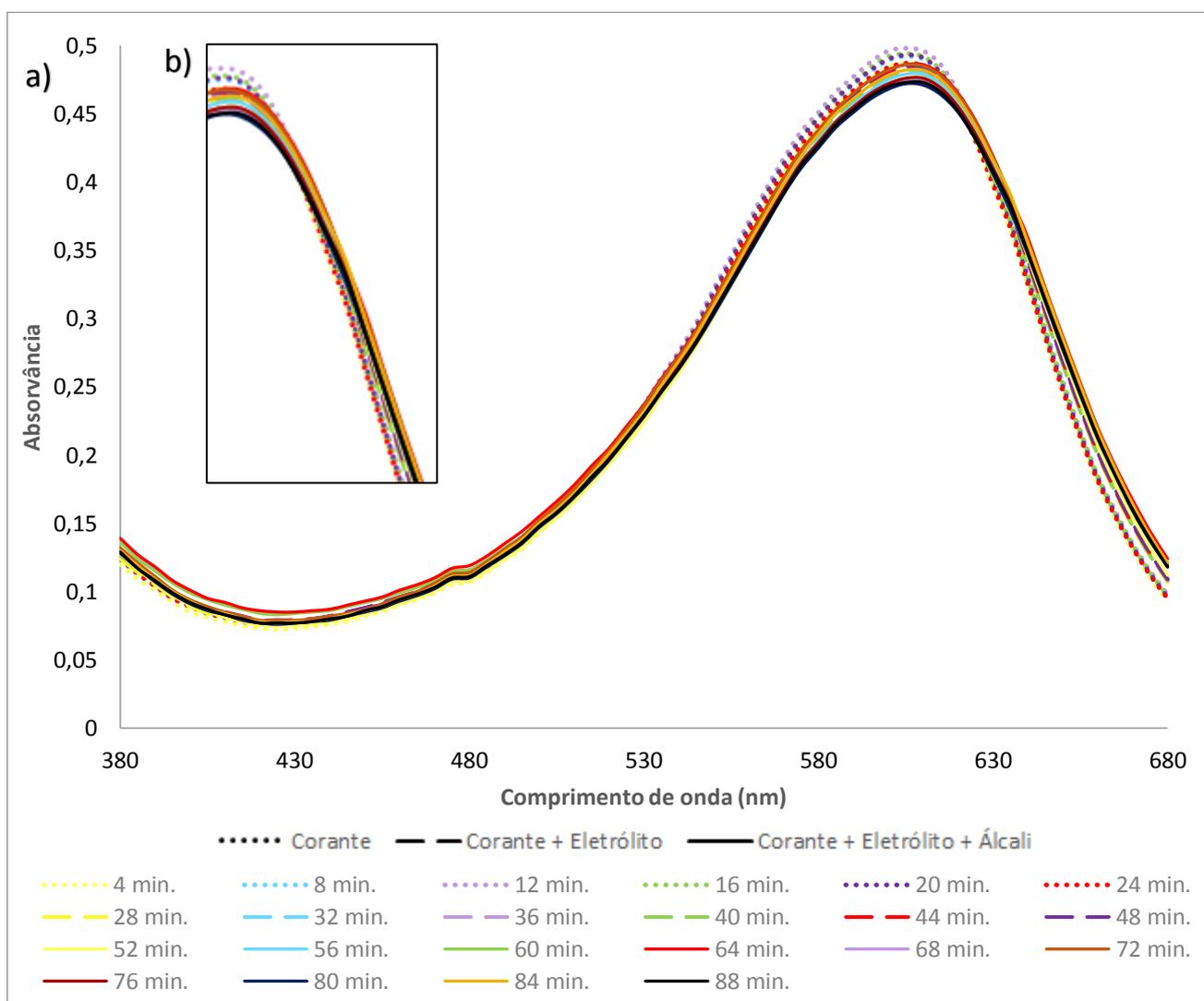


Figura 14 – a) Estabilidade espectral do corante Azul Synozol K-HL, após diluição com solução tampão a pH 5; b) ponto isobéstico aos 625 nm

4.1.5 Corante Amarelo Synozol K-HL

Pela análise dos espectros representados na figura 15, verifica-se que após a adição do eletrólito neutro, ocorre um ligeiro desvio batocrômico, com o comprimento de onda de máxima absorção a passar de 415 nm para 420 nm e também um alargamento da banda absorção.

Após a adição do agente alcalino, verifica-se uma diminuição absorvância da solução de tingimento, apresentado desse modo um desvio hipocrômico.

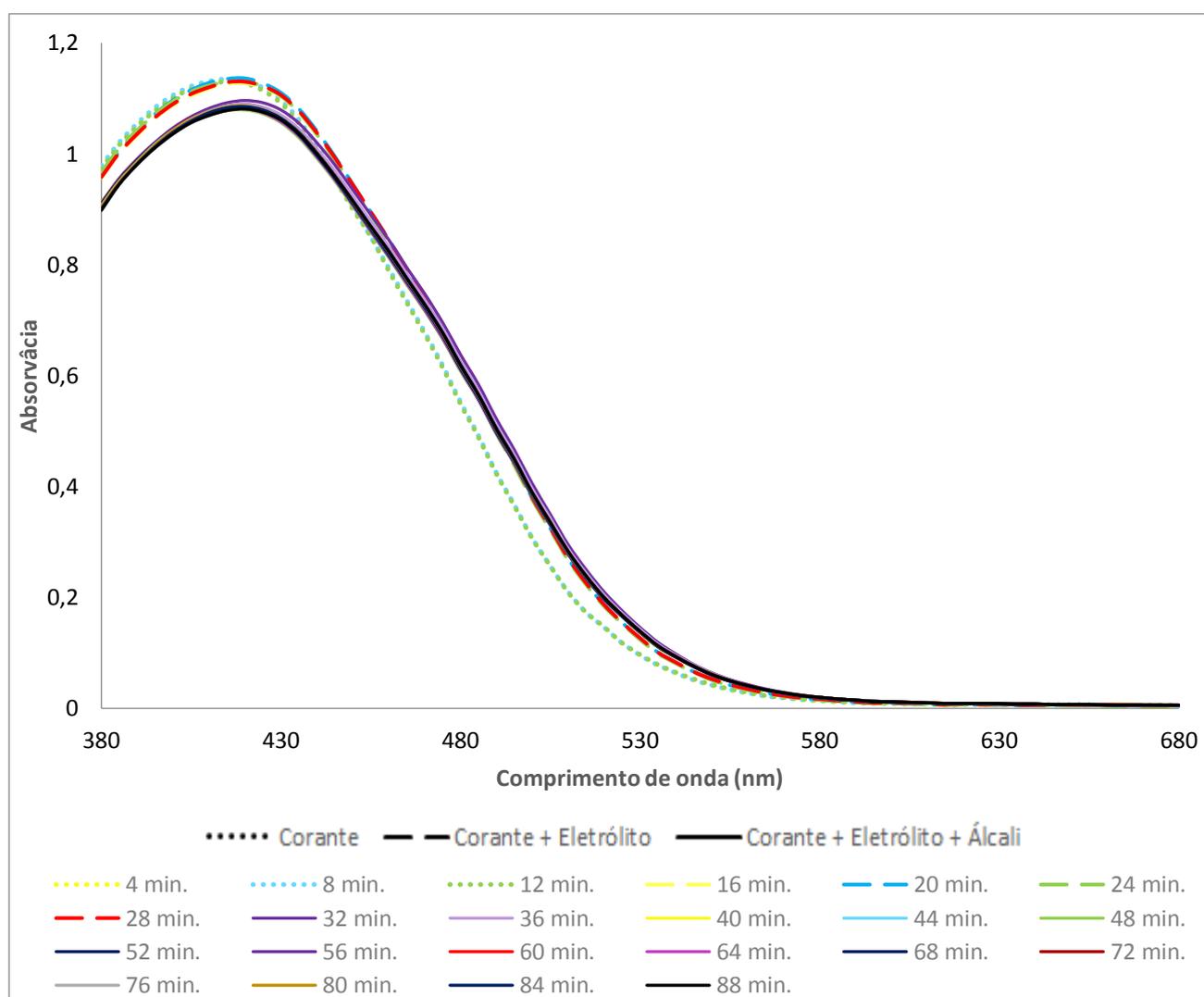


Figura 15 – Estabilidade espectral do corante Amarelo Synozol K-HL

4.1.6 Corante Amarelo Synozol K-HL após diluição com solução tampão a pH 5

Dadas as alterações espectrais detetadas no ponto anterior, entendeu-se também neste caso avaliar a estabilidade espectral das soluções de tingimento do corante Amarelo Synozol K-HL quando sujeitas a diluição prévia com uma solução tampão a pH 5, com a composição descrita no ponto 3.2.

Avaliando os resultados obtidos, apresentados na figura 16, verifica-se que os desvios batocrômicos identificados após a adição do eletrólito neutro foram eliminados. No entanto, os desvios hipocrômicos que ocorriam após a adição do agente alcalino continuam a manifestar-se após a diluição da solução de tingimento com a solução tampão a pH 5, ocorrendo mesmo com mais intensidade que anteriormente.

Pode assim concluir-se que no caso do corante Amarelo Synozol K-HL não é possível evitar a ocorrência de alterações espectrais da solução de tingimento. Assim face aos resultados obtidos e tal como acontece em relação ao corante Vermelho Synozol K-HL, também neste caso deverão ser construídos dois modelos de calibração para este corante, uma aplicável na quantificação do corante em soluções neutras e outro para a aplicação em soluções alcalinas.

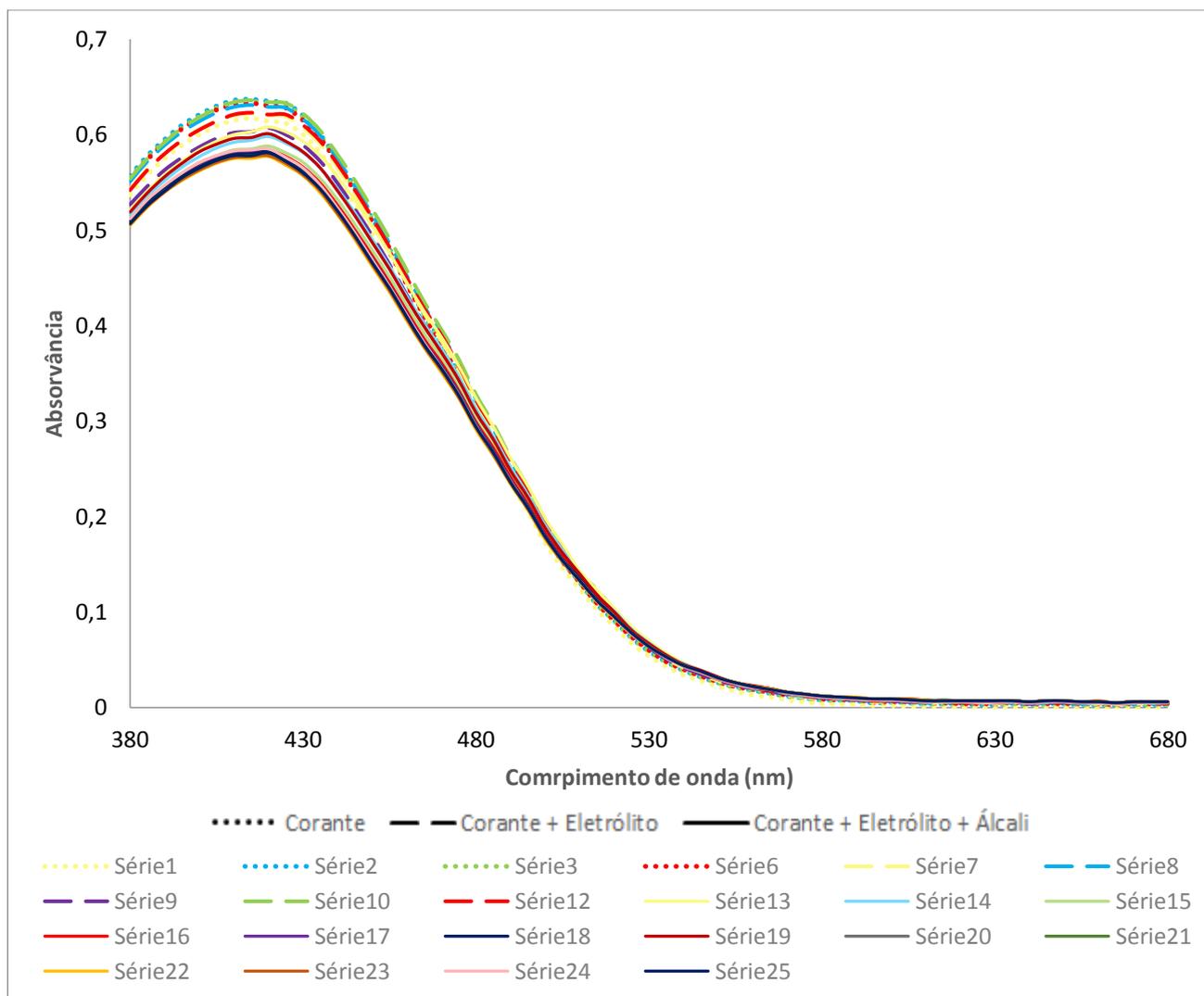


Figura 16 – Estabilidade espectral do corante Amarelo Synozol K-HL, após diluição com solução tampão a pH 5

4.2 Avaliação da estabilidade espectral dos corantes da gama Avitera SE

4.2.1 Corante Avitera Red SE

Avaliando os espectros obtidos no decorrer da análise e apresentados na figura 17a, verifica-se que a absorvância das soluções de tingimento do corante Avitera Red SE diminui após a adição do eletrólito neutro, voltando a diminuir após a adição do agente alcalino. Esta situação poderá dever-se a um incremento do estado de agregação do corante na presença destes dois compostos, com a conseqüente redução do número de espécies absorventes em solução, originado dessa forma os desvios hipocrômicos registrados.

Uma análise mais pormenorizada dos espectros obtidos, permite ainda identificar a formação de dois pontos isobéstico aos 470 nm e 580 nm, como se pode verificar pelas figuras 17b e 17c.

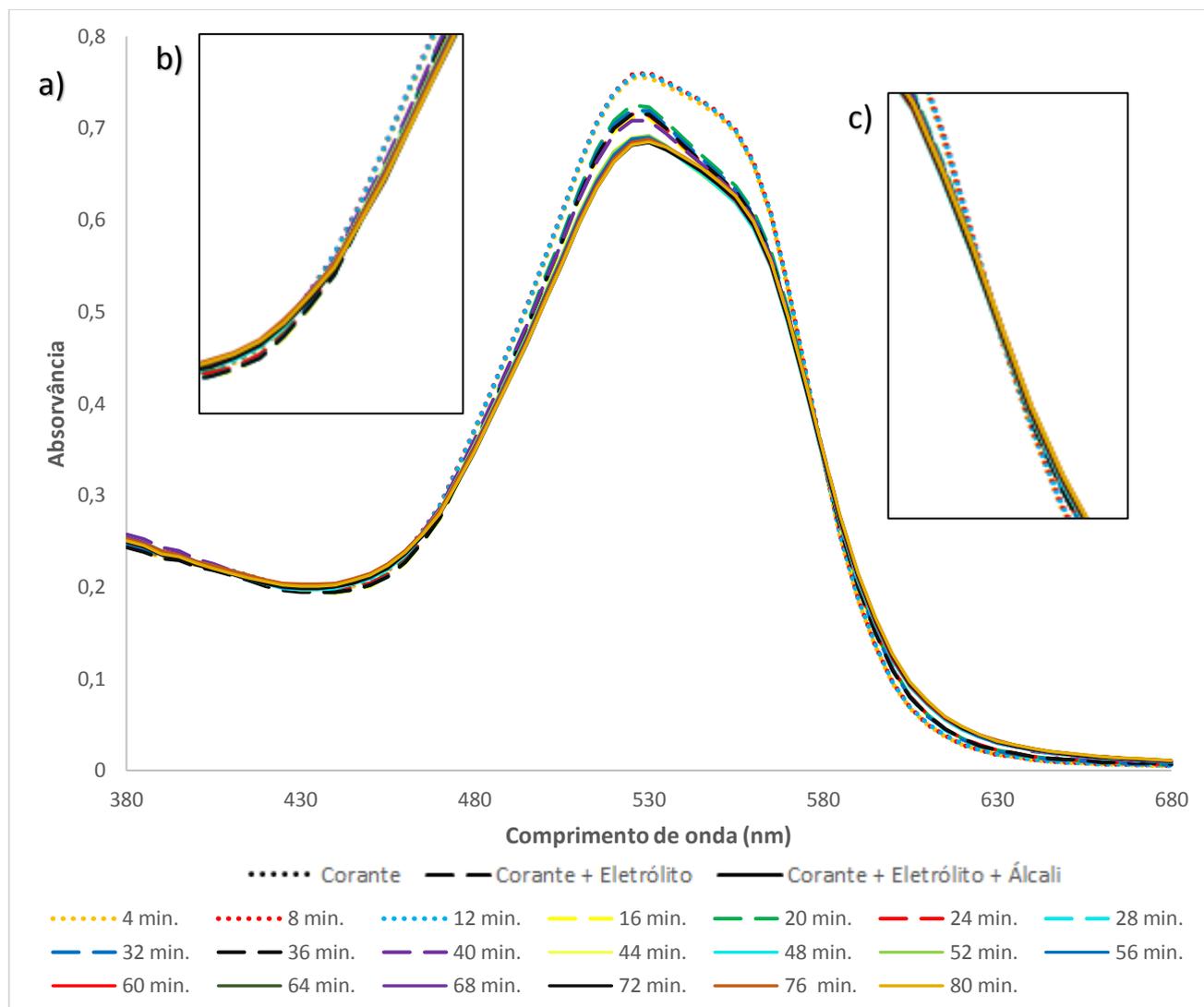


Figura 17 – a) Estabilidade espectral do corante Avitera Red SE; b) ponto isobéstico aos 480 nm; c) ponto isobéstico aos 580 nm

4.2.2 Corante Avitera Deep Blue SE

Avaliando os resultados apresentados na figura 18, verifica-se a ocorrência de um ligeiro desvio hipocrómico e batocrómico após a adição do eletrólito neutro.

Com a adição do agente alcalino, ocorre um novo desvio batocrómico associado a um ligeiro desvio hiperocrómico, com o comprimento de onda de máxima absorção da solução de tingimento a passar de 610 nm para 620 nm.

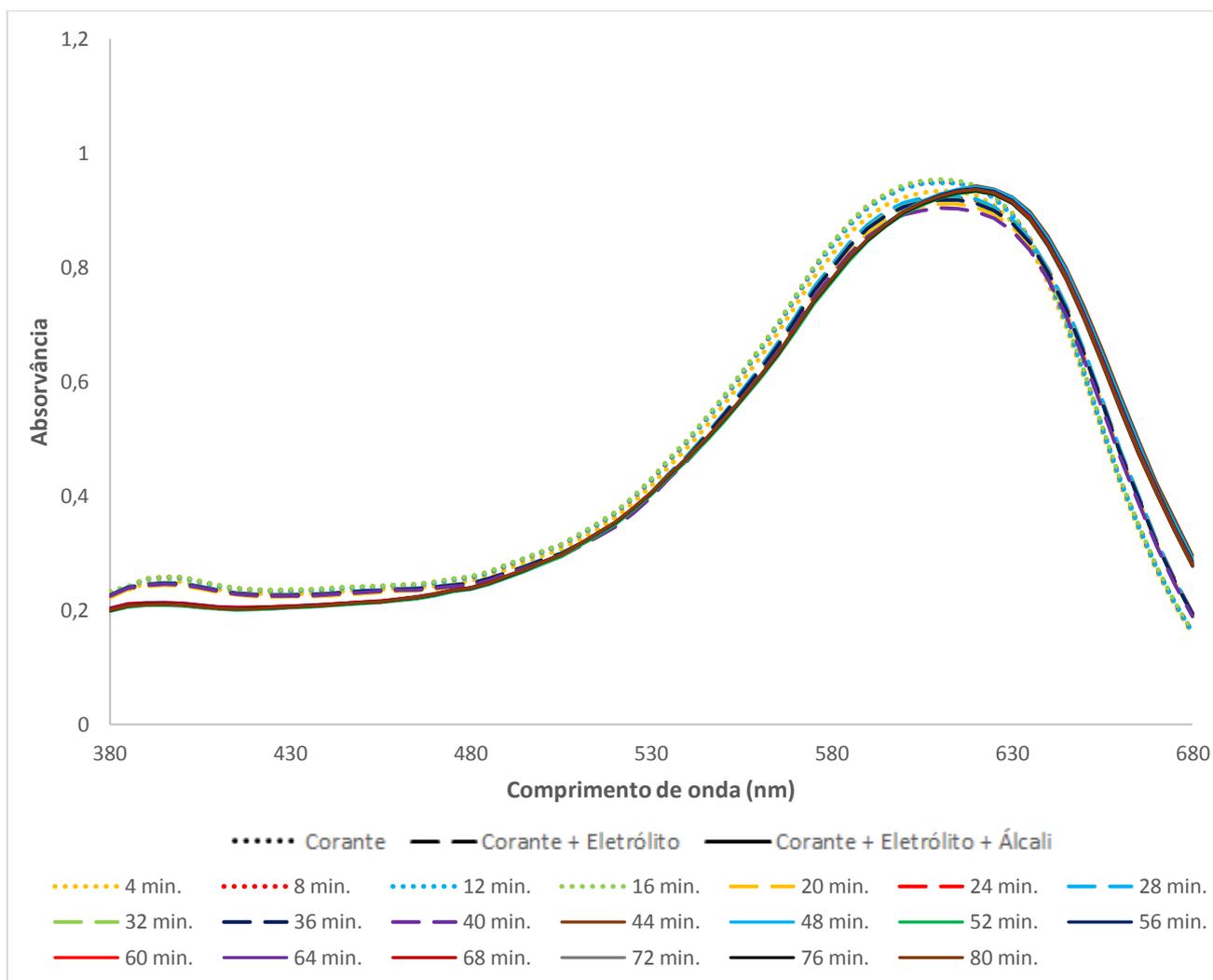


Figura 18 – Estabilidade espectral do corante Avitera Deep Blue SE

4.2.3 Corante Avitera Gold SE

Avaliando os espectros obtidos no decorrer da análise deste corante, que se encontram representados na figura 19, verifica-se que ocorre uma ligeira diminuição da absorvância da solução de tingimento após a adição do eletrólito neutro, apresentando por isso um desvio hipocrômico.

Após a adição do agente alcalino verifica-se apenas a ocorrência de um ligeiro alargamento da banda de absorção.

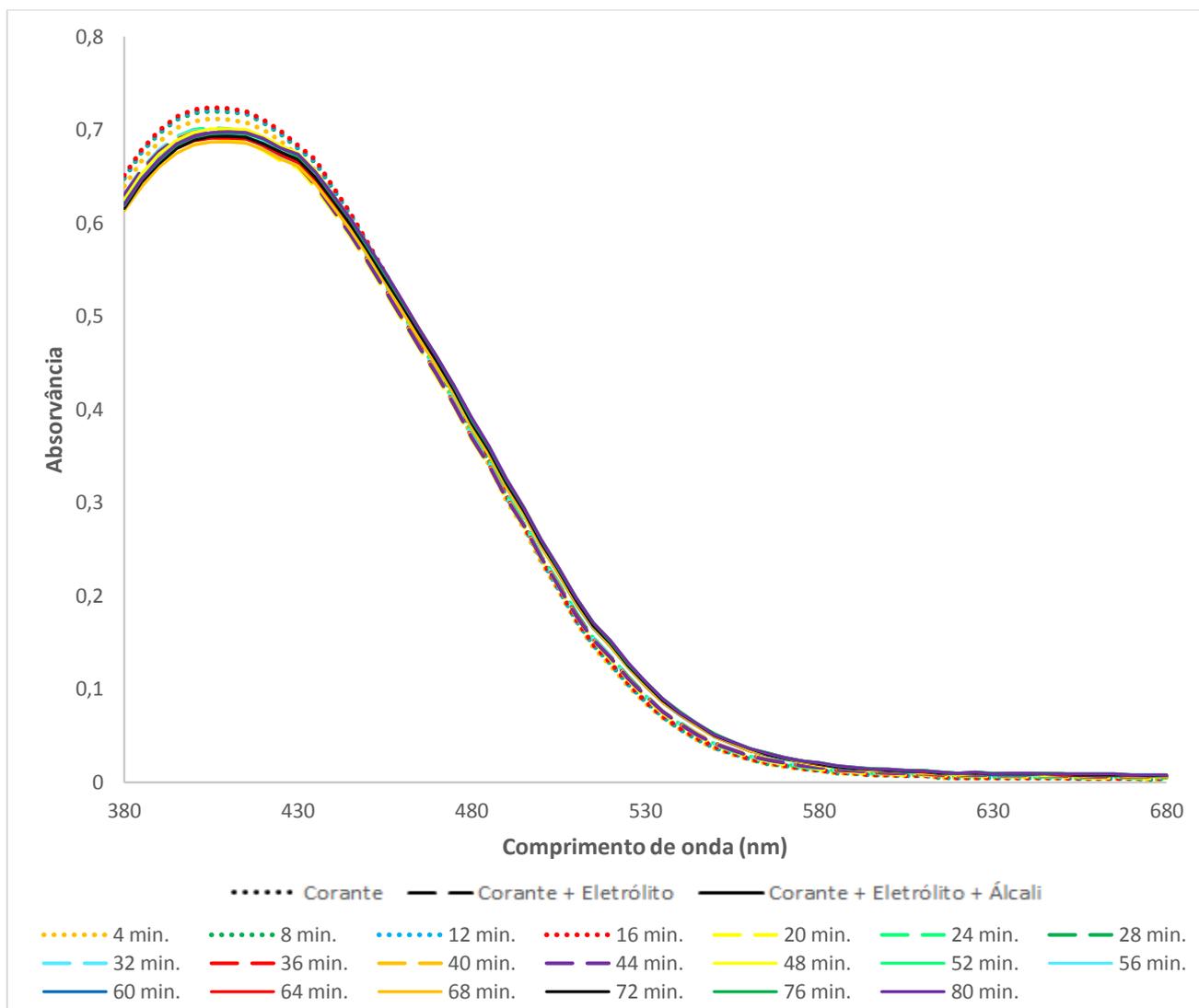


Figura 19 – Estabilidade espectral do corante Avitera Gold SE

Dos três corantes da gama Avitera avaliados, apenas o corante Avitera Red SE apresenta desvios espectrais suscetíveis de introduzir erros significativos na avaliação da sua cinética tintorial. No entanto, a existência de pontos isobésticos aos 470 nm e 580 nm, permite que a quantificação deste corante em solução seja realizada a esses comprimentos de onda de forma mais precisa.

Assim, optou-se nesta gama de corantes por não avaliar a estabilidade espectral dos corantes após diluição com a solução tampão a pH 5, tal como aconteceu no caso dos corantes da gama Synzol K-HL, uma vez que a avaliação da cinética tintorial não necessitará neste caso de decorrer a essa técnica.

4.3 Avaliação da cinética e otimização do processo de tingimento dos corantes da gama Synozol K-HL aplicados isoladamente

4.3.1 Processo de tingimento convencional – processo de tingimento nº 1

Numa primeira etapa avaliou-se o comportamento tintorial dos corantes quando aplicados através do processo de tingimento descrito na figura 20, utilizando a receita descrita na tabela 2, tendo-se obtido os resultados apresentados na figura 21 e na tabela 6.



Figura 20 – Processo de tingimento convencional – processo de tingimento nº 1

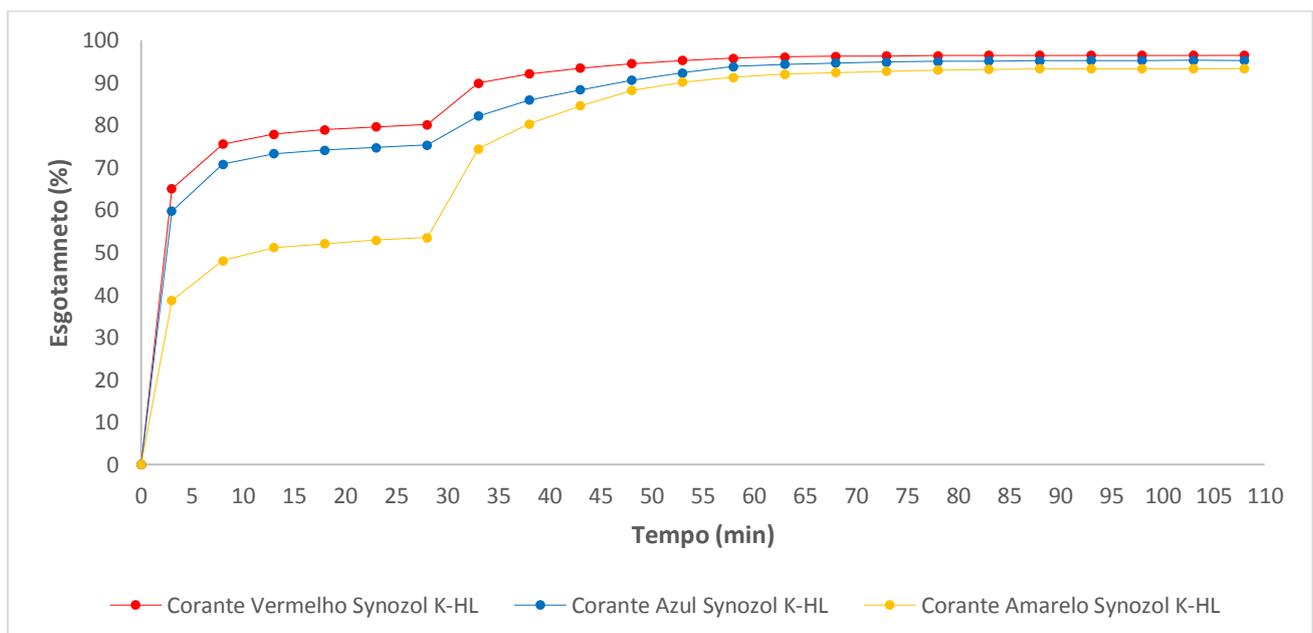


Figura 21 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento convencional

Tabela 6 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 1

	Intervalo de tempo (minutos)																					
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73	78	83	88	93	98	103
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73	78	83	88	93	98	103	108
Corante Vermelho Synozol K-HL	21,7	2,1	0,5	0,2	0,1	0,1	1,9	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Azul Synozol K-HL	19,9	2,2	0,5	0,2	0,1	0,1	1,4	0,7	0,5	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Amarelo Synozol K-HL	12,9	1,9	0,6	0,2	0,2	0,1	4,2	1,2	0,9	0,7	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Pela análise dos resultados apresentados na figura 21, pode-se concluir-se que quando aplicados através deste processo, todos os corantes apresentam velocidade de tingimento muito elevadas, que se traduzem na obtenção de níveis de esgotamento na ordem dos 60% no caso dos corantes azul e vermelho e na ordem dos 40% no caso do corante amarelo, decorridos apenas 3 minutos de tingimento. Esta situação poderá ser problemática, uma vez que velocidades de esgotamento tão elevadas podem potenciar a ocorrência de manchamentos, devido a uma irregular distribuição do corante nas fibras.

Após a adição do carbonato de sódio aos 30 minutos, verifica-se um aumento significativo do esgotamento do corante amarelo, permitindo que o seu rendimento tintorial no final do processo seja semelhante ao obtido no caso dos outros dois corantes. Por sua vez, os corantes vermelho e azul sofrem apenas um ligeiro incremento no esgotamento a partir desse ponto. Estes fatores podem ser confirmados pela análise dos resultados apresentados na tabela 6, nos quais se verifica que no período 28-33 minutos, a velocidade de esgotamento dos corantes passa para 0,1% esgotamento/minuto para 1,4 e 1,9% esgotamento/min, no caso dos corantes azul e vermelho respetivamente e para 4,2% esgotamento/min no caso do corante amarelo.

Uma análise mais pormenorizada das curvas de esgotamento permite ainda concluir que as mesmas apenas ficam paralelizadas entre os minutos 73 e 78, ou seja, a partir do instante em que o esgotamento atinge o seu ponto de equilíbrio. Esta situação é particularmente notória no caso do corante amarelo, uma vez que o incremento do esgotamento na fase alcalina do processo é substancialmente superior ao registado no caso dos outros dois corantes, acabando o seu esgotamento por alcançar o equilíbrio numa fase mais adiantada do processo.

Pode assim concluir-se que não sendo as curvas de esgotamento dos três corantes paralelas ao longo de todo o processo, à medida que o tingimento se processa vão-se registando não apenas variações na intensidade da cor do substrato, mas também variações da sua tonalidade. Uma vez que esta situação se verifica até uma fase muito próxima do final do processo, a compatibilidade da mistura poderá ser colocada em causa, dada a variação de tonalidade que gradualmente vai ocorrendo e as consequências que esse comportamento poderá ter do ponto de vista da reprodutibilidade entre partidas.

4.3.2 Otimização do processo – processo de tingimento nº 2

Tendo como objetivo corrigir as anomalias resultantes da aplicação dos corantes pelo processo convencional, foram introduzidas algumas alterações no mesmo. Assim, introduziu-se o doseamento do eletrólito, o qual passou a ser adicionado em três etapas e não todo no início do processo, procedendo-se também a algumas alterações no doseamento do agente alcalino, procurando em última análise controlar as velocidades de esgotamento dos corantes nas fases mais críticas do processo e se possível melhorar a compatibilidade da mistura.

As alterações introduzidas deram origem a um novo processo de tingimento, o qual se encontra representado na figura 22.



Figura 22 – Processo de tingimento nº 2

Uma vez definido o novo processo, realizam-se novos tingimentos, utilizando a receita anteriormente referida na tabela 2 e seguindo as indicações do processo nº 2. Avaliou-se o comportamento tintorial dos corantes quando aplicados nestas novas condições, tendo-se obtido os resultados apresentados na figura 23 e tabela 7.

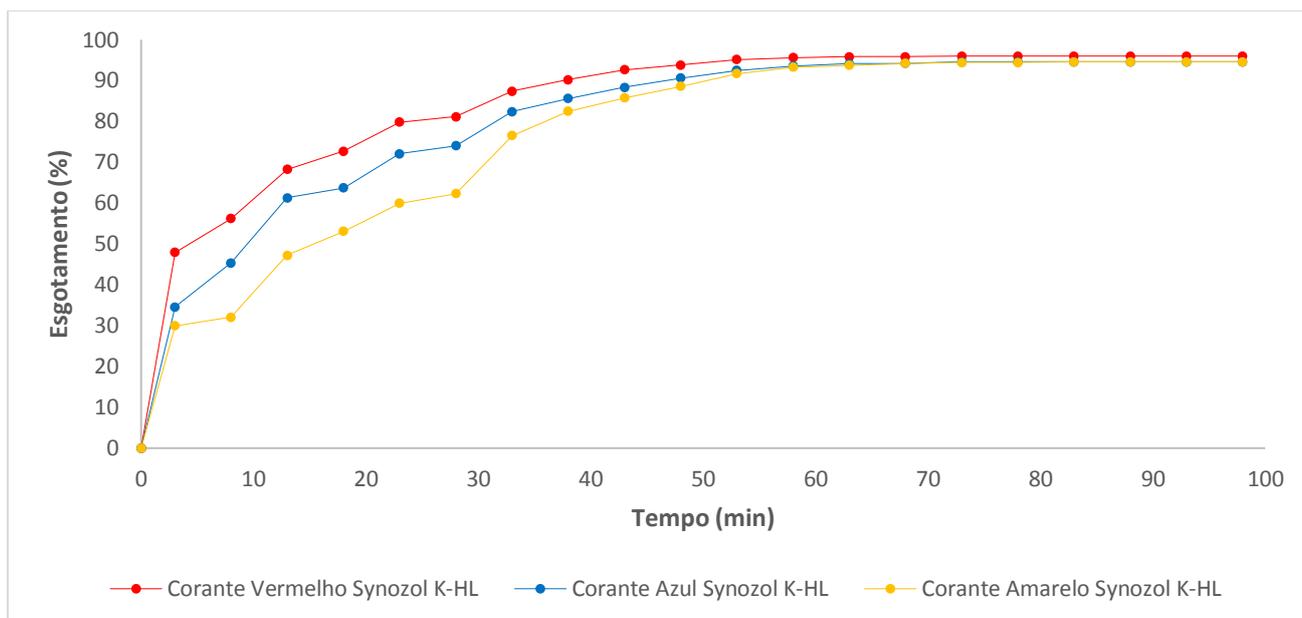


Figura 23 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 2

Tabela 7 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 2

	Intervalo de tempo (minutos)																			
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73	78	83	88	93
Corante Vermelho Synozol K-HL	16,0	1,7	2,4	0,9	1,4	0,3	1,3	0,6	0,5	0,2	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Azul Synozol K-HL	11,5	2,2	3,2	0,5	1,7	0,4	1,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Amarelo Synozol K-HL	10,0	0,4	3,0	1,2	1,4	0,5	2,9	1,2	0,7	0,6	0,6	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Pela análise das curvas de esgotamento obtidas é possível constatar que as alterações introduzidas permitiram reduzir a velocidade de tingimento de todos os corantes nas etapas mais críticas do processo. Apesar disso, a velocidade de esgotamento nos primeiros 3 minutos de tingimento continua ainda a ser muito elevada, em especial no caso do corante Vermelho Synozol K-HL que, como se pode constatar pela análise dos resultados apresentados na tabela 7 se situa na ordem de 16% esgotamento/min.

É também possível constatar que a curva de esgotamento do corante amarelo apresenta agora um perfil mais semelhante aos dos corantes azul e vermelho, reduzindo dessa forma as variações de tonalidade ao longo do processo e consequentemente reduzindo também os problemas de compatibilidade da mistura detetados na aplicação dos

corantes através do processo convencional.

Avaliando os resultados apresentados na tabela 7 pode também concluir-se que as curvas de esgotamento dos vários corantes atingem o seu equilíbrio entre os minutos 63 e 68, reduzindo dessa forma o tempo de processamento em aproximadamente 10 minutos, quando comparado com o processo convencional.

Apesar das melhorias significativas resultantes das alterações introduzidas no processo, continuam no entanto a existir ainda alguns problemas que seria importante corrigir. Assim, entendeu-se que seria importante reduzir ainda um pouco mais a velocidade de tingimento do corante Vermelho Synozol K-HL, de forma a diminuir a probabilidade de manchamentos e paralelizar as curvas de esgotamento tanto quanto possível. Considerou-se também que seria importante que o equilíbrio fosse alcançado mais cedo, pois dessa forma reduzir-se-ia ainda mais o tempo total de processamento e consequentemente os custos inerentes ao processo de tingimento.

4.3.3 Otimização do processo – processo de tingimento nº 3

Com o objetivo de corrigir as anomalias identificadas no processo de tingimento nº 2, introduziram-se novas alterações ao nível do doseamento do cloreto de sódio e do carbonato de sódio, procurando reduzir ainda mais a velocidade de tingimento na fase inicial do processo, paralelizar as curvas de esgotamento, aumentando a compatibilidade da mistura e reduzir o tempo necessário para que o tingimento atinja o ponto de equilíbrio. Da introdução destas alterações resultou o processo de tingimento nº 3, que se encontra representado na figura 24 e que difere do anterior essencialmente no facto de as curvas de doseamento do cloreto de sódio e do carbonato de sódio apresentarem um perfil mais progressivo, retardando dessa forma a adição destes reagentes à solução de tingimento. Uma outra alteração prende-se com o facto de o início do doseamento do agente alcalino ocorrer agora aos 23 minutos e não 30 minutos como acontecia no processo de tingimento nº 2.

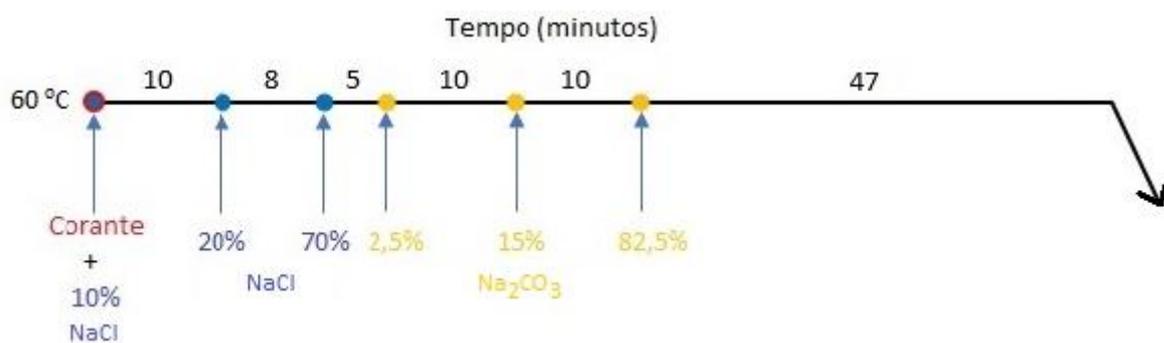


Figura 24 – Processo de tingimento n.º 3

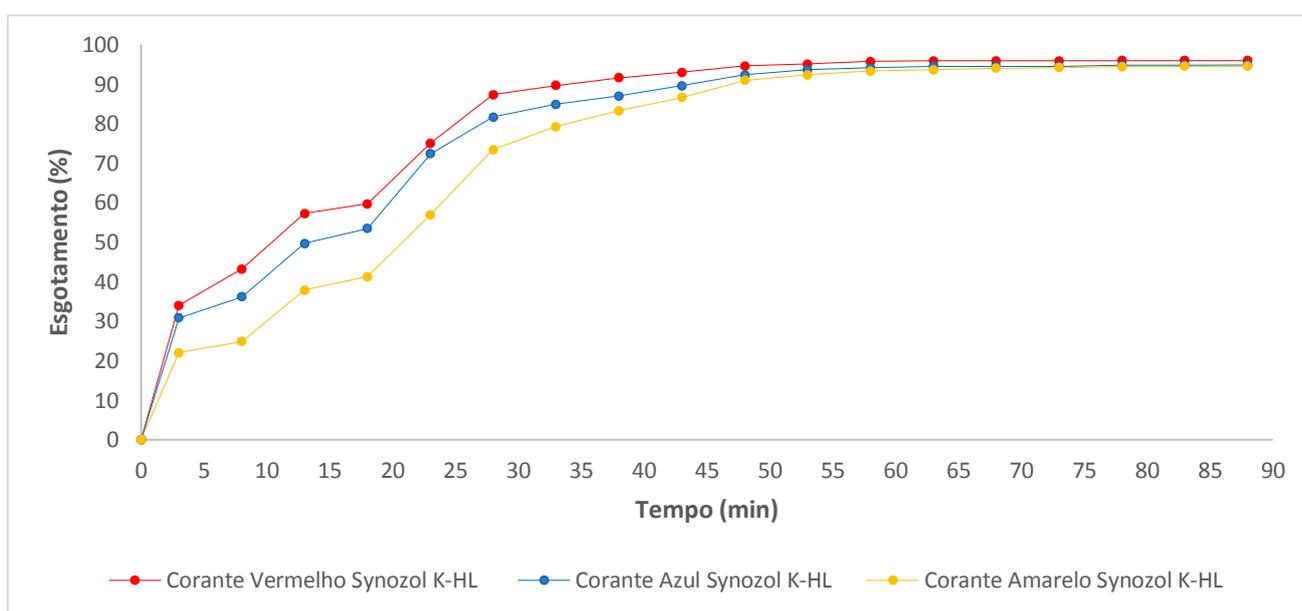


Figura 25 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento n.º 3

Tabela 8 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento n.º 3

	Intervalo de tempo (minutos)																	
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73	78	83
Corante Vermelho Synozol K-HL	11,3	1,8	2,8	0,5	3,1	2,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Azul Synozol K-HL	10,3	1,1	2,7	0,8	3,8	1,8	0,7	0,4	0,5	0,6	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Amarelo Synozol K-HL	7,3	0,6	2,6	0,7	3,2	3,3	1,2	0,8	0,7	0,9	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Avaliando os resultados obtidos, que se encontram representados na figura 25 e na tabela 8, é possível constatar que se regista novamente uma diminuição da velocidade inicial de tingimento dos três corantes, em especial no caso do corante Vermelho Synozol K-HL.

Apesar destas melhorias no comportamento tintorial dos corantes, é no entanto agora perceptível um incremento significativo da velocidade de tingimento a partir do momento em que se completa a adição do cloreto de sódio e se inicia o doseamento do agente alcalino, situação que pode potenciar o aparecimento de manchamentos nesta fase do processo de tingimento. Este facto pode ser confirmado pelos resultados apresentados na tabela 8, os quais demonstram que a velocidade de tingimento passa de valores entre 0,5 e 0,8% esgotamento/min no período 13-18 minutos para valores entre 3,1 e 3,8% esgotamento/min no período 18-23 minutos.

A análise dos resultados da tabela 8 permite também verificar que o esgotamento dos corantes atinge o seu equilíbrio no período 58-63 minutos, obtendo-se desta forma uma redução de mais 5 minutos no tempo total de processamento.

4.3.4 Otimização do processo – processo de tingimento nº 4

Com o objetivo de corrigir as anomalias associadas à aplicação dos corantes através do processo nº 3, nomeadamente o excessivo incremento da velocidade de tingimento no período 18-23 minutos, introduziram-se alterações ao nível do doseamento do eletrólito neutro, procurando reduzir a inflexão das curvas de esgotamento nesse período, reduzindo dessa forma a velocidade de tingimento nessa fase e consequentemente a probabilidade do aparecimento de manchamentos.

As alterações introduzidas deram origem ao processo de tingimento nº 4 que se encontra esquematicamente representado na figura 26. Como se pode constatar, as principais alterações introduzidas situam-se ao nível do doseamento do eletrólito e no facto de o doseamento do carbonato de sódio ter agora início aos 20 minutos e não aos 23 minutos como acontecia no processo de tingimento nº3.



Figura 26 – Processo de tingimento nº 4

Os corantes foram então aplicados de acordo com a receita constante da tabela 2, seguindo as indicações do processo nº 4, avaliando-se o comportamento tintorial dos corantes nestas condições.

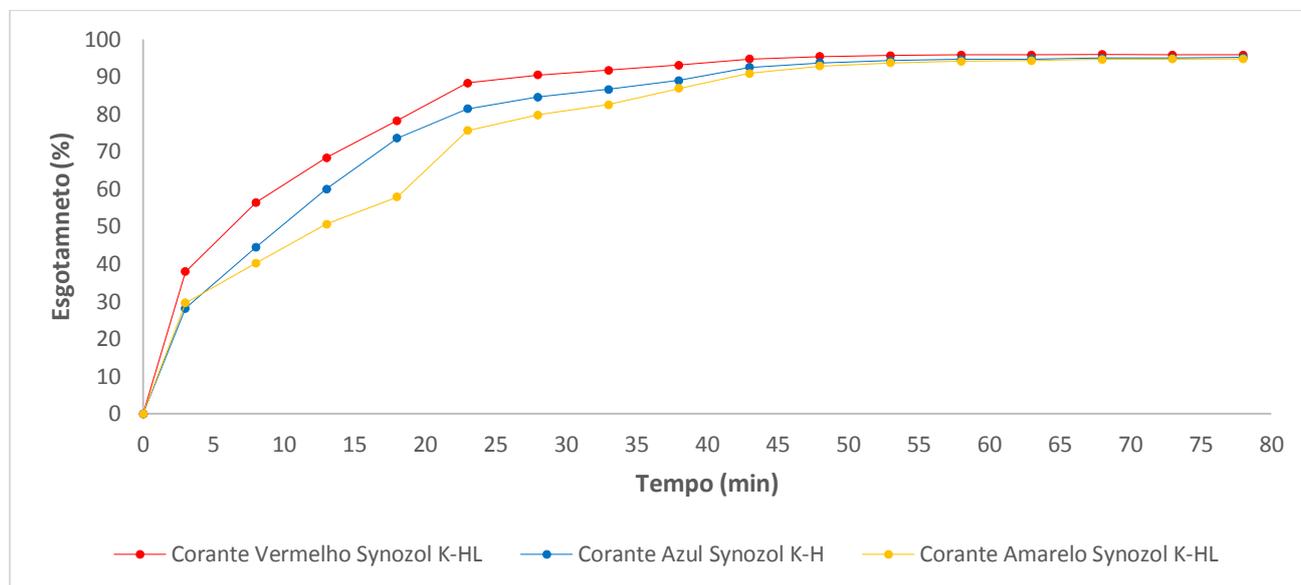


Figura 27 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 4

Tabela 9 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 4

	Intervalo de tempo (minutos)															
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73
Corante Vermelho Synozol K-HL	12,7	3,7	2,4	2,0	2,0	0,4	0,3	0,3	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Azul Synozol K-HL	9,4	3,3	3,1	2,7	1,6	0,6	0,4	0,5	0,7	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Amarelo Synozol K-HL	9,9	2,1	2,1	1,5	3,5	0,8	0,5	0,9	0,8	0,4	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0

Avaliando os resultados obtidos, que se encontram representados na figura 27 e na tabela 9, verifica-se que, fruto das alterações introduzidas no novo processo, o comportamento tintorial dos corantes apresenta melhorias muito significativas. Tal deve-se ao desaparecimento das inflexões das curvas de esgotamento dos corantes vermelho e azul que ocorriam no período entre os 18 e os 23 minutos e a uma atenuação significativa dessa mesma inflexão no caso do corante amarelo. Além disso, as curvas de esgotamento surgem

agora mais paralelizadas, indiciando velocidades de tingimento similares para todos os corantes estudados, como se comprova pela análise dos resultados apresentados na tabela 9, situação que contribui para a garantia da tricromia nestas condições de aplicação.

Acresce ainda o facto de o esgotamento dos corantes atingir agora o seu equilíbrio no período 53-58 minutos, como se pode confirmar pela análise da tabela 9, podendo daí concluir-se que o tempo total de processamento foi novamente reduzido em 5 minutos.

4.3.5 Otimização do processo – processo de tingimento nº 5

Faces aos resultados obtidos pela aplicação do processo nº 4, introduziram-se novas alterações no processo de tingimento, tendo como objetivo reduzir ainda um pouco mais a velocidade inicial de tingimento e eliminar a inflexão da curva de esgotamento do corante amarelo que surge no período 18-23 minutos. Para tal, retardou-se ainda mais a adição do cloreto de sódio que passou a ser doseado de uma forma ainda mais progressiva, o mesmo acontecendo com o carbonato de sódio, cujo período de doseamento foi alargado de 20 para 30 minutos, tornando a adição mais lenta na primeira fase desta etapa.

O novo processo que resultou destas alterações encontra-se esquematicamente representado na figura 28.

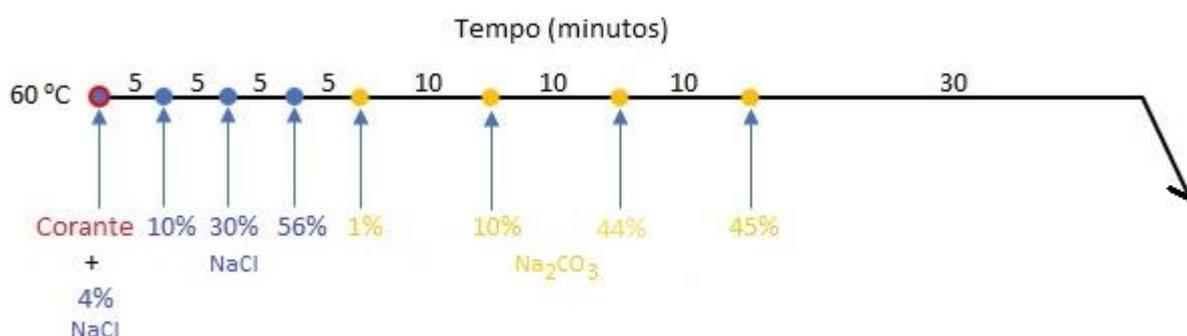


Figura 28 – Processo de tingimento nº 5

Uma vez definido o novo processo, avaliou-se o comportamento tintorial dos corantes quando aplicados nestas condições e de acordo com a receita apresentada na tabela 2, tendo-se obtido os resultados apresentados na figura 29 e na tabela 10.

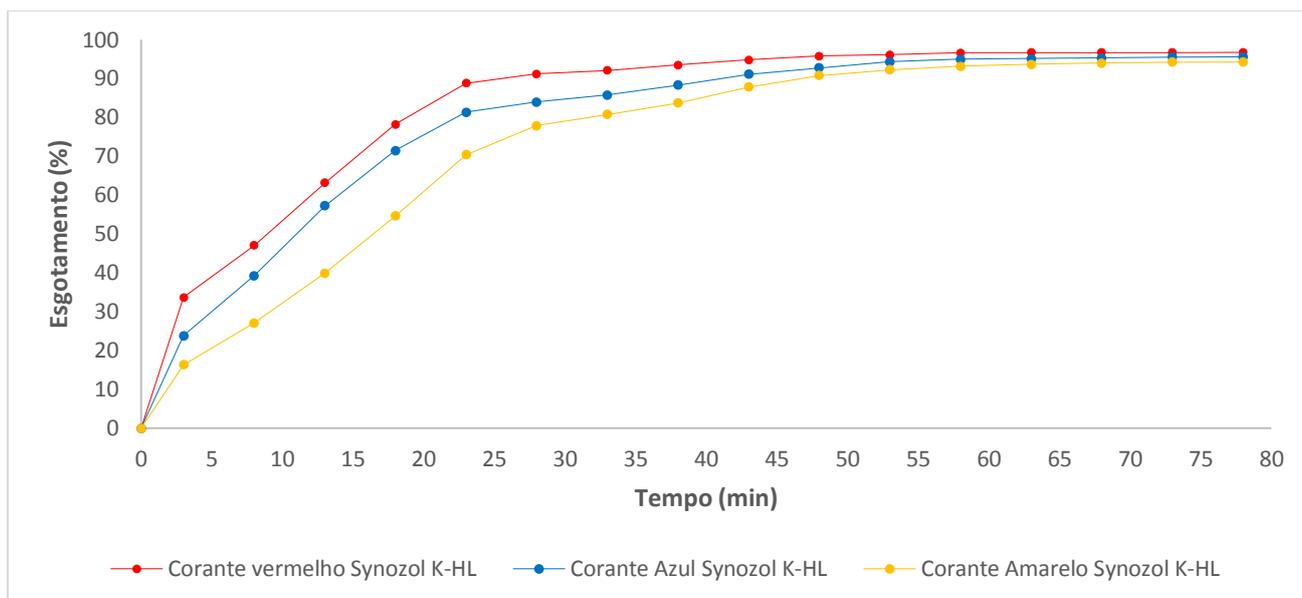


Figura 29 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 5

Tabela 10 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 5

	Intervalo de tempo (minutos)															
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73
Corante Vermelho Synozol K-HL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73	78
Corante Vermelho Synozol K-HL	11,2	2,7	3,2	3,0	2,1	0,5	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Azul Synozol K-HL	7,9	3,1	3,6	2,8	2,0	0,5	0,4	0,5	0,5	0,3	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Amarelo Synozol K-HL	5,4	2,2	2,6	3,0	3,2	1,5	0,6	0,6	0,8	0,6	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0

Avaliando os resultados obtidos, é possível concluir que a velocidade inicial de tingimento foi novamente reduzida em especial no caso dos corantes azul e amarelo, como o demonstram os resultados apresentados na tabela 10. De igual forma é possível constatar que a inflexão da curva de esgotamento do corante amarelo, que ocorria no período 18-23 minutos, desapareceu após as alterações introduzidas no processo de tingimento.

Apesar destas melhorias, é no entanto possível verificar que a curva de esgotamento do corante amarelo se encontra agora menos paralelizada com as curvas de esgotamento dos corantes vermelho e azul, fazendo com que ocorram desvios de tonalidade do substrato tingido até uma fase muito próxima do final do processo,

situação que compromete a compatibilidade da mistura. Acresce ainda o facto de o tempo necessário para alcançar o equilíbrio do esgotamento se situar agora entre os 58 e os 63 minutos, tornando o processamento 5 minutos mais longo que no caso anterior.

4.3.6 Otimização do processo – processo de tingimento nº 6

Partindo dos resultados obtidos pela aplicação do processo anterior, introduziram-se novas alterações no processo de tingimento, procurando essencialmente reduzir ainda um pouco mais a velocidade a velocidade inicial de tingimento do corante vermelho e aumentar o paralelismo das curvas de esgotamento dos três corantes.

Para tal, retardou-se ainda mais a adição do eletrólito neutro, iniciando o tingimento na sua ausência e antecipando para os 15 minutos o início da introdução do agente alcalino, fazendo com que a sua primeira adição coincida com a última adição do cloreto de sódio.

O novo processo desenvolvido encontra-se esquematicamente representado na figura 30.



Figura 30 – Processo de tingimento nº 6

Procedeu-se então à avaliação do comportamento tintorial dos corantes quando aplicados por este novo processo, nas condições descritas na receita da tabela 2, tendo-se obtido os resultados apresentados na figura 31 e na tabela 11.

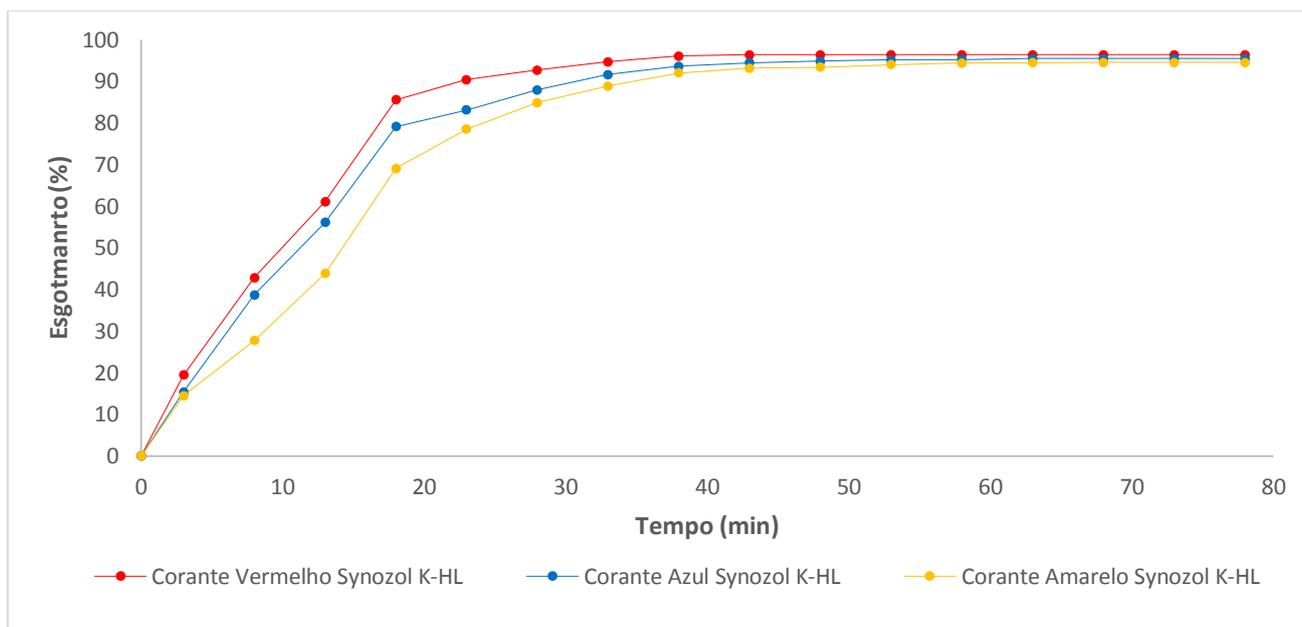


Figura 31 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 6

Tabela 11 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 6

	Intervalo de tempo (minutos)															
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73
Corante Vermelho Synozol K-HL	6,5	4,7	3,6	4,9	1,0	0,5	0,4	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Azul Synozol K-HL	5,1	4,7	3,5	4,6	0,8	1,0	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Amarelo Synozol K-HL	4,8	2,7	3,2	5,0	1,9	1,3	0,8	0,6	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Avaliando os resultados obtidos, verifica-se que ocorre uma redução significativa da velocidade inicial de tingimento dos três corantes, em especial no caso dos corantes vermelho e azul, verificando-se também que as respectivas curvas de esgotamento se encontram agora bastante mais paralelizadas do que aquilo que acontecia no caso anterior.

Além disso, o equilíbrio do esgotamento dos três corantes é agora alcançado no período 48-53 minutos, podendo daí concluir-se que o tempo total de processamento foi novamente reduzido em 5 minutos comparativamente com processo que tinha sido mais rápido a atingir o ponto de equilíbrio, sendo esse o processo de tingimento nº 4.

Apesar das melhorias registadas, continua no entanto a verificar-se um ligeiro desfasamento entre a curva de esgotamento do corante amarelo e as dos outros dois corantes, em especial no período compreendido entre os 3 e os 23 minutos, bem como um incremento da velocidade de tingimento no período 13-18 minutos, também neste caso sendo mais perceptível no corante amarelo, como o demostram os resultados apresentados na tabela 11.

4.3.7 Otimização do processo – processo de tingimento nº 7

Apesar das evidentes melhorias do comportamento tintorial dos corantes obtida pela aplicação do processo nº 6, prosseguiu-se o trabalho, procurando atenuar as diferenças no comportamento tintorial do corante amarelo quando comparado com os outros dois corantes, bem como atenuar a ligeira inflexão que as curvas de esgotamento apresentam no período 13-18 minutos.

Para tal introduziram-se ligeiras alterações no doseamento do cloreto de sódio, com o objetivo de acelerar ligeiramente a velocidade de tingimento do corante amarelo no período 8-13 minutos, tornando a curva de doseamento um pouco menos progressiva.

O processo resultante encontra-se esquematicamente representado na figura 32.

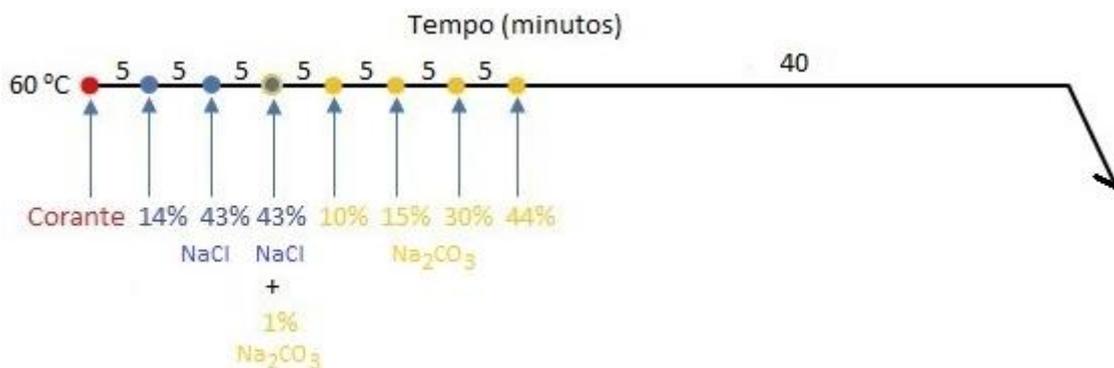


Figura 32 – Processo de tingimento nº 7

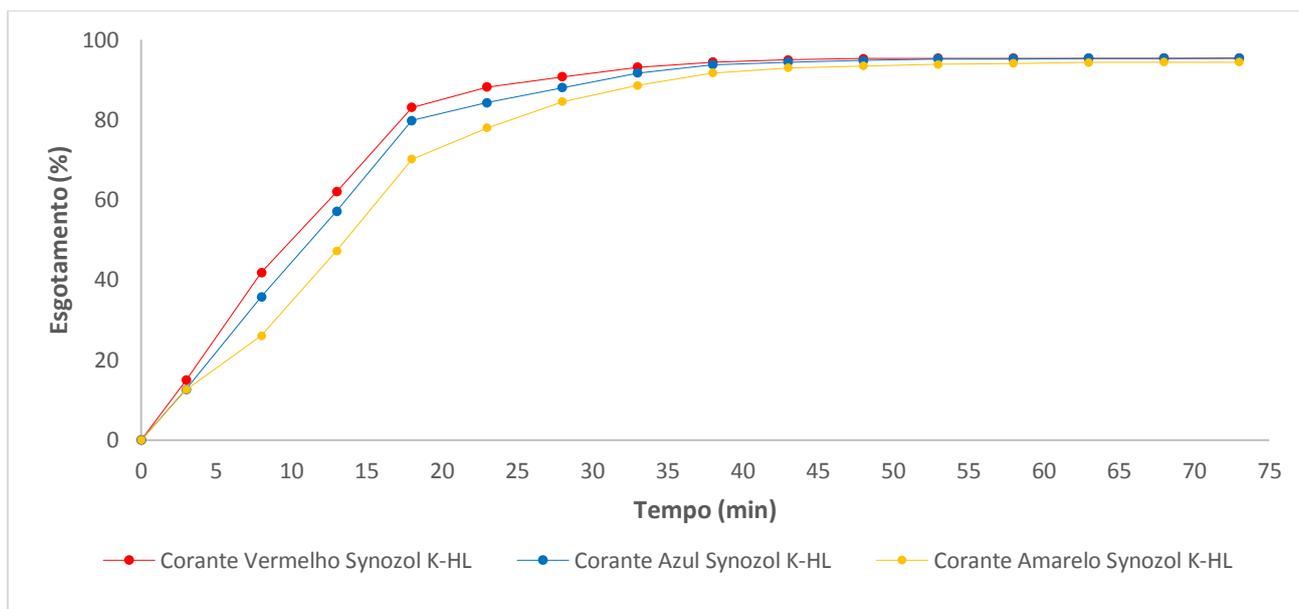


Figura 33 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 7

Tabela 12 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 7

	Intervalo de tempo (minutos)														
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68
Corante Vermelho Synozol K-HL	5,0	5,4	4,0	4,2	1,0	0,5	0,5	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Azul Synozol K-HL	4,2	4,6	4,3	4,5	0,9	0,8	0,7	0,4	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Amarelo Synozol K-HL	4,2	2,7	4,2	4,6	1,6	1,3	0,8	0,6	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0

Avaliando os resultados obtidos apresentados na figura 33 e na tabela 12, é possível constatar que os objetivos pretendidos foram alcançados, uma vez que se conseguiu aumentar o paralelismo entre as curvas de esgotamento dos três corantes que integram esta tricromia, sem qualquer influência no tempo de processamento, uma vez que o equilíbrio das curvas de esgotamento continua a ocorrer no período 48-53 minutos.

4.4 Avaliação da cinética de tingimento dos corantes gama Synozol K-HL aplicados em tricromia

Tendo como objetivo identificar possíveis desvios no comportamento tintorial dos corantes quando aplicados em tricromia, face á sua aplicação isolada, realizou-se um novo tingimento de acordo com a receita descrita na tabela 4 e seguindo as indicações do processo de tingimento nº 7.

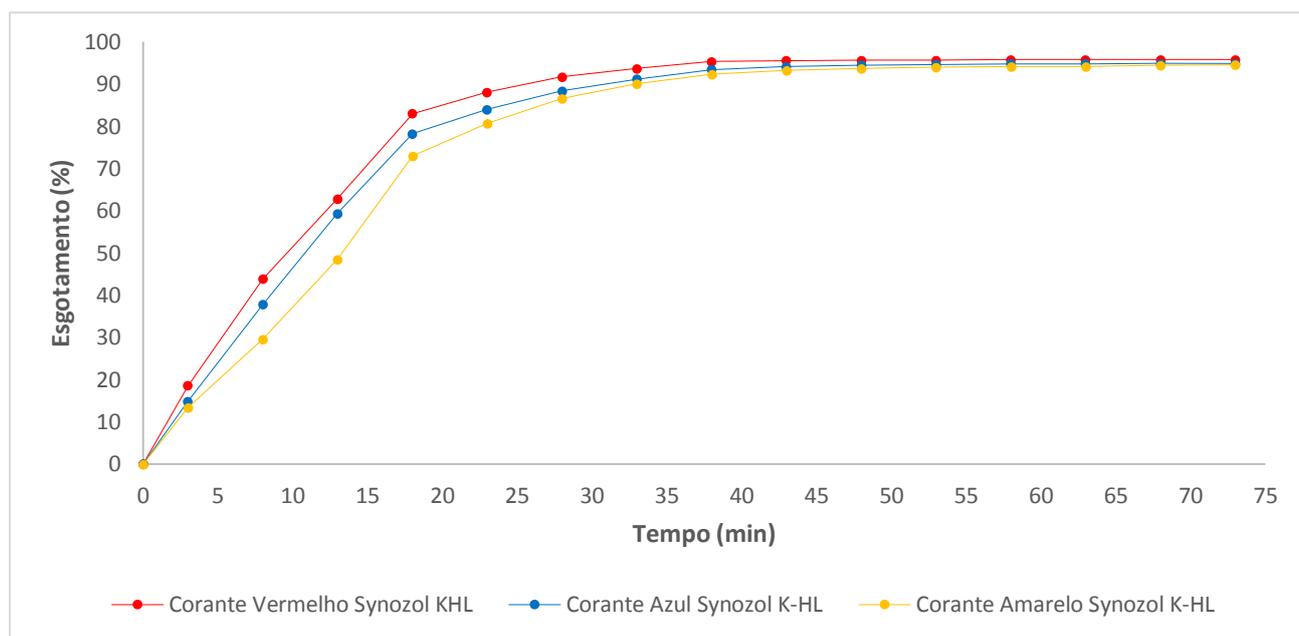


Figura 34 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados em tricromia através do processo de tingimento nº 7

Tabela 13 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados em tricromia através do processo de tingimento nº 7

	Intervalo de tempo (minutos)														
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68
Corante Vermelho Synozol K-HL	6,2	5,0	3,8	4,0	1,0	0,7	0,4	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Azul Synozol K-HL	5,0	4,6	4,3	3,8	1,1	0,9	0,6	0,5	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Amarelo Synozol K-HL	4,4	3,2	3,8	4,9	1,6	1,2	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0

Avaliando os resultados obtidos, que se encontram representados na figura 34 e na tabela 13, verifica-se que o comportamento dos três corantes quando aplicados em tricromia é muito semelhante aos respectivos comportamentos quando aplicados de forma isolada, validando desta forma os resultados anteriormente obtidos.

4.4.1 Adaptação do processo de tingimento nº 7 para aplicação a nível industrial – Processo de tingimento nº 8

As máquinas de tingimento industriais não têm regra geral a capacidade de realizar dois doseamentos em simultâneo, mesmo quando possuem dois tanques de adições, o que inviabiliza a adição simultânea do cloreto de sódio e do carbonato de sódio, tal como acontece ao minuto 15 do processo nº 7. Assim, optou-se por adaptar este processo, no sentido de viabilizar a sua implementação a nível industrial.

Deste modo criou-se um novo processo de tingimento que se encontra esquematicamente representado na figura 35, avaliando-se de seguida o comportamento da tricromia quando aplicada nestas condições, encontrando-se os resultados obtidos representados na figura 36 e na tabela 14.

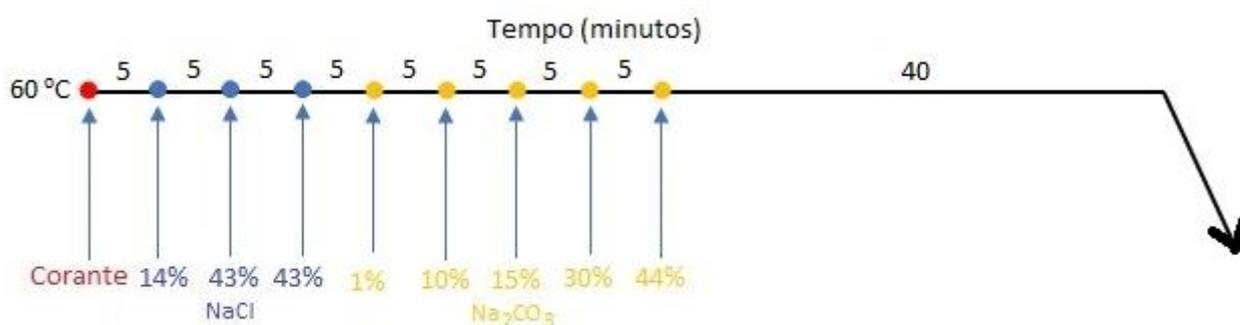


Figura 35 – Processo nº 7 adaptado para utilização em máquinas industriais – processo de tingimento nº 8

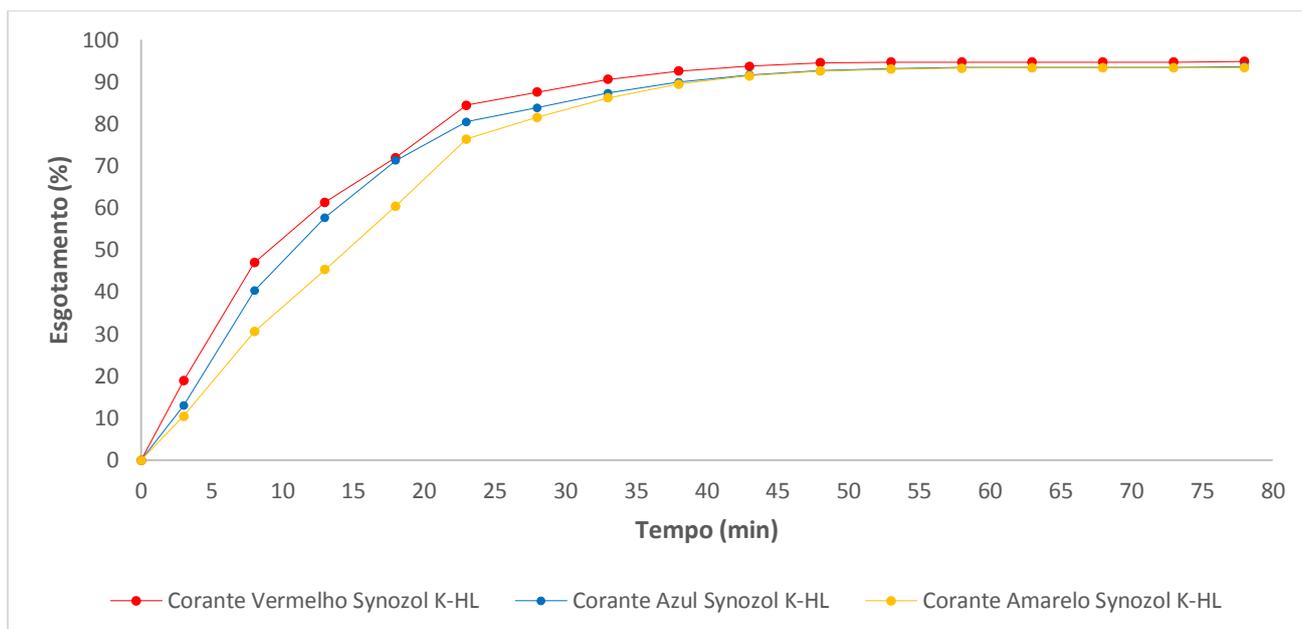


Figura 36 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados em tricromia pelo processo de tingimento nº 8

Tabela 14 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Synozol K-HL quando aplicados em tricromia através do processo de tingimento nº 8

	Intervalo de tempo (minutos)															
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73
Corante Vermelho Synozol K-HL	6,3	5,6	2,9	2,1	2,5	0,6	0,6	0,4	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Azul Synozol K-HL	4,3	5,5	3,5	2,7	1,8	0,7	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Amarelo Synozol K-HL	3,5	4,0	2,9	3,0	3,2	1,0	0,9	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0

Avaliando os resultados obtidos é possível constatar que o comportamento tintorial dos corantes não é significativamente diferente daquele que demonstram quando aplicados através do processo de tingimento nº 7. Uma vez que a principal alteração introduzida reside no retardamento do início do doseamento do agente alcalino que se inicia aos 20 minutos e não aos 15 minutos como acontecia no caso do processo de tingimento nº 7, esta alteração acaba por prolongar um pouco mais o processo de tingimento, verificando-se que as curvas de esgotamento apenas atingem o seu equilíbrio no período 53-58 minutos, enquanto que no processo de tingimento nº 7 tal acontece no período 48-53 minutos.

4.5 Avaliação da cinética de tingimento dos corantes Avitera aplicados isoladamente

4.5.1 Processo convencional – Processo de tingimento nº 1

Numa primeira etapa avaliou-se a cinética tintorial dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento convencional, esquematicamente representado na figura 37. A composição da solução de tingimento encontra-se descrita na tabela 3.



Figura 37 – Processo convencional – Processo de tingimento nº 1

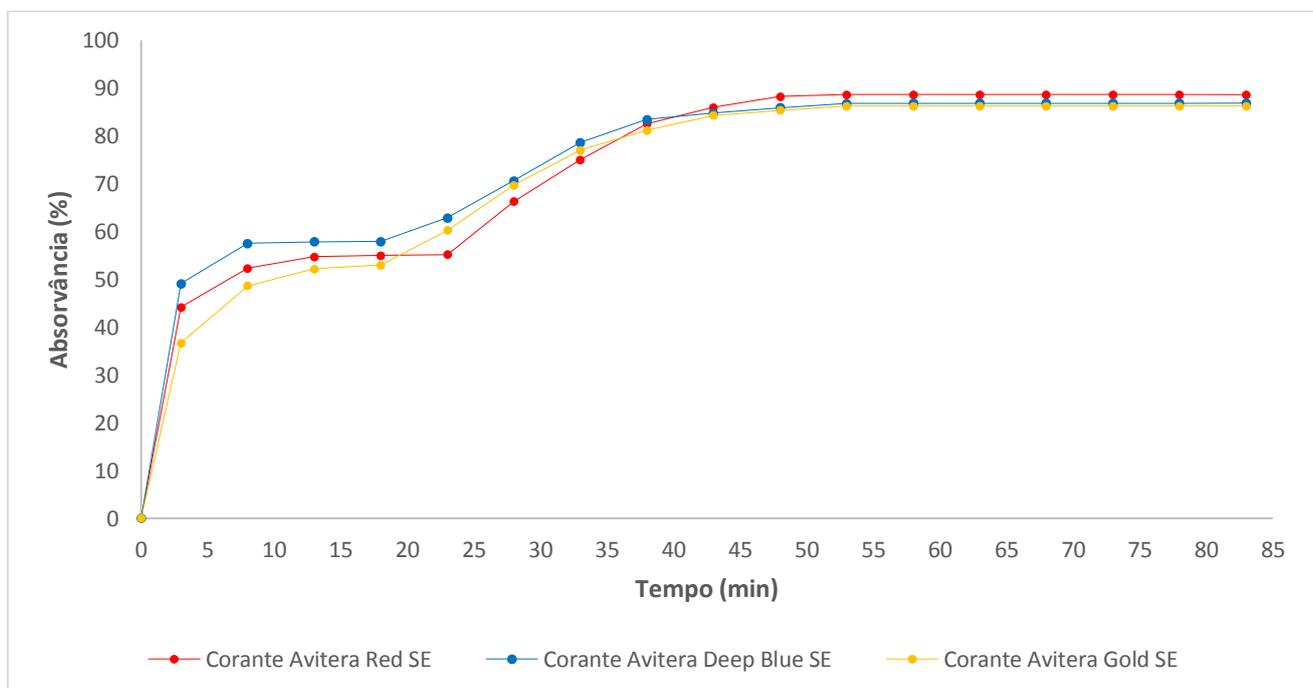


Figura 38 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento convencional

Tabela 15 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente pelo processo convencional

	Intervalo de tempo (minutos)																
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73	78
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73	78	83
Corante Avitera Red SE	14,7	1,6	0,5	0,1	0,0	2,2	1,8	1,5	0,7	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Avitera Deep Blue SE	16,4	1,7	0,1	0,0	1,0	1,5	1,6	1,0	0,3	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Avitera Gold SE	12,2	2,4	0,7	0,2	1,4	1,9	1,5	0,8	0,6	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Pela análise dos resultados obtidos, que se encontram representados na figura 38 e na tabela 15, é possível verificar que todos os corantes apresentam nestas condições de aplicação velocidade inicial de tingimento muito elevada, fazendo com que decorridos apenas três minutos de tingimento todos eles apresentem percentagens de esgotamento entre 35 e 50%. Este facto poderá contribuir fortemente para uma distribuição irregular do corante no substrato, com o conseqüente aparecimento de manchamentos. É também possível verificar que após o início do doseamento do agente alcalino, todas as curvas de esgotamento apresentam uma inflexão pronunciada no seu perfil, resultante de um aumento abrupto da velocidade de tingimento nesta etapa do processo. Este facto poderá também contribuir para promover uma distribuição irregular do corante na fibra, sendo este fenómeno mais pronunciado no caso do corante Avitera Red SE.

Por último, é também importante realçar o facto de as curvas de esgotamento dos vários corantes se cruzarem em várias etapas do processo, situação que nos permite concluir que no decorrer do tingimento a cor do substrato não sofre apenas variações de intensidade, mas também variações de tonalidade. Este facto indicia que nestas condições de aplicação, esta tricromia não pode ser considerada compatível.

Quando ao tempo de processamento verifica-se que o equilíbrio das curvas de esgotamento é alcançado no período 53-58 minutos, como o demonstram os resultados apresentados na tabela 15.

4.5.2 Otimização do processo – Processo de tingimento nº 2

Dada as anomalias detetadas no comportamento tintorial dos corantes quando aplicados pelo processo convencional, optou-se por introduzir alterações no processo de tingimento com o objetivo de as colmatar.

Assim, em função dos resultados obtidos através da aplicação do processo convencional e com base na experiência entretanto adquirida na otimização de processos de tingimento dos corantes da gama Synozol K-HL, optou-se por dosear o cloreto de sódio e tornar a curva de doseamento do carbonato de sódio um pouco mais progressiva, fazendo a sua primeira adição juntamente com a última adição do cloreto de sódio. Estas alterações deram origem a um novo processo de tingimento que se encontra esquematicamente representado na figura 39.

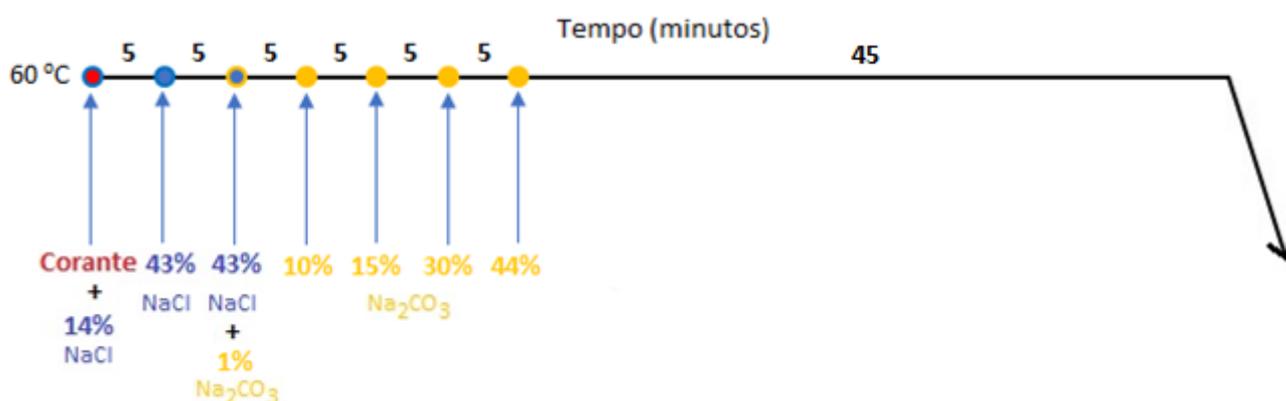


Figura 39 – Processo de tingimento nº 2

Procedeu-se de seguida à avaliação do comportamento tintorial dos corantes quando aplicados por este processo, tendo-se obtido os resultados se encontram representados na figura 40 e na tabela 16.

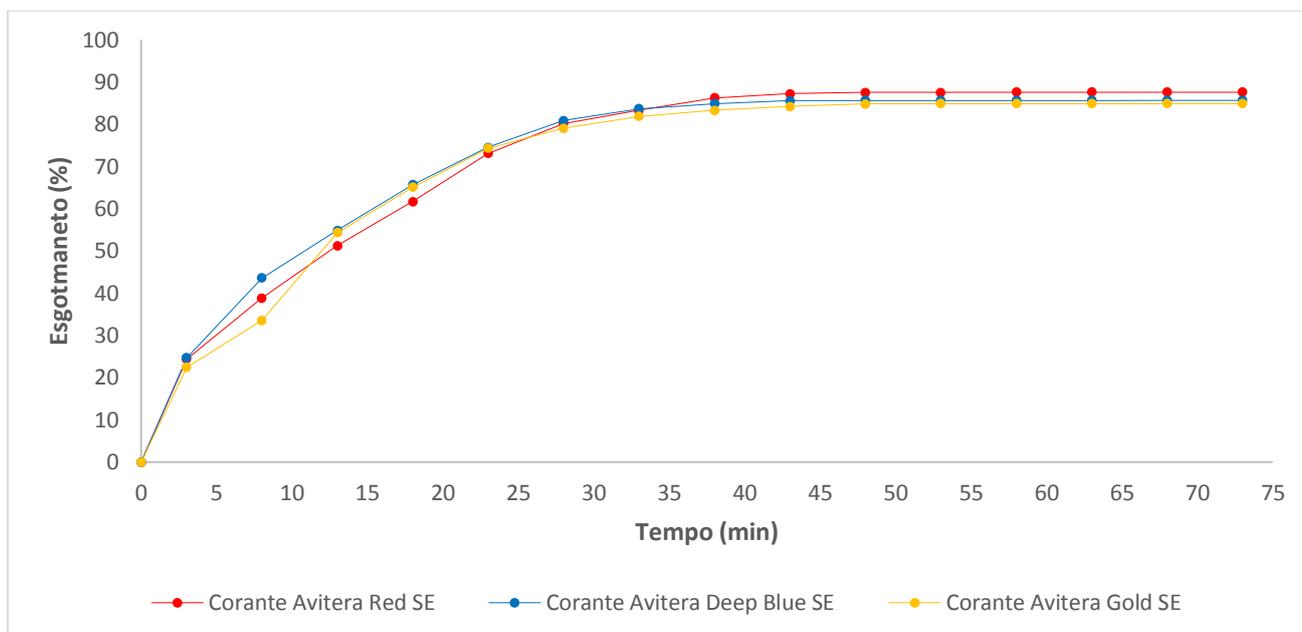


Figura 40 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 2

Tabela 16 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente pelo processo de tingimento nº 2

	Intervalo de tempo (minutos)														
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68
Corante Avitera Red SE	8,1	2,9	2,5	2,1	2,3	1,4	0,6	0,6	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Avitera Deep Blue SE	8,2	3,8	2,3	2,2	1,8	1,3	0,6	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Avitera Gold SE	7,5	2,2	4,2	2,1	1,8	1,0	0,6	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Através da análise dos resultados apresentados na figura 40 e na tabela 16, verifica-se que ocorreram melhorias muito significativas no comportamento tintorial de todos os corantes, comparativamente com os registados no processo anterior, nomeadamente no que se refere à redução da velocidade inicial de tingimento, ao desaparecimento das inflexões das curvas de esgotamento após a adição do agente alcalino e por fim a quase total paralelização das curvas de esgotamento que se obtém através da aplicação deste processo.

Apesar de todas as melhorias detetadas, a velocidade inicial de tingimento continua ainda um pouco elevada, uma vez que todos os corantes apresentam percentagens de esgotamento próximas dos 30%, decorridos apenas 3 minutos de tingimento.

No que se refere ao tempo de processamento, verifica-se uma melhoria de 10 minutos comparativamente com o processo convencional, como se pode verificar através dos dados apresentados na tabela 16, uma vez que as curvas de esgotamento atingem o seu ponto de equilíbrio no período 43-48 minutos, enquanto que no processo convencional tal acontece apenas no período 58-63 minutos.

4.5.3 Otimização do processo – Processo de tingimento nº 3

Procurando colmatar as anomalias anteriormente detetadas, introduziram-se novas alterações no processo de tingimento, que passam essencialmente por iniciar o processo na ausência do sal, retardando dessa forma a sua adição à solução, com o objetivo de retardar a velocidade inicial do tingimento. Optou-se de igual forma por tornar a curva de doseamento do carbonato de sódio um pouco mais progressiva, tentando dessa forma reduzir a velocidade de tingimento na fase inicial da adição do agente alcalino.

As alterações introduzidas deram origem ao processo de tingimento nº 3 que se encontra esquematicamente representado na figura 41.



Figura 41 – Processo de tingimento nº 3

Procedeu-se de seguida à avaliação do comportamento tintorial dos corantes quando aplicados por este novo processo, tendo-se obtido os resultados apresentados na figura 42 e na tabela 17.

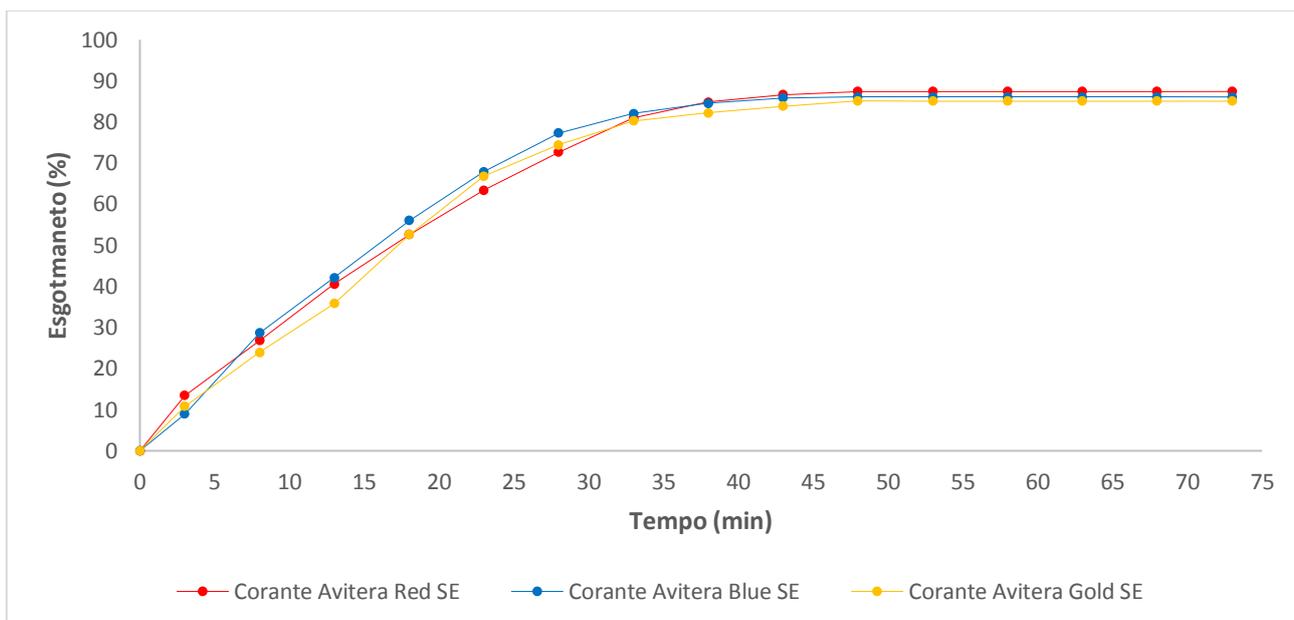


Figura 42 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente através do processo de tingimento nº 3

Tabela 17 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados isoladamente pelo processo de tingimento nº 3

	Intervalo de tempo (minutos)														
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68
Corante Avitera Red SE	4,5	2,7	2,8	2,4	2,2	1,8	1,7	0,8	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Avitera Deep Blue SE	3,0	3,9	2,7	2,8	2,4	1,9	1,0	0,5	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Avitera Gold SE	3,6	2,6	2,4	3,4	2,8	1,5	1,2	0,4	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Avaliando os resultados obtidos, é possível constatar que foram alcançados os objetivos pretendidos, uma vez que a velocidade inicial de tingimento foi consideravelmente reduzida, conseguindo-se em simultâneo uma quase total paralelização das curvas de esgotamento, garantindo dessa forma a compatibilidade da tricromia nestas condições de aplicação.

Acresce ainda o facto de as curvas de esgotamento apresentarem um perfil praticamente linear até ao momento em que alcançam o equilíbrio, situação que contribui fortemente para uma uniforme distribuição do corante nas fibras e conseqüentemente para a redução da probabilidade de ocorrência de manchamentos.

No que se refere ao tempo de processamento, é possível verificar que, de acordo com os dados apresentados na tabela 17, as curvas de esgotamento atingem o seu ponto de equilíbrio no período 43-58 minutos, tal como acontecia no processo anterior.

4.6 Avaliação da cinética de tingimento dos corantes Avitera quando aplicados em tricromia

Para avaliar a possível existência de alterações ao nível do comportamento tintorial dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados em tricromia, realizou-se um tingimento utilizando a receita da tabela 5 e seguindo as indicações do processo de tingimento nº 3, encontrando-se os resultados obtidos representados na figura 43 e na tabela 18.

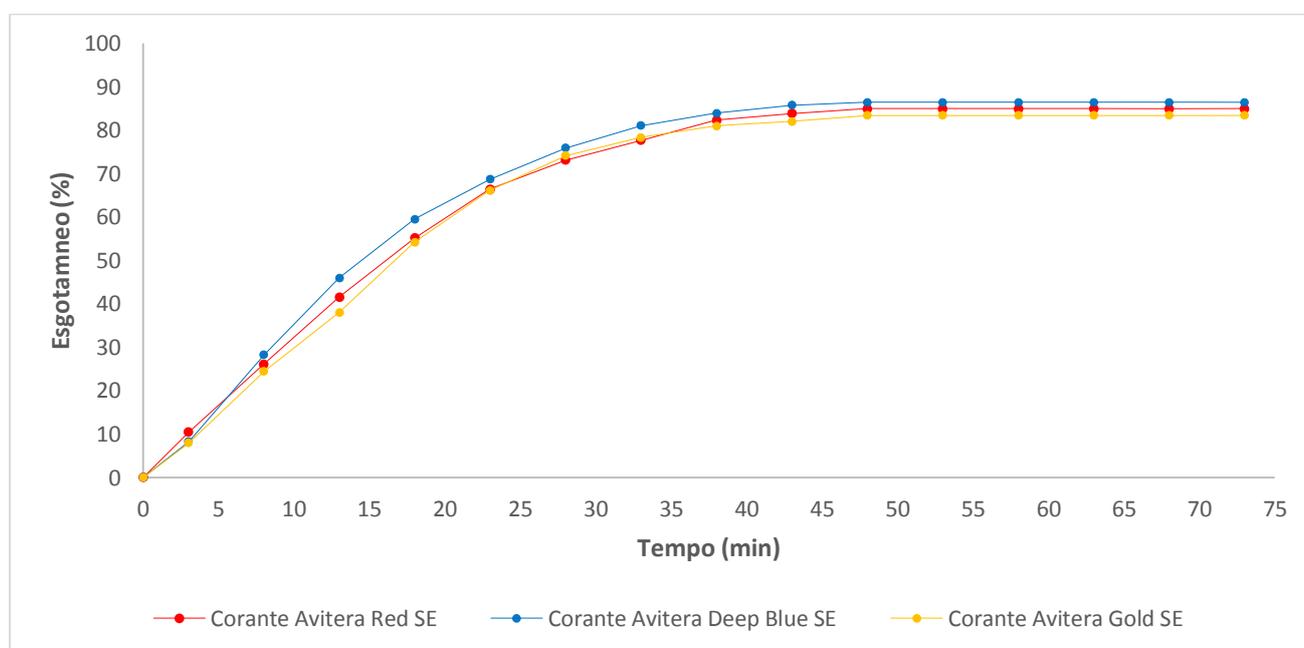


Figura 43 – Curvas de esgotamento dos corantes da gama Avitera SE quando aplicados em tricromia pelo processo de tingimento nº 3

Tabela 18 – Velocidades de tingimento (% esgotamento/min) dos corantes da gama Avitera SE quando aplicado em tricromia pelo processo de tingimento nº 3

	Intervalo de tempo (minutos)														
	0 -3	3 -8	8 -13	13 -18	18 -23	23 -28	28 -33	33 -38	38 -43	43 -48	48 -53	53 -58	58 -63	63 -68	68 -73
Corante Avitera Red SE	3,5	3,1	3,1	2,7	2,3	1,3	0,9	0,9	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Avitera Deep Blue SE	2,8	4,0	3,6	2,7	1,8	1,4	1,0	0,6	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corante Avitera Gold SE	2,7	3,3	2,7	3,2	2,4	1,6	0,8	0,5	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Avaliando os resultados apresentados na figura 43 e na tabela 18, pode-se constatar que o comportamento dos três corantes quando aplicados em tricromia é muito semelhante aos respectivos comportamentos quando aplicados de forma isolada, validando desta forma os resultados anteriormente obtidos.

4.7 Avaliação da solidez à lavagem doméstica e industrial das amostras tingidas

No âmbito da avaliação da solidez à lavagem doméstica e industrial das amostras tingidas com as duas gamas de corantes reativos testadas, optou-se por efetuar a referida avaliação antes e após a realização do processo de ensaboamento final, encontrando-se os resultados obtidos representados nas tabelas 19, 20 e 21.

Tabela 19 – Avaliação do manchamento do testemunho multifibras antes do processo de ensaboamento

Amostra	Manchamento do testemunho multifibras					
	Lã	Acrílico	Poliéster	Poliamida	Algodão	Acetado
Tricromia Synozol K-HL Processo nº 7	5	5	5	5	2	5
Tricromia Synozol K-HL Processo convencional	5	5	5	5	2	5
Tricromia Avitera SE Processo nº 3	5	5	5	5	5	5
Tricromia Avitera SE Processo convencional	5	5	5	5	5	5

Tabela 20 – Avaliação do manchamento do testemunho multifibras após o processo de ensaboamento

Amostra	Manchamento do testemunho multifibras					
	Lã	Acrílico	Poliéster	Poliamida	Algodão	Acetado
Tricromia Synozol K-HL Processo nº 7	5	5	5	5	5	5
Tricromia Synozol K-HL Processo convencional	5	5	5	5	5	5
Tricromia Avitera SE Processo nº 3	5	5	5	5	5	5
Tricromia Avitera SE Processo convencional	5	5	5	5	5	5

Tabela 21 – Avaliação da mudança de cor das amostras das gamas Synozol K-HL e Avitera SE

Amostra	Mudança de cor	
	Antes do processo de ensaboamento	Após o processo de ensaboamento
Tricromia Synozol K-HL Processo nº 7	2 – 3	5
Tricromia Synozol K-HL Processo convencional	2 – 3	5
Tricromia Avitera SE Processo nº 3	4 – 5	5
Tricromia Avitera SE Processo convencional	4	5

Pela análise dos resultados apresentados na tabela 21 é possível constatar que a solidez à lavagem doméstica e industrial de todas as amostras obtidas é excelente, independentemente do processo de aplicação utilizado e da gama de corantes com que se realizou o tingimento.

Os resultados obtidos nas amostras não ensaboadas permitem também concluir que o teor de corante hidrolisado existente no material após a conclusão do tingimento é bastante superior no caso das amostras tingidas com os corantes da gama Synozol K-HL, uma vez que apresentam um manchamento significativo do testemunho multifibras correspondente à fibra de algodão (grau 2) e também na alteração de cor (grau 2-3) quando testados nestas condições tal como se pode comprovar pelos resultados apresentados na tabela 20 e 21.

É também possível concluir que o teor de corante hidrolisado presente nas amostras tingidas com os corantes da gama Avitera SE é bastante mais reduzido, uma vez que apresentam alteração de cor de grau 4-5 (processo nº 3) quando avaliados antes do ensaboamento. Esta será possivelmente a razão pela qual o fabricante recomenda a realização do ensaboamento a 60 °C e não à ebulição como acontece na gama Synozol K-HL. O facto de o manchamento do testemunho multifibras ter sido praticamente nulo, independentemente de as amostra testadas terem sofrido ou não um ensaboamento posterior, como o comprovam os resultados apresentados na tabela 19 e 20, indica que o corante hidrolisado presente no material após o tingimento apresenta reduzida afinidade, o que facilita o processo de lavagens finais, consumindo por isso menos água e tornando o processo mais sustentável.

4.8 Avaliação da diferença de cor entre as amostras ensaboadas e não ensaboadas

Tendo como objetivo complementar a análise dos resultados anteriores apresentados, optou-se por determinar a diferença (ΔE) entre as amostras ensaboadas e não ensaboadas, tendo-se obtido os resultados apresentados na tabela 22.

Tabela 22 – Avaliação da cor por espectrofotómetro no sistema CIELab

Amostra	Sistema CIELab			
	ΔE	ΔL	Δa	Δb
Tricromia Synozol K-HL Processo nº 7	1,83	1,59	-0,59	0,68
Tricromia Synozol K-HL Processo convencional	2,43	2,22	-0,49	0,88
Tricromia Avitera SE Processo nº 3	0,38	0,32	0,01	-0,20
Tricromia Avitera SE Processo convencionol	0,90	0,76	0,03	-0,48

Pela análise dos resultados apresentados podemos concluir que, tal como seria de esperar em função dos resultados obtidos na avaliação da solidez à lavagem doméstica e industrial, a diferença de cor entre as amostras ensaboadas e não ensaboadas é significativa no caso dos corantes da gama Synozol K-HL, o que associado ao facto da diferença de luminosidade (ΔL) também ser também superior, permite concluir que a quantidade de corante hidrolisado removido no decorrer do ensaboamento é superior nesta gama de corantes.

Comparando agora os resultados obtidos pelas amostras tingidas pelo processo convencional e pelos novos processos otimizados, é perceptível que a diferença de cor entre as amostras ensaboadas e não ensaboadas é inferior no caso das amostras tingidas pelos processos otimizados, situação que traduz uma menor formação de corante hidrolisado no decurso da aplicação dos corantes através deste novos processos, com as inerentes vantagens associadas, nomeadamente maior rendimento do processo e mais facilidade na realização das lavagens finais.

5 Conclusão e perspectivas futuras

5.1 Conclusões

Face aos resultados obtidos no decorrer da realização deste trabalho, é possível afirmar que os principais objetivos inicialmente definidos foram plenamente alcançados. Assim, foi possível avaliar e ajustar a cinética tintorial de todos os corantes testados, melhorando substancialmente o seu comportamento e reduzindo conseqüentemente a probabilidade da ocorrência de manchamentos durante a sua aplicação. Os ajustes introduzidos nos respetivos processos de aplicação permitiram também melhorar significativamente a compatibilidade das duas tricromias estudadas, bem como reduzir o tempo total de processamento, o qual foi reduzido em 25 minutos no caso dos corantes da gama Synozol K-HL em 10 minutos no caso da tricromia da gama Avitera SE.

Os resultados obtidos permitem ainda concluir que a utilização dos novos processos otimizados reduz o teor de corante hidrolisado gerando durante o tingimento, aumentando dessa forma facilidade com que o mesmo é removido, bem como reduzindo o tempo e o volume de efluentes gerados no decorrer desse processo.

A informação recolhida permite também explicar algumas das diferenças existentes entre as duas gamas de corantes utilizadas, em especial no que se refere às condições em que se realiza o ensaboamento final. Assim, foi possível concluir que as condições menos agressivas (60 °C) recomendadas para o ensaboamento dos corantes da gama Avitera SE se devem à menor formação de corante hidrolisado, provavelmente devido ao facto de se tratar de um corante polifuncional com três ou mais grupos reativos, ao contrário daquilo que acontece com os corantes da gama Synozol K-HL que apenas possuem dois grupos reativos. Também o facto de o corante hidrolisado apresentar reduzida afinidade contribui para aumentar a facilidade com que o mesmo é removido das fibras no decorrer das lavagens finais.

Fazendo uma comparação entre as duas gamas de corantes avaliadas neste estudo, podemos concluir que a gama Synozol K-HL apresenta uma taxa de esgotamento mais elevada que a gama Avitera SE, sendo que a primeira apresenta esgotamentos na ordem dos 95% enquanto que na segunda os esgotamentos obtidos se encontram na ordem dos 85%. Apesar disso, os corantes da gama Avitera SE consomem menores quantidades de energia e água durante a sua aplicação, dadas as condições em que se realizam as lavagens finais. Também o tempo de tingimento é ligeiramente mais curto no caso desta gama de corantes, o que associado ao menor tempo consumido nas lavagens finais, pode reduzir substancialmente o tempo total de processamento quando comparado com os corantes da gama Synozol K-HL, tornando o seu processo de tingimento globalmente mais sustentável.

5.2 Perspetivas futuras

Apesar dos bons resultados alcançados, seria importante que futuramente os mesmos pudessem ser comprovados em âmbito industrial, uma vez que a este nível os doseamentos dos auxiliares são realizados de forma contínua no decorrer do processo de tingimento e não em porções como acontecem no estudo realizado a nível laboratorial.

Assim, propõe-se que futuramente os processos desenvolvidos no âmbito deste trabalho sejam aplicados industrialmente, ajustando as curvas de doseamento de forma a reproduzir o mais fielmente o perfil de doseamento de sal e agente alcalino descritos nos processos otimizados desenvolvidos no decorrer do presente trabalho. O desenvolvimento e monitorização dos processos nestas condições permitirá efetuar eventuais alterações ao processo no sentido de corrigir quaisquer desvios do comportamento dos corantes em relação ao obtido a nível laboratorial.

Os processos otimizados desenvolvidos durante este estudo mostraram também ser vantajoso fazer coincidir a última adição do eletrólito neutro com a primeira adição do agente alcalino. Não tendo as máquinas industriais capacidade para dosear dois reagentes em simultâneo, mesmo quando possuem dois tanques de adições, seria importante avaliar a possibilidade de as empresas que desenvolvem os controladores das máquinas efetuarem um upgrade do respetivo software, no sentido de possibilitar o doseamento simultâneo de mais do que um reagente.

Bibliografia

- Annadurai G., Ling Y. L., Lee F. J. (2007), Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) pp. 337-346.
- Broadbent, A. D. (2001), *Basic Principles of Textile Coloration*. Canadá: Society of Dyers and Colourists. pp. 11-19, 20-32, 34-49, 332-348.
- Choudhury A. K. (2006), *Textile Preparation and Dyeing*. Enfield, Science Publishers. pp.131- 187.
- Clark, M. (2011), *Handbook of textile and industrial dyeing*, Philadelphia, USA: Woodhead Publishing Limited. Vol. 1 pp. 1-28, 28-63, 64-149, 184-206, 303-359.
- Comelo, M. F. (2002), Control of dyeing processes by colour measurement. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 32: pp. 1–12.
- Gamal A. M., Abo Farha S. A., Sallam H. B., Mahmoud G. E. A. and Ismail L. F. M (2010). *Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Reactive Dyes Adsorption onto Cotton Fiber*. Al-Azhar University, Cairo.
- Hickman, W. S. (1995), *Cellulosics Dyeing*, Society of Dyers and Colourists, Manchester. pp. 81-148.
- Hsieh Y. L. (2007), *Chemical structure and properties of cotton*, University of California, USA: pp. 3-30.

Huntman (2010), AVITERA® SE: An Innovative, Sustainable Breakthrough for Textile Industry.Em:

http://www.huntsman.com/corporate/a/Innovation/AVITERA_R%20SE

Kisko (2012), Synozol K-HL dyes, For Exhaust & Continuous Dyeing. Em:

<http://tecnicaguimica.com.ar/2016/wp-content/uploads/2016/03/Synozol-K-HL.pdf>

Meier H. (1963), Die Photochemie der Organischen Farbstoffe. Springer Verlag, Berlin. pp 7-8.

Nevell T. P. (1995), Cellulosics Dyeing, Society of Dyers and Colourists, Manchester: pp. 1-70.

Park, J. and Shore, J. (2009), Evolution of right-first-time dyeing production. Coloration Technology, 125: 133–140. doi:10.1111/j.1478-4408.2009.00194.x

Perkins, W. S. (1996), Textile Coloration and Finishing. North Carolina: Carolina Academic Press. pp. 99.

Peters R. H (1975), Textile physical chemistry of dying, Elsevier, Amsterdam: pp. 385 – 427.

Renfrew A. H. (1999), Reactive Dyes for Textile Fibres. Manchester, UK: Society of Dyers and Colourists pp 1-26, 105-133.

Salem V. (2010), Tingimento Textil: fibras, conceitos e tecnologia (pp). São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia. pp. 29-35, 71-78, 91-104, 187-217.

Santos J.G (2004), Thesys PhD, Desenvolvimento de um sistema de análise da compatibilidade de corantes reativos, Universidade do Minho.

- Santos J. G., Soares G. M. B., Hrdina R., Oliveira-Campos A. M. F. and Gomes J. I. N. (2009), A study on the spectral changes of reactive textile dyes and their implications for online control of dyeing processes. *Coloration Technology*, 125: pp. 8–13.
- Shamey R. (2014), *Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK: pp. xxi – xxii, 154 - 220
- Shore J. (1995), *Cellulosics Dyeing*, Society of Dyers and Colourists, Manchester. pp 189-241, 352-388
- Stephen M., Burkinshaw, Salihu G. (2017), The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 6 analysis of conventional models that describe the manner by which inorganic electrolytes promote reactive dye uptake on cellulosic fibres. University of Leeds, Leeds.
- Zhao, R. S. (2014), *Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process*. Cambridge, UK: Woodhead. pp.154-220