

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Maria Inês de Sousa Antunes

Hidrólise de Corantes Reativos

Mestrado Integrado em Engenharia Biológica
Ramo de Tecnologia Química e Alimentar

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Eugénio M.F. Campos Ferreira
e da
Engenheira Maria do Carmo Teixeira

Direitos de Autor e Condições de Utilização do Trabalho por Terceiros

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial
CC BY-NC

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

Agradecimentos

Findada esta grande etapa tão importante de 5 anos, que só foi possível concretizar com o apoio de certas pessoas, chegou o momento de lhes agradecer toda a ajuda prestada.

Em primeiro lugar, quero agradecer à MGC, que me acolheu nestes últimos meses e, permitiu a realização deste projeto. Tal como as pessoas que passaram no meu caminho, incentivando-me a melhorar e procurar sempre mais.

À Engenharia Maria do Carmo Teixeira, supervisora na empresa, por todos os conhecimentos transmitidos, pelo tempo dispensado, esclarecimentos e constante apoio durante a realização do estágio.

Ao Sr. Barros, Gabriela Peixoto e Cátia Costa, por me receber tão bem na empresa. Por terem acompanhado todas as fases do meu projeto e, esclarecendo todas as dúvidas que, foram surgindo ao longo do meu percurso.

Ao Professor Eugénio Campos Ferreira, por toda a ajuda prestada, disponibilidade, opiniões e críticas construtivas que, me ajudaram a solucionar problemas que foram surgindo ao longo destes últimos meses.

À Andreia, por me ter acompanhado nesta etapa, por todos os conselhos dados e, por me acalmar nos momentos mais complicados, um muito obrigada.

Às minhas amigas de sempre, Catarina Carvalho, Catarina Costa e Sofia Faria, por estarem sempre presentes em qualquer circunstância ao longo destes 10 anos de amizade, por me ouvirem e, pelo apoio constante em qualquer situação. E, porque estes 5 anos não teriam sido os mesmos sem elas, quero agradecer à Nicole, Filipa, Joana Araújo, Sara, Cátia, Joana Moreira, Fátima e Patrícia, por todos os momentos que passamos e, por todos os conselhos dados ao longo destes anos.

E por último e mais importante, aos meus pais e à minha irmã pelo apoio incondicional ao longo da minha vida, por estarem sempre presentes nos momentos bons e menos bons, que surgiram. Por estarem sempre lá, e me mostrarem que há sempre um melhor caminho para as piores adversidades. E, claro, porque tudo isto não era possível sem vocês, o meu mais sincero obrigada.

Declaração de Integridade

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

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

Resumo

Hidrólise de Corantes Reativos

A hidrólise de corantes reativos consiste numa reação secundária ocorrida entre a água e o corante usado, o que conduz a um menor rendimento entre a reação principal, isto é, entre o corante e a fibra celulósica. Assim, estudou-se o comportamento dos diferentes corantes utilizados pela empresa, em diferentes condições, de modo a entender o seu comportamento ao longo do tempo de amostragem, analisando diversos parâmetros como o erro associado, a intensidade e tonalidade das soluções e o DE do tecido, com o intuito de complementar os resultados obtidos.

Primeiramente, estudou-se o comportamento individual dos corantes em condições laboratoriais, e seguidamente em condições de produção onde se analisou uma discrepância nos parâmetros estudados. Contudo, estas alterações não foram possíveis concluir a ocorrência de hidrólise. Adicionalmente, sendo a hidrólise favorecida em meio alcalino, foi estudado o pH das soluções ao longo do tempo de exposição e este manteve-se constante, assim não foi possível compreender esta reação durante o tempo de amostragem.

Na etapa seguinte, apesar de não ser possível a análise da ocorrência de hidrólise, estudou-se soluções que continham os corantes em tricromias. E para compreender a evolução destes ao longo do tempo, em diferentes condições, a solução encontrava-se num recipiente aberto e fechado. De uma forma geral, houve um aumento gradual de todos os parâmetros estudados, terminando em valores muito elevados, de acordo com a escala de aprovação, para as soluções que se encontravam nos recipientes abertos. Já os valores obtidos para as soluções, que se encontravam nos recipientes fechados, foram mais uniformes ao longo do tempo.

Assim, com estas diferenças estudaram-se as condições ideais para a presença das soluções, de modo a obter-se um comportamento conforme ao longo do tempo de exposição, para que, no ato de tingimento, não seja necessário recorrer a correções, implicando custos extras. A solução manteve-se estável num período de 72 h para uma temperatura de 22 °C e estando isolada do meio ambiente.

Palavras-Chave: Corantes Reativos, condições de exposição, Flex, hidrólise.

Abstract

Hydrolysis of Reactive Dyes

Hydrolysis of reactive dyes is a secondary reaction that occurs between the water and the dye, which leads to a lower yield in the main reaction between the dye and the cellulosic fiber. Thus, the behavior of the different dyes used by the company was studied, in order to comprehend their behavior over the sampling time, analyzing several parameters, such as, associated error, strength and shade of the solutions, and the DE, to complement the results obtained.

Firstly, the individual behavior of the dyes was studied in the laboratory, and then in production conditions, where it was analyzed a discrepancy in the studied parameters. However, these variations could not conclude the hydrolysis of reactive dyes. Additionally, since the hydrolysis was favored under alkaline conditions, the pH of the solutions was studied over the exposure time, and it remained constant. Thus, it was not possible to understand this reaction during the sampling time.

In the next step, although it was not possible to analyze the hydrolysis of reactive dyes, it was studied solutions containing the dyes in trichromies, in order to understand their evolution over time in different conditions, in other words, in open and closed container. In general, there was a gradual increase in all studied parameters, ending in very high values for the approval scale of the solutions in open containers. The values obtained for the solutions, which were in the closed containers, were more constant over time.

Thus, with these differences, it was studied the ideal conditions for the presence of the solutions, in order to obtain a conforming behavior over the exposure time, with the purpose of dyeing with no corrections, those corrections implying extra costs. Therefore, at a temperature of 22 °C and being the container isolated, the solutions were stable over a period of 72 h.

Keywords: Exposure conditions, Flex, hydrolysis, Reactive dyes

Índice

Direitos de Autor e Condições de Utilização do Trabalho por Terceiros.....	ii
Agradecimentos.....	iii
Declaração de Integridade	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	x
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xiv
1. Introdução	16
1.1. Enquadramento e Motivação	16
1.2. Apresentação da Empresa.....	16
1.3. Objetivos.....	17
1.4. Estrutura da Dissertação	18
2. Revisão Bibliográfica	19
2.1. Processo Têxtil	19
2.1.1. Tratamento Prévio	19
2.1.2. Tingimento	20
2.1.3. Acabamento	22
2.2. Fibras Celulósicas	23
2.2.1. Algodão	23
2.3. Corantes	24
2.3.1. Corantes Ácidos.....	25
2.3.2. Corantes Diretos.....	25
2.3.3. Corantes Sulfurosos.....	25
2.3.4. Corantes Azoicos	26
2.3.5. Corantes Dispersos.....	26
2.3.6. Corantes Cuba.....	26
2.3.7. Corantes Reativos.....	26
2.3.7.1. Estrutura.....	27

2.3.7.2.	Reação química entre os corantes reativos e o algodão.....	29
2.4.	Hidrólise	30
2.5.	Colorimetria	31
2.5.1.	Sistemas de Colorimetria	33
2.5.1.1.	Sistema CIE XYZ	33
	<i>Figura 12 - Representação do eixo das coordenadas XY do Sistema CIE XYZ (Choudhury, 2014).</i>	33
2.5.1.2.	Sistema CIELAB.....	33
3.	Materiais e Metodologias.....	36
3.1.	Materiais.....	36
3.1.1.	Substrato.....	36
3.1.2.	Corantes Usados	36
3.1.3.	Produtos Auxiliares	37
3.2.	Equipamentos.....	37
3.2.1.	Flex dye liquor control.....	37
3.2.2.	Foulard.....	38
3.2.3.	Espectrofotômetro	38
3.3.	Processo	39
3.3.1.	Laboratório	39
3.3.2.	Produção.....	40
4.	Apresentação e Discussão dos Resultados.....	41
4.1.	Comportamento dos corantes individuais em condições laboratoriais	41
4.1.1.	Erro associado à solução preparada.....	41
4.1.2.	Intensidade da solução preparada em função do tempo de amostragem	43
4.1.3.	Tonalidade associada à solução	45
4.1.4.	Avaliação do tecido após tingimento.....	46
4.2.	Comportamento dos corantes individuais em condições de produção.....	46
4.2.1.	Erro associado à solução preparada.....	47
4.2.2.	Intensidade da solução preparada em função do tempo de amostragem	48
4.2.3.	Tonalidade associada à solução	49
4.2.4.	Influência do pH na solução ao longo do tempo de exposição.....	50

4.2.5.	Avaliação do Tecido após Tingimento	52
4.3.	Avaliação do comportamento dos corantes em tricromias e em diferentes condições	52
4.3.1.	Receita n.º 1	53
4.3.2.	Receita n.º 2	57
4.3.3.	Receita n.º 3	61
4.3.4.	Receita n.º 4	64
4.4.	Estudo das condições adequadas para melhoramento dos banhos de produção.....	70
4.4.1.	Receita n.º 1	70
4.4.2.	Receita n.º 3	72
4.4.3.	Receita n.º 5.....	74
5.	Conclusões e Perspetivas Futuras	76
	Bibliografia	78
	Anexos	80
	Anexo A - Exemplo de resultados obtidos pelo equipamento <i>Flex</i>	80
	Anexo B - Exemplo de Cálculo para a obtenção de massa para a preparação de soluções	82
	Anexo C - Valores obtidos espectrometricamente no estudo dos corantes isolados em condições laboratoriais	83
	Anexo D - Valores obtidos espectrometricamente no estudo dos corantes isolados em condições de produção	86
	Anexo E - Tricromias Usadas para Tingimento	88
	Anexo F - Variação das concentrações dos diferentes corantes para as receitas em estudo ..	90

Lista de Abreviaturas e Siglas

A	Iluminante padrão que representa uma lâmpada incandescente com filamento de tungstênio, cuja temperatura de cor é igual a 2856 K
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
CO	Algodão
CRA	Cor clara mais vermelho mais azul
CRY	cor clara mais vermelho mais amarelo
CVA	Cor clara mais verde mais azul
CVY	Cor clara mais verde mais amarelo
DE	Desvio de cor associado a uma amostra tendo em consideração um padrão especificado
D65	Iluminante padrão que representa a luz do dia, no Hemisfério Norte, com temperatura de cor igual a 6500 K
E	Erro associado à solução
ERA	Cor escura mais vermelho mais azul
EVA	Cor escura mais verde mais azul
ERY	Cor escura mais vermelho mais amarelo
EVY	Cor escura mais verde mais amarelo
I	Intensidade
ITV	Indústria Têxtil e do Vestuário
MGC-AT	Manuel Gonçalves & Carrington - Acabamentos Têxteis
NaOH	Hidróxido de Sódio
Na ₂ SiO ₃	Silicato de Sódio
S	Tonalidade
SPD	Distribuição de energia espectral
TL84	Iluminante padrão que representa a fluorescência, com temperatura de cor igual a 4100 K
TMG	Têxteis Manuel Gonçalves
RA	Recipiente Aberto
RF	Recipiente Fechado

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquemática do processo de tratamento prévio do tecido presente na indústria têxtil.	20
Figura 2 - Representação esquemática dos diferentes processos na etapa de tingimento.	21
Figura 3 - Representação esquemática de todos os equipamentos disponíveis para acabamento do tecido.	22
Figura 4 - Representação estrutural da fibra de algodão (Gordon & Hsieh, 2006).	23
Figura 5 - Representação estrutural da celulose (Koh, 2011).	24
Figura 6 - Grupos reativos mais importantes na atualidade (Broadbent, 2001).	28
Figura 7 - Reação química, por substituição nucleofílica, entre o corante e o algodão (Chattopadhyay, 2011b).	30
Figura 8 - Reação química, por adição nucleofílica, entre o corante e o algodão (Gonçalves, 2017).	30
Figura 9 - Reação química ocorrida entre a água e o corante (Broadbent, 2001).	31
Figura 10 - Representação do alcance da cor ao observador (Gilchrist et al., 2017).	32
Figura 11 - Distribuição do comprimento de onda de ondas eletromagnéticas (Choudhury, 2014).	32
Figura 12 - Representação do eixo das coordenadas XY do Sistema CIE XYZ (Choudhury, 2014).	33
Figura 13 - Representação tridimensional do sistema CIELAB (Choudhury, 2014).	34
Figura 14 - Ilustração do equipamento Flex Dye liquor Control (Flex, n.d.).	37
Figura 15 - Foulard utilizado na Empresa da marca Mathis.	38
Figura 16 - Espectrofotômetro DataColor SF 600 Plus- CT utilizado para a leitura de amostras já tingidas.	39
Figura 17 - Erro associado obtido pelo equipamento, Flex, em função do tempo de amostragem (h), dos corantes individuais A, B, C, D, E e F em condições laboratoriais.	42
Figura 18 - Intensidade, em termos percentuais, obtida pelo <i>Flex</i> , em função do tempo de amostragem (h), dos corantes individuais A, B, C, D, E e F em condições laboratoriais.	44
Figura 19 - Tonalidade das soluções preparadas, em função do tempo de amostragem (h), dos corantes individuais A, B, C, D, E e F em condições laboratoriais.	45
Figura 20 - Representação gráfico do erro associado, às soluções preparadas com os corantes individuais em estudo, em condições de produção. Corante A (•), Corante B (•), Corante C (••), Corante D (•), Corante E (•), Corante F (••).	47
Figura 21 - Intensidade, em termos percentuais, das soluções preparadas a partir dos corantes em estudo de forma individual, em função do tempo de amostragem (h). Corante A (•), Corante B (•), Corante C (••), Corante D (•), Corante E (•) e Corante F (••).	49
Figura 22 - Tonalidade associada às soluções preparadas, com os corantes individualmente em estudo, em função do tempo de amostragem (h). Corante A (•), Corante B (•), Corante C (••), Corante D (•), Corante E (•), Corante F (••).	51
Figura 23 - Erro associado ao banho preparado em produção da receita nº1, de dois recipientes, em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).	54
Figura 24 - Intensidade obtida da receita nº 1, em termos percentuais, de ambos os recipientes, que se encontravam em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).	55
Figura 25 - Tonalidade obtida em ambos os recipientes da receita nº1, em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).	56

Figura 26 - Erro associado da receita n.º 2 preparada em produção, dos dois recipientes que se encontravam em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h) das mesmas.	58
Figura 27 - Intensidade obtida da receita n.º 2, presente em dois recipientes, em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).	58
Figura 28 - Tonalidade obtida, em diferentes recipientes de diferentes condições, da receita n.º 2 em função do tempo de exposição (h).	59
Figura 29 - Erro associado à solução obtido da receita n.º 3, de dois recipientes em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).	61
Figura 30 - Intensidade obtida para a receita n.º 3, em dois recipientes que se encontravam em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).	62
Figura 31 - Tonalidade obtida da receita n.º 3 em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).	63
Figura 32 - Erro associado das soluções estudadas da receita n.º 4, em condições diferentes, em função do tempo de exposição (h).	64
Figura 33 - Intensidade obtida a partir das soluções já preparadas da receita n.º 4, em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).	65
Figura 34 - Tonalidade obtida, a partir de soluções já preparadas da receita n.º 4, em função do tempo de exposição (h).	66
Figura 35 - Erro associado às soluções expostas em diferentes condições, referentes à receita n.º 5, em função do tempo de exposição.	67
Figura 36 - Intensidade obtida das soluções expostas em diferentes condições, referentes à receita n.º 5, em função do tempo de exposição.	68
Figura 37 - Tonalidade das soluções expostas em diferentes condições, referentes à receita n.º 5, em função do tempo de exposição.	69
Figura 38 - Parâmetros obtidos pelo equipamento <i>Flex</i> , em função do tempo de exposição. No eixo principal estão presentes os valores para o erro associado à solução e a tonalidade da mesma; no eixo secundário encontra-se a intensidade obtida, em termos percentuais, para a receita n.º 1.	71
Figura 39 - Parâmetros obtidos pelo equipamento <i>Flex</i> , em função do tempo de exposição. No eixo principal estão presentes os valores para o erro associado à solução e a tonalidade da mesma; no eixo secundário encontra-se a intensidade obtida, em termos percentuais, para a receita n.º 3.	72
Figura 40 - Parâmetros obtidos pelo equipamento <i>Flex</i> , em função do tempo de exposição. No eixo principal estão presentes os valores para o erro associado à solução e a tonalidade da mesma; no eixo secundário encontra-se a intensidade obtida, em termos percentuais, para a receita n.º 5.	74
Figura A1 - Exemplo da análise obtida pelo sistema, e os mais diversos parâmetros, quando a solução foi preparada e passado uma hora após a preparação.	80
Figura A2 - Concentração medida pelo equipamento <i>Flex</i> durante a leitura do banho e o seu erro associado.	81
Figura A3 - Exemplo de correção dado pelo <i>Flex</i> e o seu erro associado.	81
Figura F1 - Variação das concentrações dos corantes B, D e E, ao longo do tempo, nos dois recipientes estudados na receita n.º 1.	90
Figura F2 - Variação das concentrações dos corantes B, C e F, ao longo do tempo, nos dois recipientes estudados na receita n.º 2.	90

Figura F3 - Variação das concentrações dos corantes B, C e D, ao longo do tempo, nos dois recipientes estudados na receita n.º 3.....	91
Figura F4 - Variação das concentrações dos corantes C, D e F, ao longo do tempo, nos dois recipientes estudados na receita n.º 4.....	91
Figura F5 - Variação das concentrações dos corantes B, C, D e E, ao longo do tempo, nos dois recipientes estudados na receita n.º 5.....	91
Figura F6 - Variação das concentrações dos corantes B, D e E, ao longo do tempo, nas condições impostas, na receita n.º 1.	92
Figura F7 - Variação das concentrações dos corantes B, C e D, ao longo do tempo, nas condições impostas, na receita n.º 3.	92
Figura F8 - Variação das concentrações dos corantes B, C, D e E, ao longo do tempo, nas condições impostas, na receita n.º 5.	92

Índice de Tabelas

Tabela 1 Designação dos corantes estudados, bem como o seu tom associado.....	36
Tabela 2 Parâmetros estudados, pH e temperatura, nos diferentes corantes ao longo do tempo de exposição.....	51
Tabela 3 Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente, bem como a tendência de cor, em diferentes amostras retiradas durante o tempo de exposição (h), referentes à receita n.º 1.....	57
Tabela 4 - Valores de desvio de cor obtidos, através do espectrofotómetro, tal como a tonalidade das amostras tingidas em diferentes tempos de exposição (h), referentes à receita n.º 2.....	60
Tabela 5 - Valores obtidos de desvio de cor, bem como a tonalidade referentes à receita n.º 3, em diferentes tempos de exposição, em condições diferentes.....	63
Tabela 6 - Desvio de cor obtido espectrofotometricamente, bem como a tendência de cor em amostras tingidas com soluções da receita n.º 4, em diferentes condições, em diferentes tempos de exposição (h).....	66
Tabela 7 - Desvio de cor obtidos, bem como a tendência de cor obtida, das amostras tingidas em diferentes tempos de exposição referente à receita n.º 5.....	70
Tabela 8 - Desvio de cor obtidos, bem como a tendência de cor obtida, das amostras tingidas em diferentes tempos de exposição.....	72
Tabela 9 - Desvio de cor obtidos, bem como a tendência de cor obtida, das amostras tingidas em diferentes tempos de exposição.....	73
Tabela 10 Desvio de cor obtidos, bem como a tendência de cor obtida, das amostras tingidas em diferentes tempos de exposição.....	75
Tabela C1 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante A, para as concentrações estudadas, 5 g/L, 10 g/L e 15 g/L, no período de 24 h.....	83
Tabela C2 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante B, para as concentrações estudadas, 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L e 20 g/L, no período de 24 h.....	83
Tabela C3 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante C, para as concentrações estudadas, 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L e 20 g/L, no período de 24 h.....	84
Tabela C4 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante D, para as concentrações estudadas, 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L e 20 g/L, no período de 24 h.....	84
Tabela C5 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante E, para as concentrações estudadas, 10 g/L, 20 g/L, 40 g/L e 60 g/L, no período de 24 h.....	85
Tabela D1 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para os corantes A, B, E e F, num local disponibilizado em produção, num período de 192 h, com as concentrações mais elevadas estudadas.....	86
Tabela D2 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante C, para as concentrações, 5 g/L e 20 g/L, num local disponibilizado em produção, num período de 48 h.....	87
Tabela D3 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante F, para as concentrações, 50 g/L e 70 g/L, num local disponibilizado em produção, num período de 48 h.....	87
Tabela E1 - Tricromia utilizada para a produção da cor 1.....	88

Tabela E2 - Tricromia utilizada para a produção da cor 2.....	88
Tabela E3 - Tricromia utilizada para a produção da cor 3.....	88
Tabela E4 - Tricromia utilizada para a produção da cor 4.....	88
Tabela E5 - Quadricromia utilizada para a produção da cor 5.....	89
Tabela E6 - Tonalidades das cinco receitas estudadas.....	89

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Motivação

A indústria têxtil é uma das indústrias mais antigas a nível mundial, remontando a 3000 anos AC, onde os artesãos construíam manualmente os tecidos com as fibras naturais, como o algodão, e mais tarde com procedimentos mecânicos (Broadbent, 2001). Esta indústria encontra-se em constante evolução tecnológica conduzindo a melhorias significativas, bem como a uma melhor produtividade, graças à constante necessidade de otimizar os processos.

Em Portugal, a ITV caracteriza-se por uma elevada aposta na inovação, na qualidade e na criação de novos materiais. Devido ao elevado reconhecimento internacional e ao poder de exportação, os produtos têxteis portugueses encontram-se presentes em mercados internacionais como Espanha, França, Reino Unido, Alemanha, Itália e Estados Unidos da América (Frasquilho, 2014). A ITV representa cerca de 10 % das exportações nacionais, sendo obtido em 2018 cerca de 7500 M€, exportando, no mesmo ano cerca de 5314 M€ (“ATP - Associação Têxtil e Vestuário de Portugal,” 2019).

O processo têxtil tem diversas etapas, desde a formação do tecido, a sua preparação para a coloração, até à atribuição de características pretendidas pelo cliente. O sector de tingimento, isto é, o responsável pela atribuição de cor ao tecido, debate-se com certos níveis de não conformidade, pelo que é importante otimizar todos os processos que conduzam a um produto uniforme. A não conformidade existente neste sector leva a reprocessamentos para retificações de cor. Estas alterações de cor podem estar associadas ao controlo desadequado da temperatura, ao tempo decorrido desde a preparação do banho até ao momento do tingimento, a reações secundárias, como o caso da hidrólise, e à discrepância entre as condições laboratoriais e as condições de produção.

1.2. Apresentação da Empresa

A TMG foi fundada em 1937 pelo Comendador Manuel Gonçalves com o nome Fábrica de Fiação e Tecidos de Manuel Gonçalves em São Cosme do Vale, Famalicão. Ao longo dos anos sofreu uma vasta expansão, sendo em 1965 transformada em Sociedade Anónima. É atualmente constituída por várias empresas designadas por Grupo TMG (“TMG - Driving prosperity,” 2019).

Nos seus primórdios, a TMG focava-se apenas na indústria têxtil, tendo expandido para outras áreas, nomeadamente o sector automóvel, produção de energia, entre outros.

O Grupo TMG sempre teve como princípio a filosofia do seu fundador, *Tecnologia e Qualidade de mãos dadas*, investindo em maquinaria de tecnologia avançada, na formação dos seus colaboradores levando à otimização dos processos e recursos, a um desenvolvimento sustentável e a melhorias constantes na qualidade do produto, conduzindo a uma vantagem no mercado em termos de competitividade.

Em 1960, foi fundada a TMG- Acabamentos Têxteis, localizada em Ronfe, Guimarães, sendo considerada uma das fábricas de tingimento e acabamento mais modernas na Europa (“TMG - Driving prosperity,” 2019), teve como principal finalidade, a atribuição de cor a tecidos e malhas, por diferentes processos, e a atribuição das características pretendidas para artigos de vestuário e decoração de grandes marcas de moda.

Graças aos seus resultados mostrados ao longo do seu percurso, em setembro de 2017, surgiu uma parceria entre a Pincroft, empresa inglesa sediada em Lancashire, direcionada para a produção de fatos de trabalho, e a TMG, dando origem à MGC- AT.

A MGC-AT é certificada pelas normas NP EN ISO 9001:2008 e NP EN ISO 14001:2012, prestando serviços na área de preparação, tingimento e acabamentos têxteis.

1.3. Objetivos

O presente trabalho teve como principais objetivos o estudo da influência da hidrólise no comportamento individual dos corantes reativos mais críticos, isto é, corantes presentes em cores menos reprodutíveis e ainda a comparação do comportamento dos mesmos corantes no banho de tingimento ao longo do tempo em condições laboratoriais e de produção.

Assim, a junção dos corantes referidos, foi também alvo de estudo, em condições de produção, de modo a compreender a relação entre os corantes, após o estudo individual de cada um.

Consequentemente, teve-se também como objetivo a exploração de melhorias de exposição de banhos de tingimentos, com a finalidade de evitar a ocorrência de reações secundárias indesejáveis, que conduzem à alteração do banho de tingimento ao longo do tempo. E ainda, perceber se essas melhorias expostas permitem manter os parâmetros analisados constantes ao longo do tempo

1.4. Estrutura da Dissertação

O presente trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos, tendo associados várias subcapítulos.

O capítulo 1 apresenta a **Introdução**, onde está inserido um enquadramento à indústria têxtil e em particular ao tema e ainda, a motivação do mesmo, assim como uma breve apresentação da empresa onde foi realizado este trabalho e, por fim, os objetivos propostos.

O capítulo 2, **Revisão Bibliográfica**, expõe os conceitos teóricos necessários para a realização deste trabalho, nomeadamente o processo têxtil, bem como os diferentes corantes presentes na mesma, e em específico os corantes reativos, bem como as suas particularidades e a reação de hidrólise associada, de acordo com a pesquisa bibliográfica efetuada.

No capítulo 3, **Materiais e Metodologias**, encontram-se explanados todos os produtos e equipamentos utilizados durante o desenvolvimento experimental do projeto, assim como, estão explicadas todas as metodologias utilizadas para a realização do mesmo.

No capítulo 4, **Apresentação e Discussão dos Resultados**, encontram-se expostos os resultados obtidos das diferentes etapas realizadas ao longo do trabalho, e discussão dos mesmos.

O capítulo 5, **Conclusão e Perspetivas Futuras**, apresenta as principais conclusões adquiridas após a discussão dos resultados alcançados e ainda, recomendações para o prosseguimento de trabalhos futuros envolvidos neste tema.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Processo Têxtil

O processo têxtil é dividido em três grandes etapas sendo que primeiramente ocorre um tratamento prévio, com a finalidade de obter o tecido preparado para a etapa seguinte, o tingimento onde decorre a atribuição da cor pretendida e, por fim o acabamento, de modo a proporcionar determinadas características ao mesmo.

2.1.1. Tratamento Prévio

O tratamento prévio tem como principal objetivo a remoção de todas as impurezas possíveis e melhoramento da estrutura do tecido para facilitar as transformações posteriores de tingimento e acabamento (Gonçalves, 2017).

As impurezas presentes no tecido resultam muitas vezes de diferentes tipos de natureza, podendo resultar de auxiliares de processo como lubrificantes ou de impurezas naturais que, como é no caso do algodão e da lã, contém impurezas que impedem humedecimento uniforme, como por exemplo o caso de ceras hidrofóbicas que dificultam a emulsificação.

Nesta etapa ocorre, primeiramente, a gasagem onde o tecido passa, de uma forma rápida, por uma chama, onde queima os tecidos soltos que se encontram à superfície, conduzindo a uma textura mais suave. Seguidamente, ocorre a descolagem para remover as colas presentes no tecido, realça-se que estas duas etapas podem ocorrer em simultâneo, onde se conduz para um período de maturação (Madhav *et al.*, 2018).

De seguida, acontece a lavagem, com detergentes, soluções de sabão, como gliceróis, ésteres e solventes de lavagem específicos para esta fase (Madhav *et al.*, 2018), levando à remoção de ceras, material não celulósico, proteínas e óleos naturais presentes (Broadbent, 2001; Madhav *et al.*, 2018). Até aqui, o tecido não tem a cor pretendida daí ser necessário recorrer a um branqueio, auxiliado com agentes como hipocloritos, sendo estes os mais antigos, introduzindo-se agora halogénios adsorvíveis ligados organicamente (AOx), de modo a reduzir a produção de subprodutos tóxicos (Madhav *et al.*, 2018). A fervura pode ocorrer nesta etapa de modo a proporcionar um tecido mais maleável e remover as impurezas naturais.

A fase final nesta etapa é a mercerização que, proporciona brilho e aumento de resistência ao tecido, consistindo em lavar o tecido com uma solução forte de soda cáustica, entre 18-24%,

com um intervalo de tempo entre 1 e 3 minutos. E por fim, lava-se o tecido de modo a remover o excesso da solução (Madhav *et al.*, 2018).

A Figura 1 representa de forma esquemática toda esta etapa.

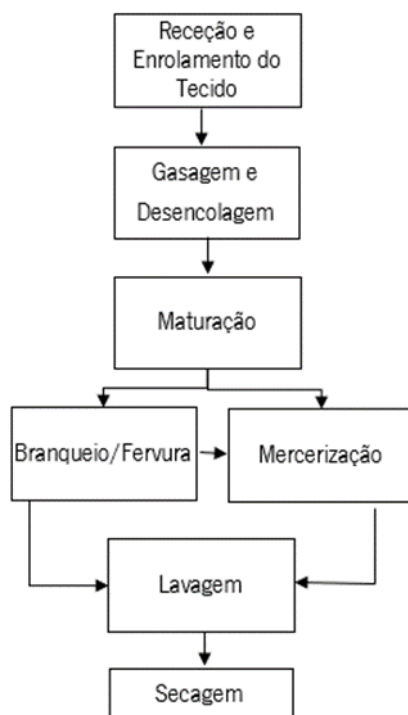


Figura 1 - Esquematização do processo de tratamento prévio do tecido presente na indústria têxtil.

2.1.2. Tingimento

O tingimento tem como principal objetivo colorir o material inteiro. E para tal, é necessário que o corante esteja completamente penetrado no tecido para conduzir a uma superfície com uma cor uniforme (Broadbent, 2001).

O método de tingimento geralmente usado para os tecidos é por impregnação podendo ser da forma semi-contínua ou contínua. O tipo de tingimento a selecionar depende de vários fatores como o tipo de tecido a ser usado, os corantes presentes e do equipamento disponível. por exemplo, recorre-se à forma semi-contínua, *pad-batch*, para corantes reativos, já a forma contínua, termosol e *pad-steam*, usa-se para corantes de dispersos e cubas, respetivamente.

De um modo geral, no tingimento dos diversos corantes existem três etapas fundamentais em comum. Primeiramente acontece a difusão do corante na solução ou dispersão de tingimento à superfície da fibra, de seguida ocorre a adsorção das moléculas do corante na superfície da fibra, posteriormente, há difusão do corante da superfície para o interior da fibra (Broadbent,

2001). No caso dos corantes reativos há ainda uma etapa adicional, que consiste na reação química entre o corante e a fibra, levando à formação de ligações covalentes entre estes (Aspland, 1992).

Durante a fixação do corante, é libertado no banho ácido clorídrico, HCl, sendo por tal imperativo adicionar alcali com a finalidade de neutralizar o ácido formado e manter a taxa de reação direta (Chakraborty, 2011).

Na Figura 2 está representado esquematicamente o processo por impregnação, e como já referido, este pode ocorrer de forma contínua, em que no termosol acontece o tingimento, recorre-se à râmola para a termofixação. Por fim, para o tingimento dos corantes cuba, utiliza-se o *pad-steam*, em que ocorre redução, fixação e, posterior, oxidação. A forma semi-contínua, recorre ao *pad-batch* para o tingimento, a uma máquina rotativa, para a maturação, isto é, para a fixação do corante, e por fim, a máquina de lavar, para a remoção do corante hidrolisado não fixado às fibras.

Como é possível analisar na Figura 2, na presença de tecidos que possuem poliéster e algodão, primeiramente ocorre o tingimento no poliéster com o uso de corantes dispersos e método contínuo, seguidamente ocorre o tingimento em algodão recorrendo a corantes reativos ou cubas.

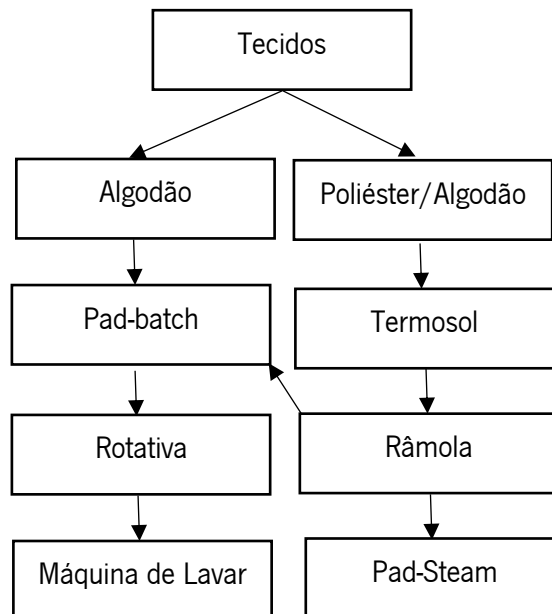


Figura 2 - Representação esquemática dos diferentes processos na etapa de tingimento.

2.1.3. Acabamento

O acabamento consiste num conjunto de operações que têm como principal finalidade conceder ao tecido as propriedades desejadas, durante e após confecção (*end-use*), isto é, durante o tempo de vida útil do produto. Assim, as operações de acabamento são realizadas para desenvolver características do tecido refinado e envolve o uso de um grande número de processos de acabamento projetados para reticulação, amolecimento e impermeabilização (Madhav *et al.*, 2018).

Os métodos de acabamento podem ser de origem mecânica, onde alteram a aparência do tecido, e de origem química, que atribuem ao tecido propriedades de fácil cuidado, sendo utilizados, maioritariamente, em fibras celulósicas, tornando-as resistentes a pregas e a uma estabilidade dimensional (Broadbent, 2001).

Na Figura 3 estão apresentados os equipamentos usados em ambos os acabamentos. Nos acabamentos de origem química estão presentes equipamentos como râmola, que tem como principais funcionalidades oferecer ao tecido uma boa estabilidade, endireitando as tramas, secagem e amaciamento, através de resinas e fluorocarbono que fornecem um tecido com textura mais uniforme, e por fim, o polimerizador.

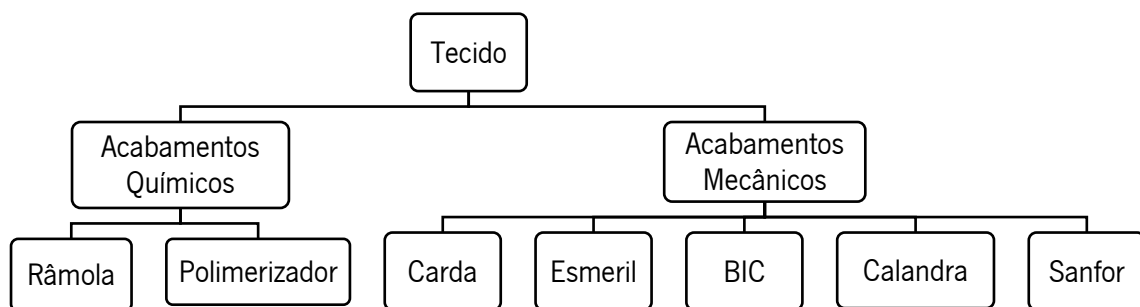


Figura 3 - Representação esquemática de todos os equipamentos disponíveis para acabamento do tecido.

Nos acabamentos mecânicos está presente uma maior gama de equipamentos como a carda, que tem como principal funcionalidade remover as fibras individuais presentes na superfície do tecido, tornando-o mais suave ao toque, através de rolos revestidos de arame. O esmeril levanta o pelo presente no tecido, através da passagem do mesmo por rolos de esmeril, conferindo uma textura mais uniforme. Na calandra o tecido passa por rolos rotativos quentes sob condições de

temperatura, tempo e pressão controladas, originando um tecido mais suave, reduzindo a espessura, o deslizamento do fio com um brilho melhorado (Senthil *et al.*, 2013). Por fim, o Sanfor consiste em tambores na presença de vapor de água, onde o tecido irá passar e através de forças mecânicas alcançar a estabilidade dimensional (Montazer *et al.*, 2018).

2.2. Fibras Celulósicas

A celulose é o polímero disponível mais abundante em todo o mundo. Este polímero é produzido pela natureza com uma taxa anual de 10^{11} a 10^{12} t (Koh, 2011).

As fibras celulósicas podem ser obtidas de diversas partes de plantas como folhas e sementes, sendo esta última responsável por originar o algodão (Chattopadhyay, 2011b). As fibras de algodão são a fibra mais importante nas fibras têxteis, representando um terço da produção total mundial de fibras têxteis (Koh, 2011).

2.2.1. Algodão

As fibras de algodão são a forma mais pura de celulose resultando de uma vasta gama de plantas da família *Gossypium* (Gordon *et al.*, 2006) Estas fibras são compostas maioritariamente por celulose (88 a 96,5%), e em minoria encontram-se materiais não celulósicos como proteínas (1,0 a 1,9%), ceras (0,4 a 1,2%), pectinas (0,4 a 1,2%) e compostos inorgânicos (0,7 a 1,6%) (Gordon *et al.*, 2006). A nível estrutural, a fibra de algodão é constituída pela película, parede primária, parede secundária e lúmen, como está representado na Figura 4.

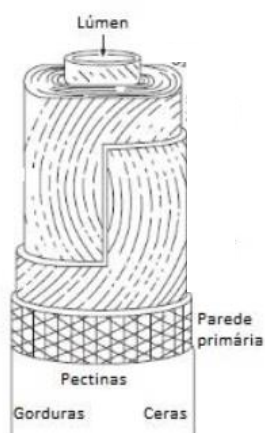


Figura 4 - Representação estrutural da fibra de algodão (Gordon & Hsieh, 2006).

Na película encontram-se presente as gorduras e ceras, já na parede primária as pectinas, bem como compostos inorgânicos, no lúmen estão presentes proteínas e sais, e na parede secundária a celulose (Broadbent, 2001).

A celulose, nas fibras do algodão, aparece em longas cadeias de moléculas unidas pelo grupo hidroxilo, OH, como representado na Figura 5. O elevado número de grupos hidroxilo presentes nas fibras de algodão são responsáveis pela sua hidrofiliidade, condicionando as propriedades tintoriais (Koh, 2011).

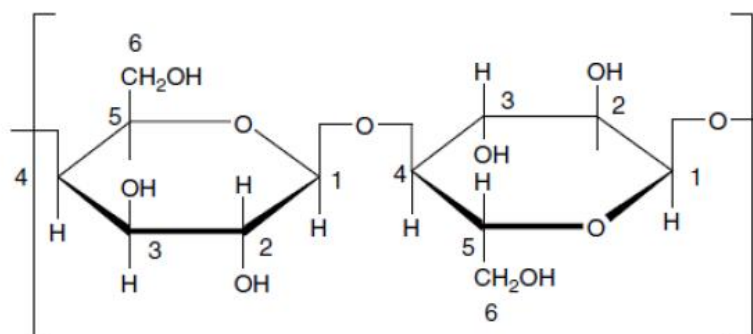


Figura 5 - Representação estrutural da celulose (Koh, 2011).

O algodão tem uma boa recuperação de humidade, uma boa proteção térmica, uma excelente permeabilidade de ar, uma boa maleabilidade, durabilidade e elevado conforto (Grishanov, 2011). É considerado ambientalmente amigável, contudo devido às suas características térmicas o seu uso é limitado e pouco flexível. É considerado resistente a químicos, sendo suscetível de degradação quando se encontra em contacto com agentes alcalinos, oxidantes e ácidos, calor, enzimas e mesmo radiação. Categoriza-se de fácil lavagem, mesmo a limpeza a seco (Vilela, 2018).

2.3. Corantes

Os corantes são considerados compostos orgânicos que tem capacidade de conferir cor a um determinado substrato, de forma a que a cor seja relativamente resistente à degradação causada pela luz e pelos tratamentos a húmido (Vilela, 2018) Devem ser solúveis no meio de aplicação, que geralmente é a água (Broadbent, 2001).

A estrutura dos corantes, o seu modo de fixação à fibra e a sua aplicação podem distinguir diferentes corantes como corantes ácidos, diretos, sulfurosos, azoicos, dispersos, cuba e reativos (Broadbent, 2001; Gonçalves, 2017; Vilela, 2018).

As fibras celulósicas, como o algodão, são tingidas com corantes de cuba, sulfurosos, diretos, azoicos ou reativos (Broadbent, 2001).

2.3.1. Corantes Ácidos

Os corantes ácidos são corantes que tingem fibras proteicas, como lã e seda, e fibras de poliamida, como nylon (Chattopadhyay, 2011b) Estes corantes têm esta designação pois são aplicados num banho em condições ácidas ou neutras (Broadbent, 2001).

2.3.2. Corantes Diretos

Os corantes diretos possuem caracter aniónico, em que na sua solução aquosa contém eletrólitos como cloreto de sódio, NaCl, ou sulfato de sódio, Na₂SO₄. Estes corantes possuem um processo de aplicação bastante simples, contudo, por vezes, podem ser necessários processos posteriores sempre que se tem a estabilidade em húmido em conta (Broadbent, 2001; Chattopadhyay, 2011b). Na presença de luz, a estabilidade destes corantes pode ser muito variável, desde fraca a excelente, sendo a estabilidade à lavagem muito baixa (Vilela, 2018).

2.3.3. Corantes Sulfurosos

Os corantes sulfurosos contêm esta designação graças à presença de átomos de enxofre na sua composição. São geralmente requisitados para tingir cores escuras, como preto, castanho e azul-marinho (Chattopadhyay, 2011b). Estes corantes são insolúveis em água, necessitando de sofrer uma redução alcalina com o auxílio de um agente redutor alcalino, como sulfureto de sódio e hidróxido de sódio, de modo a que o corante seja solúvel em água. Seguidamente, procede-se ao tingimento propriamente dito e por fim realiza-se uma oxidação, com dicromato de potássio em meio ácido de modo a tornar a ser insolúvel em água (Chakraborty *et al.*, 2014a).

2.3.4. Corantes Azoicos

Os corantes azoicos são usados para o tingimento económico em certas cores como laranja, azul marinho, bordeaux e vermelho. Contudo, é um processo complexo que tem um período de tempo elevado e uma tonalidade disponível muito limitada (Chattopadhyay, 2011a).

2.3.5. Corantes Dispersos

Como o próprio nome indica, estes corantes estão presentes na solução do banho em suspensão com o auxílio de um agente dispersor, devido à sua pouca solubilidade em água (Broadbent, 2001).

A água dissolve uma pequena quantidade de corante na forma monomolecular, de seguida, as fibras hidrofóbicas absorvem o corante proveniente da solução, sendo o seu uso para fibras como nylon e poliéster (Broadbent, 2001).

2.3.6. Corantes Cuba

Os corantes de cuba são usados fundamentalmente no tingimento de fibras celulósicas, podendo ser também aplicados noutras fibras. São divididos em dois grupos, conforme a sua composição química, os antraquinónicos e os indigóide (Araujo *et al.*, 1986). Inicialmente, o corante é insolúvel em água, sendo por isso necessário realizar uma redução de forma a torná-lo solúvel. A redução referida pode ser efetuada com hidrossulfito de sódio na presença de hidróxido de sódio. Após conclusão do tingimento, por oxidação lenta em contacto com o ar, ou rápida na presença de um oxidante, o corante sofre um tratamento de modo a voltar ao seu estado insolúvel no interior da fibra (Chakraborty *et al.*, 2014b).

2.3.7. Corantes Reativos

Os corantes reativos são usados regularmente na indústria têxtil, graças às suas elevadas propriedades de estabilidade na lavagem, à vasta gama de cores brilhantes, e à sua versatilidade para diferentes métodos de aplicação (Khatri *et al.*, 2015). São considerados adequados para o tingimento de algodão, lã e tecidos de poliamida (Bhate *et al.*, 2017), sendo aplicados diretamente no produto sem recorrer ao uso de mordentes, isto é, sem recorrer ao uso de substâncias específicas que tem como função manter a durabilidade da cor (Gonçalves, 2017).

A estrutura molecular dos corantes reativos assemelha-se à estrutura dos corantes ácidos e dos corantes diretos para ao algodão havendo uma pequena diferenciação, isto é, os corantes reativos possuem pelo menos um grupo reativo que tem como principais funcionalidades a formação de ligações covalentes com a fibra o que origina a elevada estabilidade na lavagem (Bhate *et al.*, 2017), e por vezes podem até auxiliar na afinidade para com a fibra. Os restantes grupos presentes nestes corantes são designados de grupo cromóforo, responsável pela formação de cor e encontra-se ligado ao grupo reativo, grupo solubilizante, também designado de grupo sulfónico, que é responsável pela solubilidade em água, e o grupo de ligação, tendo como principal funcionalidade estabelecer as ligações entre o grupo reativo e o grupo cromóforo (Ojstrsek, *et al.*, 2008).

Apesar de serem testados uma vasta gama de corantes reativos, apenas um número restrito tem condições adequadas para o uso comercial, por isso é importante que o grupo reativo apresente uma reatividade adequada para com as fibras e, em simultâneo, deve apresentar uma baixa reatividade com a água, uma vez que esta pode inativá-lo através da hidrólise, o que conduz à baixa estabilidade na lavagem em tratamentos húmidos (Gonçalves, 2017).

2.3.7.1. *Estrutura*

Desde o aparecimento dos corantes reativos tem surgido, bem como desaparecido, grupos reativos graças as propriedades comerciais impostas, isto é, pretende-se ter um corante de fácil fabrico e uma estabilidade adequada durante o tempo de vida útil. Os grupos reativos mais importantes, atualmente, encontram-se presentes na Figura 6, sendo possível perceber que, a nível estrutural, os diferentes grupos reativos diferem entre si.

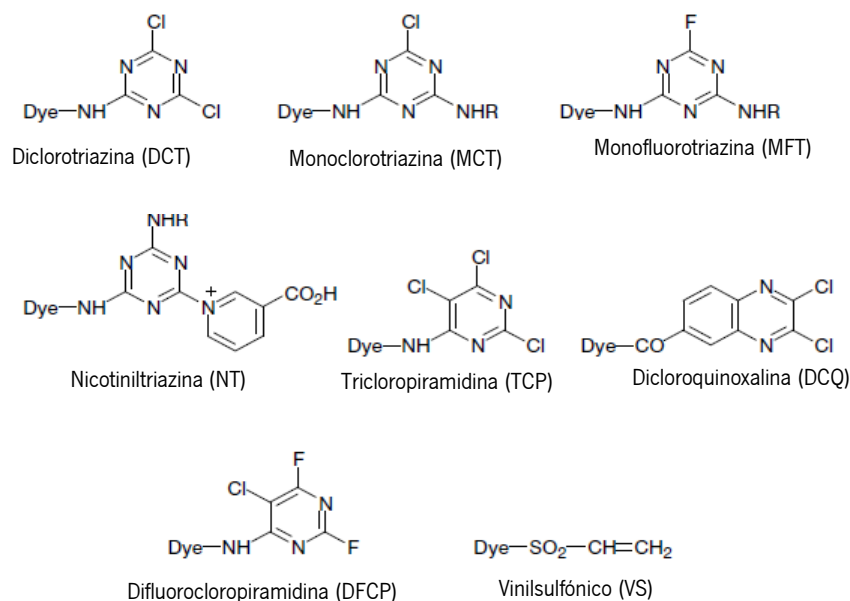


Figura 6 - Grupos reativos mais importantes na atualidade (Broadbent, 2001).

- Grupo Diclorotriazina, DCT

O grupo diclorotriazina, DCT, é um grupo extremamente reativo, reagindo facilmente a temperaturas baixas, pelo que a gama de temperaturas usadas está entre 20°C a 40°C (Broadbent, 2001).

Os corantes que possuem este grupo são estáveis em soluções neutras, podendo estar sujeitos a ataque do grupo hidroxilo, -OH, pelo que, em condições alcalinas e ácidas pode ocorrer hidrólise (Vilela, 2018).

- Grupo Monoclorotriazina, MCT

Este grupo é considerado menos reativo pelo que necessita de temperaturas mais elevadas, entre 80-90°C (Broadbent, 2001).

- Grupo Monofluorotriazina, MFT

Os corantes reativos que o possuem apresentam uma reatividade moderada, necessitando de temperaturas entre 40°C a 60°C para que ocorra a fixação, isto é, o tingimento.

Comparando MCT e MFT, as diferentes temperaturas bem como reatividades advêm da eletronegatividade do fluor que é superior à do cloro (Broadbent, 2001).

- Grupo Nicotiniltriázina, NT

Os corantes que contêm o grupo nicotiniltriazina, NT, apresentam uma reatividade moderada a alta, e necessitam de temperaturas entre 100-130°C.

- Grupo Tricloropirimidina, TCP

O grupo tricloropirimidina, TCP, é um grupo pouco reativo pelo que são necessárias temperaturas entre 80-95°C para ocorrer a fixação na fibra. Realça-se ainda que este grupo incorpora o anel pirimidina que possui três átomos de carbono (Broadbent, 2001; Gonçalves, 2017).

- Grupo Dicloroquinoxalina, DCQ

Já o grupo dicloroquinoxalina, DCQ, considera-se pouco reativo sendo semelhante ao grupo DCT, todavia necessita de temperaturas ligeiramente mais elevadas que DCT, rondando entre os 50-70°C.

- Grupo difluorocloropirimidina, DFCP

Relativamente ao grupo difluorocloropirimidina, DFCP, os corantes que o contêm possuem uma reatividade moderada a elevada necessitando de temperaturas entre 30-50°C.

- Grupo Vinilsulfónico, VS

O grupo vinilsulfónico conduz a uma reatividade moderada pelo que para que ocorra a fixação para com a fibra é necessária uma temperatura entre 40-60°C. Uma particularidade deste grupo é o facto de possuírem anéis heterocíclicos halogenados, podendo reagir com a fibra através de adição nucleofílica e não através de reações de substituição nucleofílica como acontece os restantes corantes reativos que possuem os grupos anteriormente apresentados (Broadbent, 2001; Gonçalves, 2017).

2.3.7.2. Reação química entre os corantes reativos e o algodão

Os grupos reativos são os responsáveis para ligação entre o corante e o algodão. A reação pode ocorrer por dois mecanismos diferentes, através da substituição nucleofílica ou da adição nucleofílica.

A reação de substituição nucleofílica caracteriza a fixação da fibra do corante que ocorre quando um grupo de saída no sistema reativo é deslocado como resultado de uma interação com um grupo nucleofílico na cadeia polimérica. A Figura 7 representa a reação entre o corante reativo e a celulose (Chattopadhyay, 2011b).

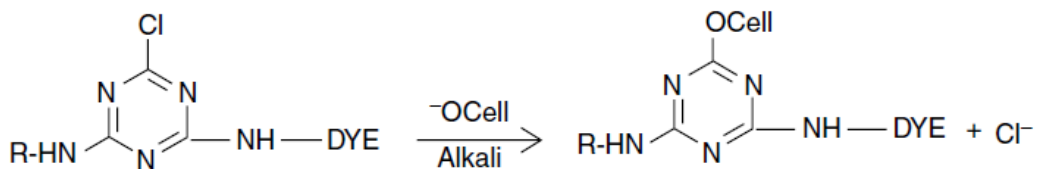


Figura 7 - Reação química, por substituição nucleofílica, entre o corante e o algodão (Chattopadhyay, 2011b).

A adição nucleofílica consiste numa reação em que há adição nucleofílica a uma ligação dupla carbono-carbono presente no grupo reativo (Broadbent, 2001). Aqui, a maioria dos grupos reativos usados são os grupos vinilsulfônicos (Broadbent, 2001). A Figura 8 representa a reação entre o corante reativo e a celulose, bem como os passos necessários para que ocorra a reação (Chattopadhyay, 2011b).

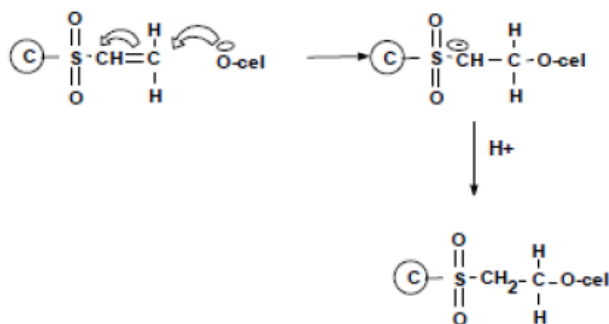


Figura 8 - Reação química, por adição nucleofílica, entre o corante e o algodão (Gonçalves, 2017).

2.4. Hidrólise

A reação do corante com a fibra não é a única reação que ocorre durante o processo de tingimento. Podem ocorrer reações secundárias, sendo a mais adversa a reação entre o corante e a água, em meio alcalino. A reação é análoga à reação com o algodão, como se pode observar na Figura 9, mas em vez do ião celulosato envolve o ião hidroxilo, podendo por vezes havendo uma competição entre estes, o que conduz à hidrólise do corante desativando assim o grupo reativo envolvido (Ojstršek *et al.*, 2008).

Nestas condições, o produto obtido é um corante hidrolisado, que não tem a capacidade de formar ligações covalentes com a fibra, havendo apenas ligações *Van der Waals* e pontes de

hidrogénio, sendo estas mais fracas. Por isso, o corante pode sair mais facilmente numa lavagem, o que leva a uma menor solidez na lavagem dos artigos tingidos (Broadbent, 2001).



Figura 9 - Reação química ocorrida entre a água e o corante (Broadbent, 2001).

A hidrólise depende de parâmetros como a temperatura, o pH e o meio em que se encontra. De acordo com estudos realizados demonstram que os corantes que possuem o grupo reativo vinilsulfónico depende muito mais do pH em comparação com os corantes que têm os restantes grupos (Gorenšek, 1999). Como a reação de hidrólise ocorre simultaneamente com várias reações parciais, o seu mecanismo não pode ser comparado a um mecanismo de reação de primeira ordem. Todavia, a taxa de reação entre a celulose e o corante é muito mais elevada em comparação com a taxa de reação entre o corante e a água (Chakraborty, 2011).

2.5. Colorimetria

A colorimetria consiste num conjunto de técnicas numéricas que quantificam fisicamente a perceção da cor pelo ser humano, tendo como principal finalidade obter descrições da cor, ou seja, obter medições de cor (Broadbent, 2016; Gilchrist *et al.*, 2017). Para além disso, quimicamente, a colorimetria é capaz de determinar e identificar concentrações de substâncias que absorvem luz (Choudhury, 2014).

A cor não é uma propriedade intrínseca de um objeto, a sua perceção depende de três elementos importantes como a fonte de luz, o objeto e o observador, tal como é possível analisar pela Figura 10. No que diz respeito à luz, a fonte ilumina o objeto e é caracterizada pela energia emitida a diferentes comprimentos de onda, sendo denotada por SPD, pelo que, o segundo fator é a reflexão ou transmissão da luz pelo objeto, isto é, quando a luz intersesta um objeto, o feixe de luz é modificado por absorção, dispersão ou outros processos físicos, dependendo da construção física e química do mesmo objeto. A luz modificada, refletida ou refratada, entra no olho do observador e estimula a sensação designada cor do material, sendo que o observador é o terceiro fator a ter em consideração (Broadbent, 2016; Choudhury, 2014).

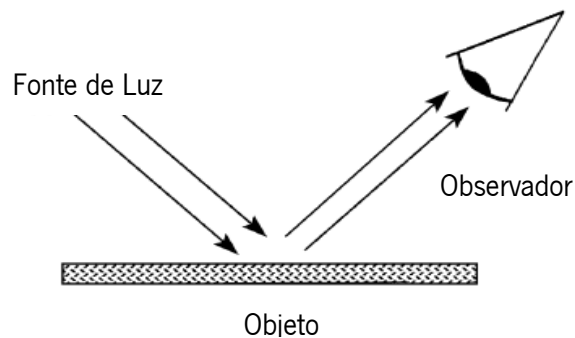


Figura 10 - Representação do alcance da cor ao observador (Gilchrist *et al.*, 2017).

O espectro de todos os comprimentos de onda disponíveis para as ondas eletromagnéticas é vasto, contendo diferentes tipos de radiação, como por exemplo, radiação gama, ultravioleta, infravermelha e luz visível, como é possível analisar na Figura 11. As várias radiações apresentadas têm diferentes fins, nomeadamente a luz visível é a única gama perceptível ao ser humano, estando compreendida num intervalo de comprimento de onda entre 400 a 720 nm. Dentro da gama de luz visível, são compreendidas diversas cores, isto é, em comprimentos de onda entre 380 e 450 nm tem-se a percepção de luz violeta, já para obter uma percepção de luz azul é necessário uma gama de comprimentos de onda entre 450 e 480 nm, já no intervalo entre 510 e 550 nm obtém-se uma percepção de luz verde, entre 550 e 570 nm tem-se a percepção de luz de amarelos-esverdeados, e na gama seguinte, compreendida entre 570 e 590 nm está presente a percepção da luz verde, o intervalo entre 590 e 630 nm corresponde à percepção da luz laranja e, por fim, para se obter uma percepção da luz vermelha é necessário adquirir um intervalo de comprimentos de onda entre 630 e 750 nm (Choudhury, 2014).

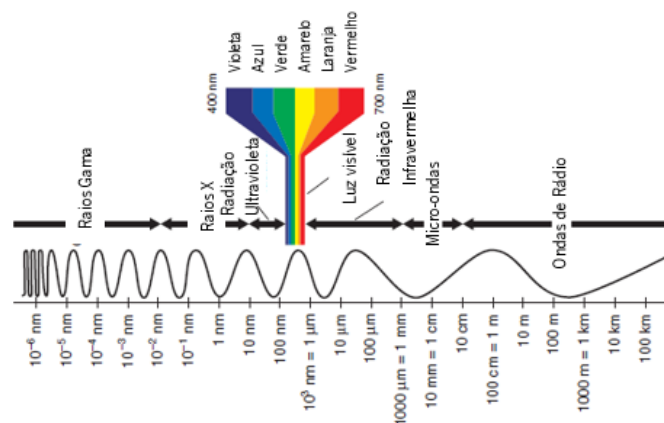


Figura 11 - Distribuição do comprimento de onda de ondas eletromagnéticas (Choudhury, 2014).

2.5.1. Sistemas de Colorimetria

2.5.1.1. Sistema CIE XYZ

Com a finalidade de correlacionar as três variáveis, objeto, luz e o observador, ao longo do tempo a CIE construiu sistemas de colorimetrias. Em 1931, formou-se o sistema de triestímulos X, Y e Z. Na Figura 12 encontra-se apresentado o sistema apenas com o eixo X e Y.

Todas as cores têm as suas coordenadas dentro do sistema de eixos, sendo a diferença de cor entre duas amostras correspondente à distância entre os pontos para as respectivas coordenadas.

Contudo, o sistema CIE XYZ tem um grande problema associado, isto é, o espaço de cor não é visualmente uniforme, ou seja, por vezes, a distância entre duas cores com as mesmas características é superior em relação a cores com características diferentes, o que conduz a um sistema de medição não conforme e objetivo (Broadbent, 2016).

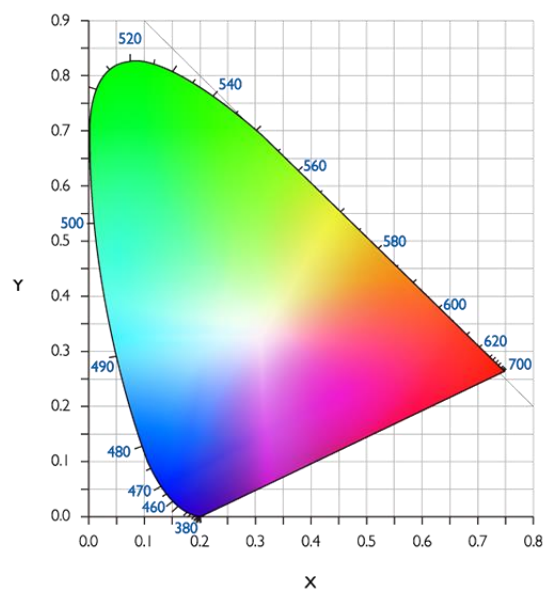


Figura 12 - Representação do eixo das coordenadas XY do Sistema CIE XYZ (Choudhury, 2014). Sistema CIELAB

O sistema CIELAB foi desenvolvido em 1976 com a finalidade de providenciar uma melhor uniformidade visual baseado no conceito LAB, recorrendo à transformação das coordenadas X, Y e Z, fornecendo especificações para as diferenças de cor.

Este sistema baseia-se na luminosidade da cor, L^* , estando compreendida entre 0 (preto perfeito) e 100 (branco perfeito), nas características vermelho-verde da cor, a^* , sendo que os

valores positivos significa que tendem mais para o vermelho e os valores negativos tendem mais para o verde, e por fim, nas características azul-amarelo da cor, pelo que os valores positivos representam uma cor a tender para o amarelo e os valores negativos o oposto, isto é, a tender para o azul (Choudhury, 2014). A Figura 13 representa de forma tridimensional, os eixos referidos.

De modo a obter os valores das coordenadas apresentadas na Figura 13 recorre-se às equações representadas em (1), (2) e (3).

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (1)$$

$$a^* = 500 \left(\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \quad (2)$$

$$b^* = 200 \left(\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \quad (3)$$

As equações apresentadas anteriormente dependem do iluminante usado, mais concretamente os valores para Y_n , X_n e Z_n . Ao longo do tempo foram estudados vários iluminantes, todavia recorre-se cada vez mais ao D65 que simula a luz do dia (Broadbent, 2016).

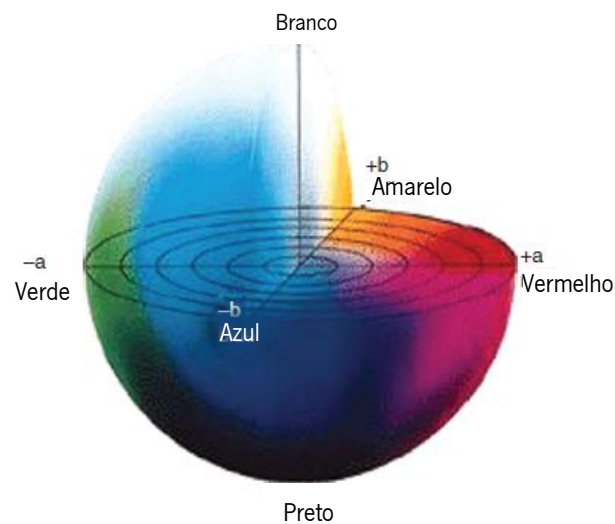


Figura 13 - Representação tridimensional do sistema CIELAB (Choudhury, 2014).

Os valores de L^* , a^* e b^* para duas diferentes amostras permitem o cálculo da diferença de cor entre estas, ΔE , de acordo com o teorema de Pitágoras (Broadbent, 2016), como é possível analisar pela equação 4.

(4)

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Em que, $\Delta L^* = L^*(amostra) - L^*(padrão)$, com definições similares para Δa^* e Δb^* .

A posição do ponto que representa uma cor pode ser definida recorrendo a coordenadas cilíndricas no sistema CIELAB, essa posição exata deve ser definida por uma altura acima de $L^*=0$, uma distância radial do eixo vertical referente à luminosidade, originando o Cromo, C, o ângulo relativo ao raio do Cromo inicial ao eixo positivo a^* , origina o Matiz (*Hue*). Com estes fatores é possível obter uma melhor descrição da cor (Broadbent, 2016).

Matematicamente, para a obtenção da variação do Cromo e do Matiz recorre-se às equações apresentadas em (5) e (6)

$$\Delta C^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (5)$$

$$\Delta H^* = \sqrt{\Delta E^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C^{*2}} \quad (6)$$

O olho humano é mais sensível para as diferenças em Matiz do que para Cromo ou Luminosidade pelo que é necessário requerer a tolerâncias mais restritas para ΔH comparativamente a ΔL^* e ΔC^* (Broadbent, 2016).

3. Materiais e Metodologias

3.1. Materiais

3.1.1. Substrato







Para a realização deste trabalho apenas se recorreu a um tipo de tecido, sendo este composto apenas por algodão, 100% CO, com um peso igual a 130 g/m².

3.1.2. Corantes Usados

Apesar da vasta gama existente de corantes, para o estudo individual do comportamento dos corantes, foram selecionados apenas os corantes menos reprodutíveis em receitas de tingimento.

Os corantes utilizados para o estudo foram aqueles que são habitualmente usados na empresa para tingimento de fibras celulósicas quando se recorre ao uso de corantes reativos, do grupo vinilsulfónico. Na Tabela 1 está presente a identificação de cada corante bem como o tom referente a cada um para uma concentração de 10 g/L à exceção do corante F que representa uma concentração de 30 g/L.

Tabela 1 - Designação dos corantes estudados, bem como o seu tom associado

Corante	Tom
A	
B	
C	
D	
E	
F	

3.1.3. Produtos Auxiliares

Para a execução do processo de tingimento, foi necessário recorrer a produtos auxiliares tal como soda cáustica que tem como função de alcali, sendo constituído por hidróxido de sódio, NaOH, e silicato de sódio, Na_2SiO_3 .

3.2. Equipamentos

3.2.1. Flex dye liquor control

O Flex consiste num aparelho que tem como finalidade a avaliação do banho para posterior tingimento. Para além desta funcionalidade, possui a capacidade de oferecer possíveis propostas de correção. É composto por um espectrofotómetro e um sistema de diluição automático. As leituras são realizadas a partir de um espectrofotómetro Agilent 8453E UV-Visível, constituído por uma lâmpada de deutério (UV) e uma lâmpada de tungsténio (Luz Visível). Devido a esta combinação é possível ter um comprimento de onda entre os 180 e 1100 nm, contudo para a leitura dos banhos, geralmente, pretende-se apenas a radiação de luz visível. No Anexo A é apresentado um exemplo de resultado apresentado por este equipamento.

Na Figura 14 está representado o sistema descrito anteriormente.



Figura 14 - Ilustração do equipamento *Flex Dye liquor Control* (Flex, n.d.).

3.2.2. Foulard

A foulardagem consiste num processo em que envolve a passagem do substrato através de rolos onde se encontra presente o banho de tingimento (Soedel, 2010). Através da pressão exercida nos rolos, o banho de tingimento é “forçado” a impregnar no interior do material têxtil, de forma uniforme (Martins *et al.*, 2015).

A pressão exercida nos rolos é obtida a partir de um sistema pneumático, sendo a pressão utilizada de 3 bar, a uma velocidade de 3,5 m/min e o tecido entra horizontalmente.

Na Figura 15 encontra-se representado o Foulard no qual se recorreu para o tingimento de todas as amostras ao longo deste trabalho.



Figura 15 - Foulard utilizado na Empresa da marca *Mathis*.

3.2.3. Espectrofotómetro

O espectrofotómetro é um aparelho que tem como finalidade comparar as diferentes amostras através de espectros de reflectância. O recurso ao seu uso permite medir as coordenadas de cor das amostras tingidas.

Para além da obtenção das coordenadas de cor é também possível, determinar a diferença de cor total, DE, entre as amostras tingidas e as amostras padrão.

As características das amostras relativamente à luminosidade e tonalidade foram estudadas no sistema de cor CIELAB, tendo como iluminantes, D65, A e TL84.

Na Figura 16 encontra-se o espectrofotômetro de reflexão Datacolor SF 600 Plus -CT, usado para a leitura das amostras tingidas tendo como amostra padrão o tecido tingido no tempo em que se preparou o banho de tingimento.



Figura 16 - Espectrofotômetro DataColor SF 600 Plus- CT utilizado para a leitura de amostras já tingidas.

3.3. Processo

Este trabalho foi realizado em ambiente laboratorial e em ambiente de produção, tendo o mesmo propósito, todavia com etapas diferentes.

3.3.1. Laboratório

No laboratório foram realizados ensaios aos corantes individuais preparando-se manualmente uma solução, com um volume igual a 1 litro, e ao longo do tempo, num período de 24 h, foram retiradas 100 mL de solução.

Do volume retirado ao longo do tempo, 100 mL, 20 mL foram usados para posterior leitura no *Flex*, e os restantes 80 mL para tingimento recorrendo ao Foulard. Nesta etapa, antes da obtenção da cor é necessário adicionar, manualmente, ao banho 20 mL de alcali, constituído por NaOH e Na_2SiO_3 , de modo a que cumpra a proporção 1:4.

Após o tingimento é necessário obedecer ao tempo de maturação, seis horas, para que haja a formação de ligações covalentes resultando numa distribuição uniforme de cor. Após o tempo de maturação realizou-se a lavagem da amostra.

A lavagem da amostra consiste em passar a amostra por água fria e de seguida, por água quente de modo a retirar o corante hidrolisado. Seguidamente, coloca-se a amostra em ensaboamento com uma temperatura igual a 90 °C, adicionando-se 50 mL de uma solução que contém 20 g/L de detergente e 6 g/L ácido, num período de 5 min. Após 5 min, volta-se a passar a amostra por água quente e por água fria.

Por fim, a amostra é centrifugada a 2800 rpm durante 15 s e prensada, a 140 °C durante 40 s.

3.3.2. Produção

Na produção foram realizados ensaios aos corantes individuais. As soluções foram preparadas manualmente com um volume total de 10 L, num período de 2 a 8 dias foram retiradas amostras de 200 mL.

Do volume retirado em cada tempo, 40 mL foram para leitura de Flex e o restante volume, 160 mL foi utilizado para tingimento de amostra.

O restante procedimento, foi realizado em laboratório, recorrendo ao uso do Foulard, e antes da inserção do banho no equipamento adicionou-se 40 mL de alcali.

Na etapa seguinte, para entender o comportamento dos corantes na presença de outros, recolheram-se amostras de 10 L de cinco banhos a ser usados na prática, cujas receitas se encontram descritas no Anexo E. Todo o procedimento foi semelhante ao apresentado anteriormente.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

No presente capítulo estão apresentados os resultados obtidos bem como a sua respetiva discussão.

Primeiramente, estudou-se os corantes apresentados anteriormente, de forma individual com a finalidade de perceber se estes detinham o mesmo comportamento entre si, e em diferentes condições, para que numa etapa seguinte se recorresse a tricromias, para compreender as alterações ocorridas.

Para a perceção do comportamento individual de cada corante, recorreu-se a parâmetros obtidos em *Flex*, como o erro total associado à solução de tingimento, à intensidade da mesma, e a tonalidade a que esta tendia. Após tingimento, averiguou-se a leitura de tecido, obtendo o DE e a tendência de cor.

Por fim, são apresentados os resultados obtidos em tricromias, de acordo com os mesmos parâmetros, em diferentes condições.

4.1. Comportamento dos corantes individuais em condições laboratoriais

4.1.1. Erro associado à solução preparada

O erro associado à solução preparada foi dado pelo equipamento *Flex*, que se encontrava associado ao sistema CIELAB, sendo que quanto maior o erro obtido maior o desvio em relação à solução padrão.

Na Figura 17 encontram-se presentes representações gráficas referentes ao erro associado de cada uma das soluções preparadas, em função do tempo de amostragem. Globalmente, a variação ocorrida foi pouco notória, apesar de haver um aumento de erro às 24 h, que pode ser explicado pelo facto de estas soluções se encontrarem em ambiente com temperatura igual a 25 °C, aconselhando-se um tempo limite de exposição de 24 h para que não ocorram reações não desejadas.

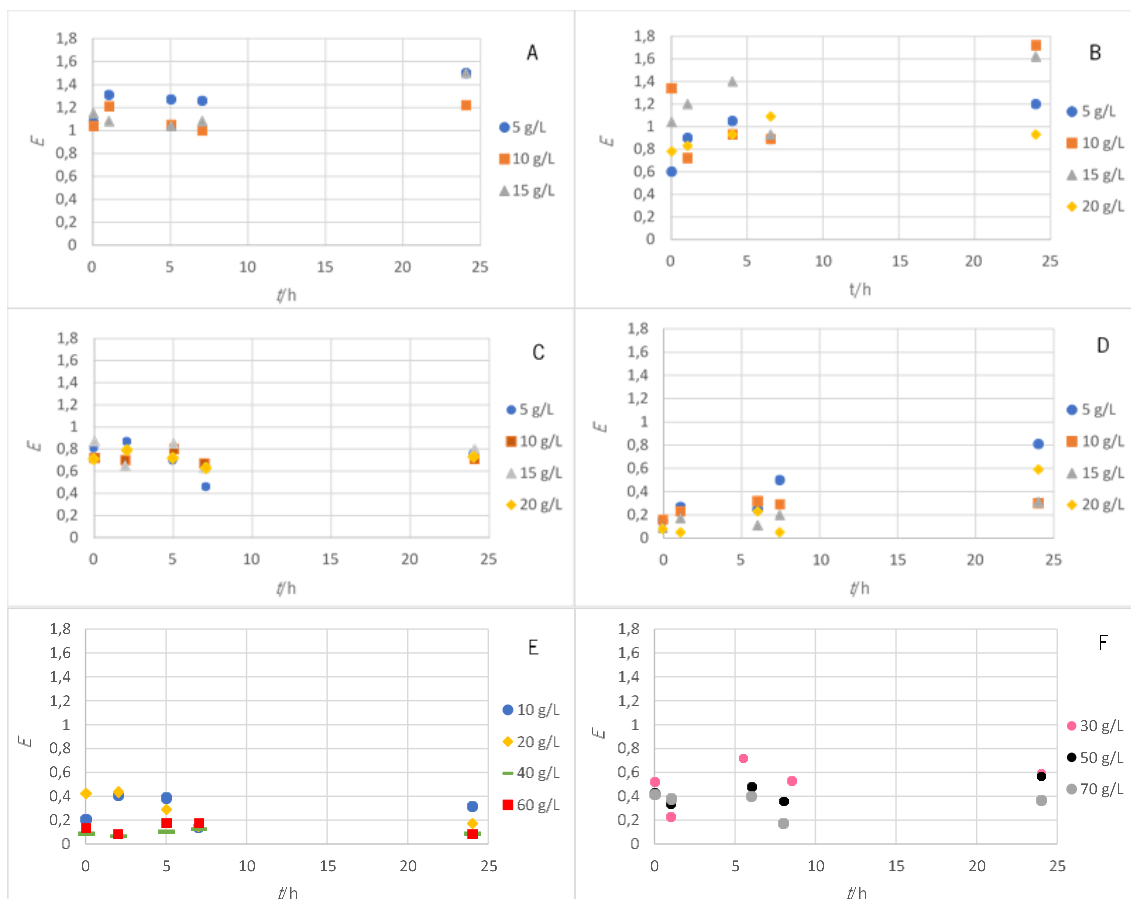


Figura 17 - Erro associado obtido pelo equipamento, $Flex$, em função do tempo de amostragem (h), dos corantes individuais A, B, C, D, E e F em condições laboratoriais.

A partir da análise global da Figura 17, foi possível compreender que os erros associados aos diferentes corantes encontram-se em gamas de valores distintas. Estas variações de erro, nos diferentes corantes, podem ser explicadas pela composição dos mesmos, já que, diferentes corantes possuem diferentes composições químicas, o que leva a que o comportamento não seja totalmente linear para todos.

Apesar das diferentes gamas de valores entre os corantes, os erros associados mantiveram um comportamento semelhante ao longo do tempo, para as diferentes concentrações. Porém, na análise das representações gráficas dos corantes é possível observar que, os erros mais elevados são referentes às concentrações menores. Este aumento pode assim ser esclarecido pelo facto de o equipamento de medição ($Flex$) possuir uma sensibilidade elevada perante a pouca quantidade de massa presente na solução.

Apesar de o comportamento do erro ser conforme ao longo do tempo, em exame aos gráficos dos corantes E e F, relativos a tonalidades escuras, notou-se uma maior variação de comportamento. Em relação ao corante E, verificaram-se valores de erros elevados para as menores concentrações, 10 e 20 g/L, mas, uma maior uniformidade nas restantes concentrações, possuindo variações de erro igual a 0,05. Já o corante F, à exceção da concentração de 30 g/L, possuiu um comportamento conforme, sendo que na concentração descrita houve uma maior variação.

4.1.2. Intensidade da solução preparada em função do tempo de amostragem

A intensidade da solução apresentada é um parâmetro importante que representa o rendimento de cor de uma determinada quantidade de corante em relação à escolha padrão (Richards, 2014), e é dada em termos percentuais. Ou seja, a partir do valor obtido é possível, compreender se a solução preparada se adequa ao padrão requerido.

Na Figura 18 estão apresentadas as representações gráficas referentes às intensidades dos corantes individuais em estudo. A partir da análise da Figura 18, verificou-se que, as variações ocorridas, durante o tempo de amostragem não foram reveladoras. Já que a intensidade de todos os corantes foi semelhante entre si, mantendo-se nas gamas indicadas pela escala de aprovação do equipamento.

Ainda que, as variações de intensidade ocorridas estejam na gama de aprovação, é importante realçar que, a intensidade não variou de igual forma em todos os corantes. Recorrendo à representação gráfica referente ao corante A, notou-se um comportamento semelhante em todas as concentrações, ao longo do tempo de amostragem, à exceção do último tempo, em que as concentrações menores sofreram uma diminuição de intensidade igual a 3 % e 4 %, para 5 g/L e 10 g/L, respetivamente. Por outro lado, observou-se um aumento de 2 % para a restante concentração, corroborando a representação do erro associado.

Já os corantes B, C e D, apesar de possuírem gamas de valores análogos, apresentaram um comportamento menos uniforme, relativamente ao corante A. Em relação ao corante B, a sua representação gráfica exibiu um aumento da intensidade ao longo do tempo, sendo mais evidente na menor concentração. Isso implica um cuidado redobrado na manutenção destas soluções pois, apesar de não serem consideráveis, este é mais suscetível a alterações. O comportamento de

intensidade do corante C, nas diferentes concentrações, não foi regular, ocorrendo um aumento de intensidade ao longo do tempo em escalas semelhantes, observando-se uma diferença na solução referente à menor concentração, em que a intensidade possuiu um valor superior, comparativamente às restantes concentrações que se iniciaram em valores semelhantes. E, o corante D, exibe um aumento linear ao longo do tempo, em escalas semelhantes, pelo que o corante, em diferentes concentrações, deteve uniformidade.

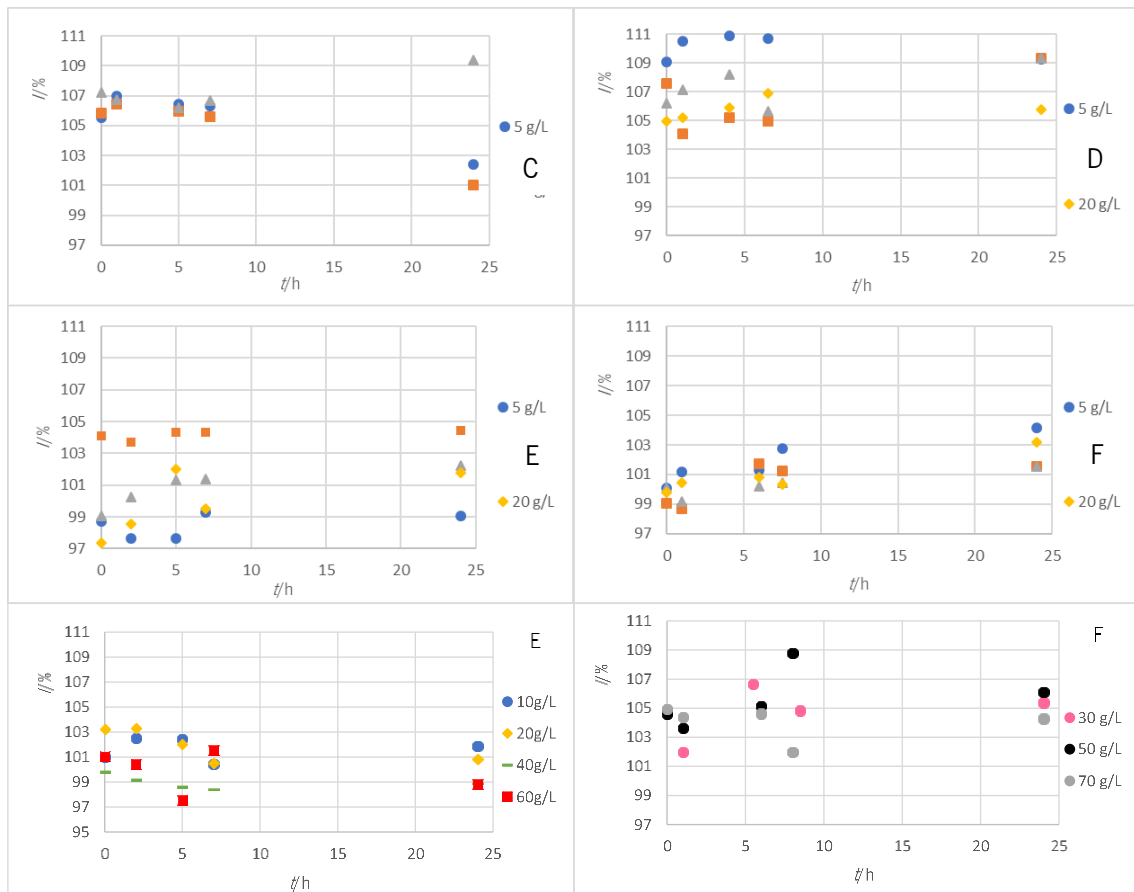


Figura 18 – Intensidade, em termos percentuais, obtida pelo *Flex*, em função do tempo de amostragem (h), dos corantes individuais A, B, C, D, E e F em condições laboratoriais.

Por fim, os corantes E e F, mostraram um comportamento não conforme. Principalmente, o último referido, onde ocorreram aumentos e decréscimos, o que traduz os resultados obtidos no parâmetro erro, graças ao facto de estes serem corantes de cor escura.

4.1.3. Tonalidade associada à solução

Na indústria têxtil, todos os parâmetros são importantes para obter um produto final com a maior qualidade possível, especialmente com a cor pretendida ao longo do tecido. Para tal, recorreu-se à tonalidade para compreender a tendência da cor impregnada no tecido, e se ao longo do tempo esta tendência se mantinha constante ainda sem o tingimento.

A tonalidade foi obtida a partir do equipamento *Flex*, que foi capaz de afirmar se a solução feita mantinha o tom.

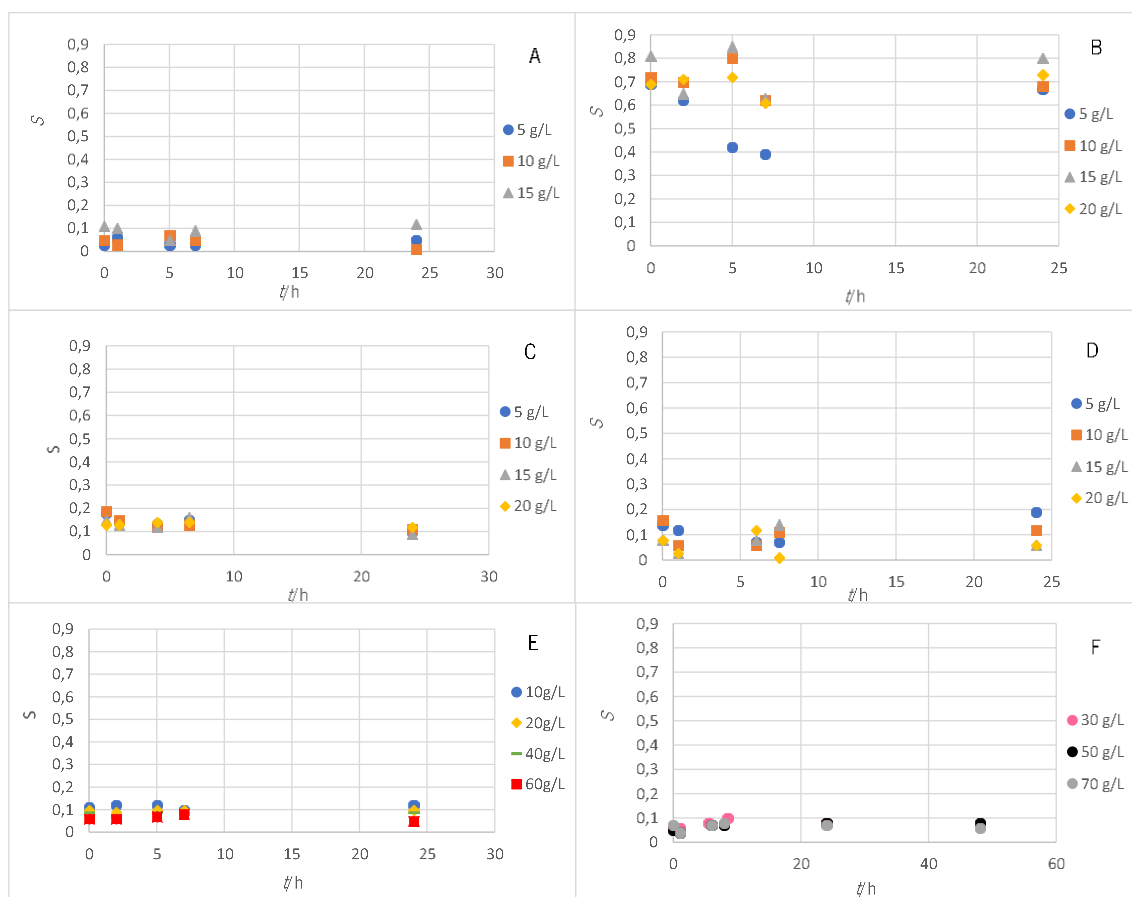


Figura 19 - Tonalidade das soluções preparadas, em função do tempo de amostragem (h), dos corantes individuais A, B, C, D, E e F em condições laboratoriais.

Como é possível analisar na Figura 19, a tonalidade dos corantes individuais, em condições laboratoriais manteve-se constante em todos os corantes estudados, já que se deparam numa gama de valores restrita, comprovando, assim, os resultados obtidos anteriormente.

4.1.4. Avaliação do tecido após tingimento

Como já referido anteriormente, para a obtenção de tecido com uma elevada qualidade pretendida todos os parâmetros devem ser analisados. Não sendo a análise do banho de tingimento suficiente, recorreu-se por isso a um espectrofotómetro para leitura do tecido tingido, tendo como amostra padrão a amostra tingida no tempo após a realização do banho.

No Anexo C encontram-se presentes as Tabelas referentes aos resultados obtidos para os corantes individuais em condições laboratoriais. Conforme foi possível analisar, os valores apresentados em anexo mantiveram-se conformes ao longo do tempo em comparação com a amostra no tempo zero, pois detiveram um DE inferior a 0,5 e exibiram, ainda, uma tendência do padrão que corroborou com a tonalidade da solução.

Todavia, realça-se que não é possível ter uma comparação estreita entre os valores obtidos da solução e do tecido já tingido, pois este tem outros fatores associados que a solução não teve, nomeadamente, a presença do alcali necessário para a realização da adsorção do corante à fibra e a lavagem do tecido, parâmetro que não foi estudado. Assim, e apesar da comparação feita, não é possível usá-la de modo proporcional.

Constata-se assim que, não foi possível confirmar a presença de hidrólise em condições laboratoriais, dado que os parâmetros se mantiveram sem variações consideráveis ao longo do tempo de amostragem, pelo que, as condições laboratoriais foram indicadas para a presença de soluções de tingimento.

4.2. Comportamento dos corantes individuais em condições de produção

A etapa seguinte consistiu na aplicação do mesmo procedimento, realizado em laboratório, na produção, em condições mais adversas, nomeadamente temperaturas superiores.

Nesta etapa o período de amostragem foi mais extenso prologando-se entre 48 h a 168 h, simulando assim, o tempo de exposição a que os banhos estão sujeitos na produção. Para além disso, não foram realizadas as concentrações usadas em laboratório, tendo-se optado apenas por preparar as soluções dos corantes nas concentrações superiores, à exceção de dois corantes que se preparou em menor e maior concentração, corante C e F.

4.2.1. Erro associado à solução preparada

Tal como explicado anteriormente, o erro associado à solução preparada permite demonstrar a diferença presente entre a solução realizada e a solução padrão calculada pelo equipamento.

Na Figura 20 encontram-se presentes todas as representações gráficas referentes ao erro associado aos corantes individuais em meio de produção, em diferentes tempos de exposição. Esta diferença de tempos deveu-se ao facto de os corantes em estudo possuírem variações ao fim de 24 h, nos parâmetros estudados. Assim, definiu-se prolongar o tempo de exposição para entender a evolução do corante e, também porque, em produção as soluções possuíam um maior tempo de exposição.

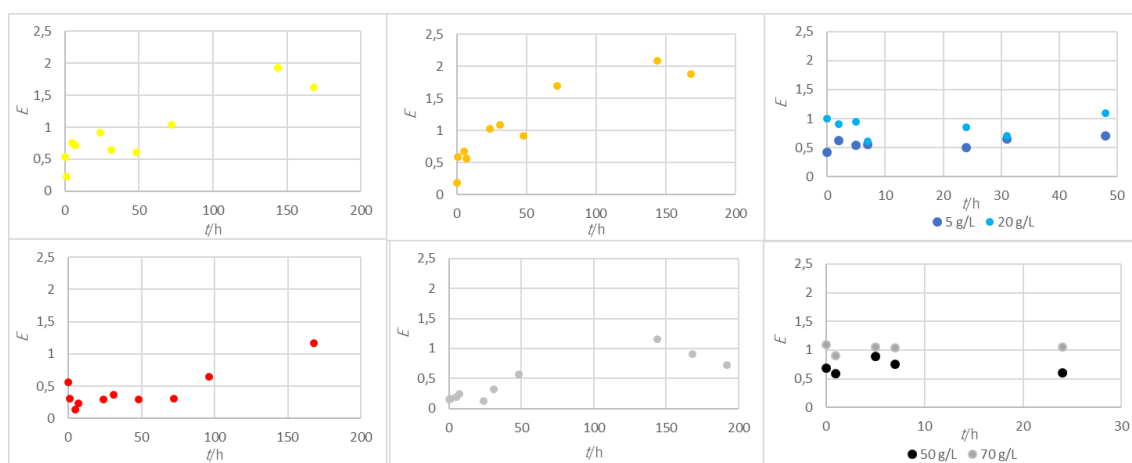


Figura 20 - Representação gráfico do erro associado, às soluções preparadas com os corantes individuais em estudo, em condições de produção. Corante A (●), Corante B (●), Corante C (●●), Corante D (●), Corante E (●), Corante F (●●).

Em primeiro lugar foram testados os corantes C e F, com mais do que uma concentração, como referido anteriormente, para as concentrações de menor e maior valor. E, como foram os primeiros a serem preparados, detiveram um tempo de exposição de 24 a 48 h.

O corante C teve um tempo de exposição de 48 h, como é possível analisar no gráfico e possuiu uma variação de erro igual a 0,8. Ao contrário do que se passou em escala laboratorial, aqui a concentração elevada possuiu um erro superior à menor. Já o corante F possuiu um tempo de amostragem de 24 h, possuindo desde o seu início de preparação um erro considerado elevado, superior a 0,5, o que pode ser justificado pelo erro de pesagem, já que a balança usada para medição de corante possuía apenas uma casa decimal.

Os corantes, A, B e E, com tempos de amostragem iguais a 160 h, exibiram um comportamento semelhante entre eles. Inicialmente, houve um aumento linear de erro, contudo, as soluções sofreram oscilações ao longo do tempo, que pode estar relacionado com as condições a que estavam sujeitos.

Por fim, a representação gráfica referente ao corante D exhibe, ao contrário dos restantes corantes, uma diminuição do erro nos primeiros tempos. Todavia, as amostras seguintes já detinham um erro mais elevado.

Globalmente, o erro associado teve um comportamento semelhante na maioria dos corantes individuais. Contudo, ao contrário do que sucedeu em condições laboratoriais, o erro sofreu um aumento ao longo do tempo, que pode ser esclarecido pelo facto de as condições a que as soluções foram sujeitas serem adversas em comparação com as condições laboratoriais. Nomeadamente, temperaturas mais elevadas, conduzindo à ocorrência de reações secundárias.

4.2.2. Intensidade da solução preparada em função do tempo de amostragem

Como já referido anteriormente, a intensidade é um parâmetro importante a ser estudado e consultado, pois fornece o rendimento da cor de um determinado corante em relação à escolha padrão. Isto é, a partir do valor percentual obtido é possível saber se a solução se adequa ao padrão pretendido.

Assim, na Figura 21 encontram-se presentes todas as representações gráficas da intensidade referente a todos os corantes individualmente estudados. Como ocorreu na análise do erro associado, também na intensidade, em comparação com os dados laboratoriais, houve uma maior variação de valores, correspondendo à variação do erro associado, que pode ser justificado, como já referido, pelas condições adversas a que as soluções estavam expostas.

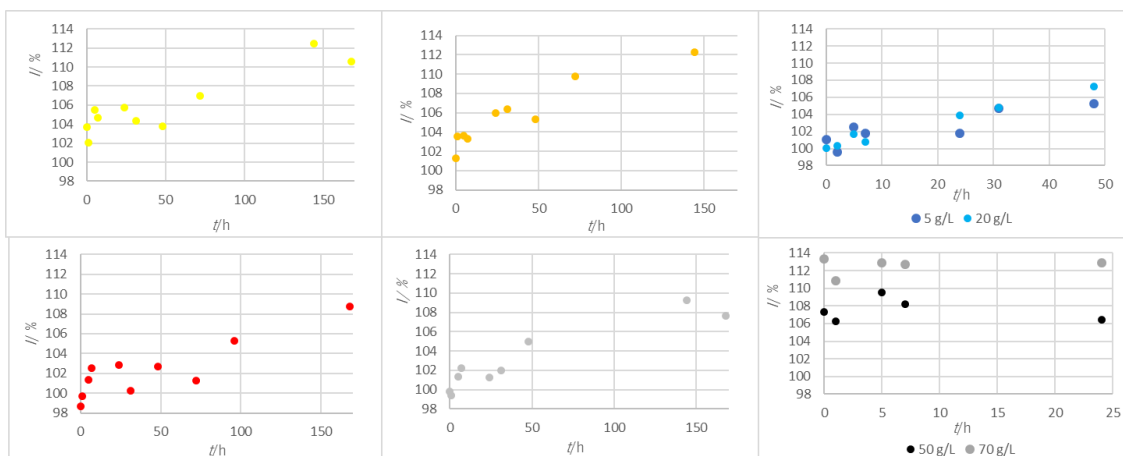


Figura 21 - Intensidade, em termos percentuais, das soluções preparadas a partir dos corantes em estudo de forma individual, em função do tempo de amostragem (h). Corante A (●), Corante B (●), Corante C (●●), Corante D (●), Corante E (●) e Corante F (●●).

Relativamente à intensidade referente ao corante C num intervalo de tempo de 48 h, esta obteve um comportamento de intensidade praticamente linear nas duas concentrações estudadas, pelo que ao fim de 48 h, a solução preparada ainda se encontrava em condições razoáveis para a uniformidade da cor. Já o corante F, teve um intervalo de tempo de 24 h, e sendo menor, apresenta uma maior variação de intensidade, como é possível analisar pela sua representação gráfica.

Os restantes corantes A, B, D e E, apresentaram um comportamento semelhante entre si. Inicialmente, ocorreu um aumento linear da intensidade, nos primeiros tempos de amostragem e, de seguida, sucedeu diminuição da mesma, contudo, não o suficiente para atingir a intensidade inicial. Assim, salienta-se ainda que, ao contrário dos dados obtidos em laboratório, aqui, as variações de intensidade foram significativas, sendo, por vezes, iguais a 10 %, que pode ter conduzido a alterações de soluções e, conseqüentemente tonalidade escura no tecido, o que não é pretendido.

4.2.3. Tonalidade associada à solução

Como já referido anteriormente, na indústria têxtil todos os parâmetros são importantes para se obter um produto final com a máxima qualidade possível, nomeadamente uma cor uniforme ao longo do tecido.

Com a tonalidade é possível perceber se a solução mantém o seu tom, de modo a que quando ocorra o tingimento a cor se mantenha uniforme ao inicialmente delineado.

Ao contrário do que se relatou nas condições laboratoriais, em condições de produção houve uma variação significativa nos valores de tonalidade, sendo obtidos valores de tonalidade mais elevados, o que corroboraram com os valores apresentados nos parâmetros anteriores.

Nomeadamente, analisando a Figura 22, o corante A sofreu oscilações nas primeiras amostras retiradas, mas nas duas últimas amostras, a tonalidade manteve-se constante apesar de se encontrar mais elevada, porém com uma variação pouca significativa. À exceção do corante C que apresenta uma gama de valores de 0,4 a 1, todos os outros encontravam-se numa gama entre 0,1 e 0,2. Tal mostrou que na maioria dos casos as alterações vistas no erro associado e na intensidade do banho, não interferiram com a tonalidade. Ou seja, o tom atribuído dependeria de condições ainda mais extremas.

4.2.4. Influência do pH na solução ao longo do tempo de exposição

A taxa de reação entre a celulose e o corante é muito mais elevada comparativamente à taxa de reação entre o corante e a água, contudo é importante perceber a influência de diversos parâmetros na neutralidade da solução ao longo do tempo, de modo a se obter o maior rendimento possível.

A ocorrência de hidrólise de corantes reativos deve-se principalmente à existência de um meio alcalino, dependendo da temperatura presente, do pH da solução e do meio em que se encontra.

Adicionalmente nesta etapa, graças às alterações obtidas nos parâmetros estudados, mediu-se o pH da solução e respetiva temperatura em determinados tempos de amostragem, de determinados corantes escolhidos para perceber a influência destes na solução.

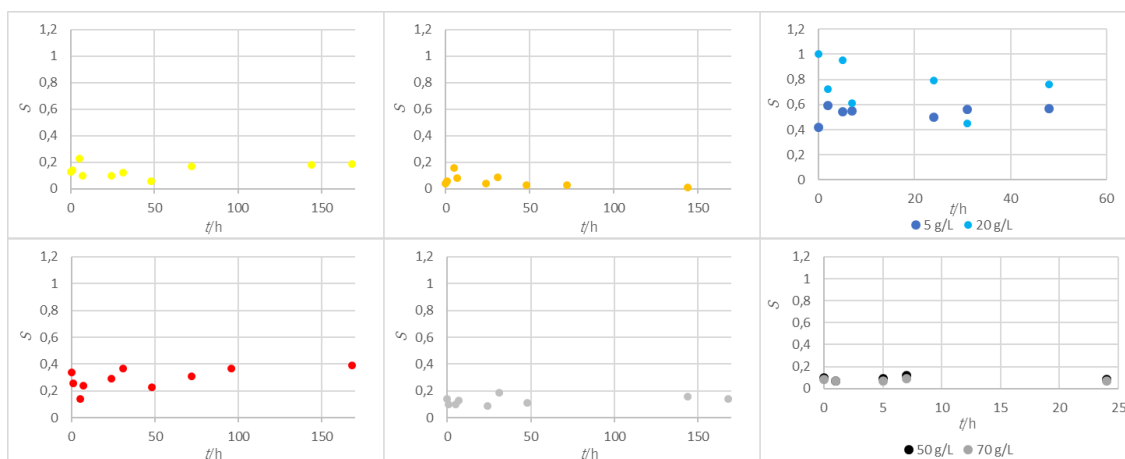


Figura 22 - Tonalidade associada às soluções preparadas, com os corantes individualmente em estudo, em função do tempo de amostragem (h). Corante A (●), Corante B (●), Corante C (●●), Corante D (●), Corante E (●), Corante F (●●).

Na Tabela 2 estão apresentados os valores obtidos de pH e temperatura ao longo do tempo para os quatro corantes escolhidos. Como se pode verificar pela Tabela 2, a variação dos valores de pH, das várias soluções estudadas, não foi significativa. Tomando como exemplo o corante A, ao longo do tempo houve uma variação de 0,7, sendo que a maioria dos valores obtidos foram igual a 5,6, o que indica uma estabilização do pH. Tal acontece aos corantes B e D que apresentaram uma variação de 0,4 e 0,7, respetivamente, com valores constantes igual a 5,3 para o corante B. E por fim, o corante E, teve o pH mais constante, onde houve uma diferença de 0,3, com os valores muito semelhantes entre si. Assim, o pH manteve-se notavelmente constante ao longo do tempo de amostragem.

Na preparação da solução, como se tinha uma massa considerável de corante, adicionou-se primeiramente água de temperatura elevada, de modo a facilitar a dissolução do mesmo, daí as temperaturas iniciais serem superiores. Houve, todavia, um decréscimo ao longo do tempo, sendo que o mais significativo ocorreu nas primeiras 24 h, nomeadamente no corante A onde houve uma diferença de 6,7 °C.

Tabela 2 - Parâmetros estudados, pH e temperatura, nos diferentes corantes ao longo do tempo de exposição

Corante	t/h	T/°C	pH
A	0	27,2	6,1
	24	20,5	6,3
	48	23,4	5,9
	72	22,3	5,6
	96	21,2	5,6
	168	20,6	5,6
B	0	25,4	5,6
	24	22,9	5,7
	48	22,7	5,3
	72	22,3	5,4
	96	20,8	5,3
	168	21,9	5,3
D	0	27,3	5,4
	24	23,5	5,8

Corante	t/h	T/°C	pH
	48	20,2	5,5
	72	23,4	5,7
	96	22,2	6,1
	168	20,4	6,2
E	0	24,8	5,8
	24	24,1	5,5
	48	25,6	5,6
	72	20,6	5,8
	96	23,5	5,7
	168	26,2	5,7

4.2.5. Avaliação do Tecido após Tingimento

O tecido após o tingimento sofreu um tempo de maturação de modo a promover a formação de ligações covalentes e, tal como foi realizado em condições laboratoriais, também nesta etapa, se recorreu ao espectrofotómetro, após maturação e lavagem das amostras, para comparar os tecidos de diferentes amostras com o tecido padrão, sendo este tingido após a finalização do banho.

No Anexo D estão apresentadas as tabelas referentes ao desvio de cor bem como a sua tonalidade ao longo do tempo.

Ao contrário do que aconteceu nas amostras em condições laboratoriais, verificou-se uma alteração significativa de valores, de 0,5, que pode ser justificada pelas alterações sentidas nas soluções ao longo do tempo.

Com estes resultados não foi possível a verificação da existência de hidrólise. Mesmo com a medição de pH, constataram-se valores uniformemente neutros, ao longo do tempo. As alterações sentidas nos restantes parâmetros podiam ser melhor estudadas a partir da composição química dos corantes escolhidos para estudo, através dos grupos reativos dos mesmos e da sua reatividade.

4.3. Avaliação do comportamento dos corantes em tricromias e em diferentes condições

Após o estudo dos corantes individuais em diferentes condições ambientais, e apesar, de não se ter conseguido provar a influência da hidrólise nesses mesmos corantes, a etapa seguinte consistiu no estudo de receitas, presentes em produção, com os corantes estudados.

As tricromias usadas encontram-se presentes no Anexo E, onde estão presentes as concentrações utilizadas para a obtenção da cor pretendida, e a tonalidade obtida.

Assim, nesta etapa foram recolhidos banhos preparados na produção. E, como em condições de produção houve alterações consideráveis nos corantes individuais, decidiu-se retirar amostras de receitas para um recipiente aberto e para outro que estaria fechado, com um volume igual a 5 L, com a finalidade de perceber as principais diferenças entre ambos e possíveis melhorias.

Destaca-se ainda que, nesta etapa executou-se uma metodologia utilizada pela empresa, as retificações, que consistem na correção dos banhos já feitos de acordo com os valores apresentados pelo *Flex*, bem como as suas sugestões de correções. Deste modo é possível utilizar o banho, apesar do seu tempo de espera onde ocorreram alterações químicas. As retificações consistem assim, na adição de água, em que ocorre, geralmente, a diminuição de intensidade ou, menos usual, a adição de corante.

4.3.1. Receita n.º 1

Tal como foi feito anteriormente, começou-se por analisar os valores obtidos para os erros associados ao banho, representados na Figura 23, de ambos os recipientes em função do tempo de exposição. Os dois primeiros pontos nos dois recipientes encontram-se muito próximos entre si, verificando-se um ligeiro aumento na segunda amostra retirada. Deste modo, não só pelos valores obtidos neste parâmetro, mas também pelos restantes parâmetros apresentados abaixo nas Figuras 24 e 25, adicionou-se água após leitura da segunda amostra com a finalidade de diminuir estes parâmetros, daí a diminuição do erro no terceiro ponto.

Ao comparar os erros dos dois recipientes entre si, observa-se um comportamento semelhante entre ambos. Todavia, o RA possuiu um erro superior, que pode ser explicado pelo facto de estar exposto às condições ambientais presentes no local, não sendo as indicadas como se analisou nos corantes individuais, já que estes em condições de produção detiveram variações significativas.

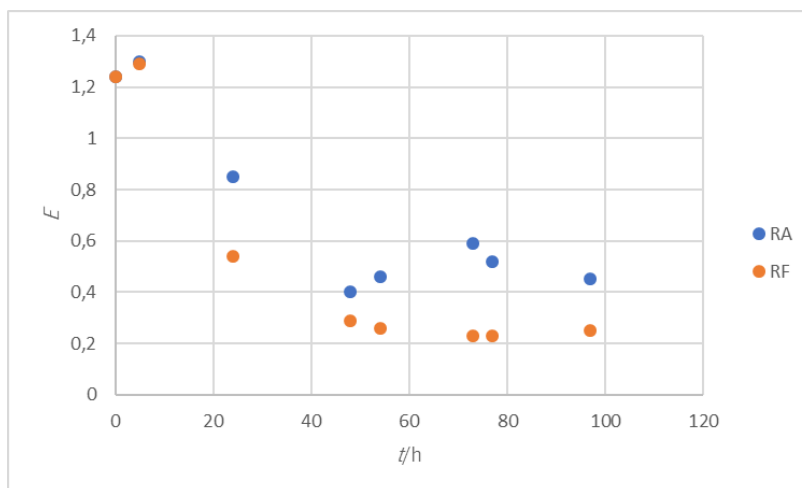


Figura 23 - Erro associado ao banho preparado em produção da receita nº1, de dois recipientes, em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).

A intensidade, representada na Figura 24 em função do tempo de exposição, permitiu corroborar os valores apresentados no erro associado em cada um dos recipientes. De facto, os primeiros pontos possuíam uma intensidade elevada, o que conduziu a uma cor mais escura do que pretendido. Graças à diluição por adição de água, houve, de imediato, uma diminuição.

No restante tempo de exposição, apesar do decréscimo, houve um aumento de intensidade, mas pouco significativo, cerca de 1 %, mantendo-se praticamente linear.

Também neste parâmetro se observou que, após a retificação e, apesar de, o comportamento entre os dois recipientes ser muito semelhante entre si, os valores do RA foram mais elevados comparativamente com os valores obtidos para o RF, onde houve diferença de cerca de 5 valores entre eles. Tal pode ser esclarecido pelo facto de o primeiro referido estar sujeito a condições ambientais que favorecem certas reações secundárias, sendo que o RF se encontrava protegido destas condições.

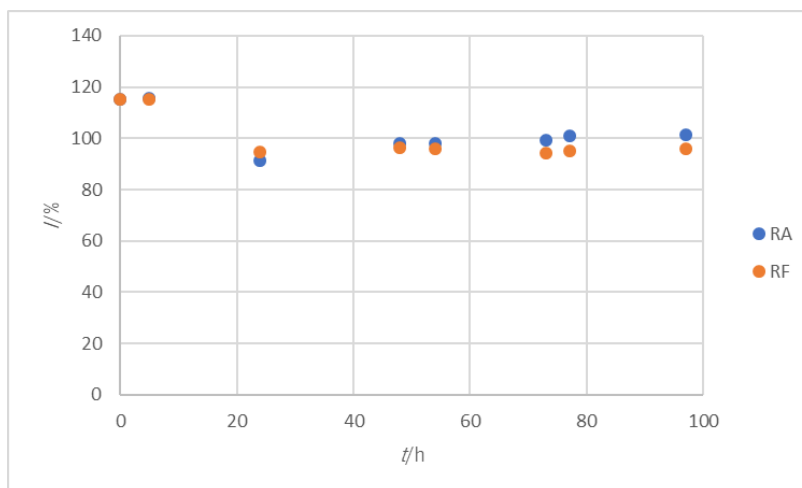


Figura 24 - Intensidade obtida da receita n.º 1, em termos percentuais, de ambos os recipientes, que se encontravam em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).

Após os resultados obtidos foi analisada a variação das concentrações dos corantes exigidos ao longo do tempo, presentes no Anexo F, de modo a compreender a influência desta na intensidade. Pela análise da Figura F1, houve uma diminuição da concentração dos diversos corantes utilizados, justificada pela adição de água com a finalidade de diminuir a intensidade e o erro associado às soluções. Após a realização da retificação, as concentrações mantiveram-se constantes ao longo do tempo, havendo uma variação mais significativa no recipiente aberto, corroborando os resultados obtidos.

A variação das concentrações ao longo do tempo, mesmo após a adição de água, pode ser fundamentada pela evaporação ocorrida ao longo do tempo. De acordo com a literatura, para uma área superficial e $0,073 \text{ m}^2$, a $24 \text{ }^\circ\text{C}$, verifica-se uma taxa de evaporação de $0,082 \text{ kg/m}^2\text{h}$ (Shah, 2014). Assim, para esta receita em RA com área superficial próxima da referida, mas, tendo em consideração que, a temperatura da solução era superior a $24 \text{ }^\circ\text{C}$, estimou-se uma evaporação perto de $0,5 \text{ kg}$ de água no período estipulado.

Na Figura 25, encontra-se representada a tonalidade em função do tempo de exposição, em diferentes condições.

Apesar de, até ao momento, não ser referido, recorrendo ao Anexo A, é possível analisar que no parâmetro tonalidade o equipamento declara o tom para qual tende o banho preparado e, nesta etapa recorreu-se a esse conhecimento.

A tonalidade foi um parâmetro em que não se verificou uma variação significativa, isto é, a variação ocorrida após a retificação foi igual a $0,01$ para o RF. Houve aumentos notados, mas,

de pouca importância, tendo uma variação de 0,02, pois mantiveram-se na gama entre 0,17 e 0,22. Para além disso, a sua tonalidade conservou-se constante, isto é, manteve-se na tonalidade azul-esverdeado, ao longo do tempo de exposição.

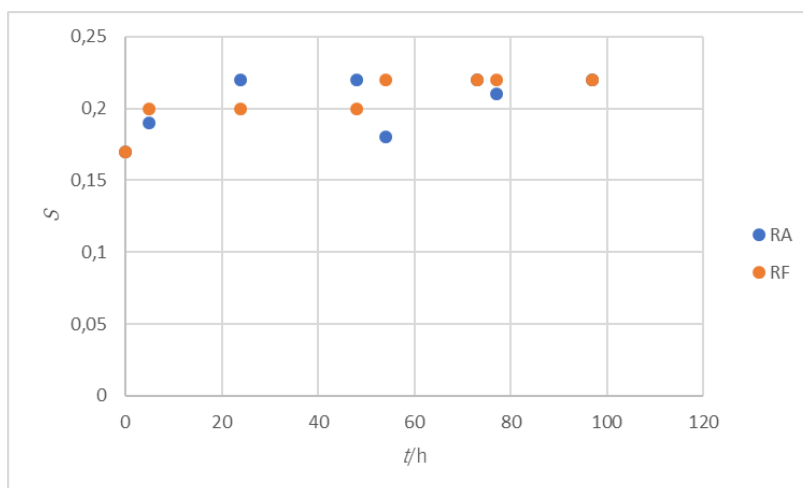


Figura 25 - Tonalidade obtida em ambos os recipientes da receita n.º 1, em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).

Na Tabela 3, estão apresentados os valores de desvio de cor obtidos após a lavagem das amostras, para a receita n.º 1, e a tendência de cor presente nas amostras tingidas.

Pelos valores obtidos espectrofotometricamente verificou-se um aumento considerável de desvio de cor ao longo do tempo. Tal pode ser fundamentado pela ocorrência da retificação, isto é, o padrão de comparação selecionado foi o da receção do banho, já que este não estava correto. Contudo, comparando, nos mesmos tempos de amostragem, as amostras dos diferentes recipientes, percebe-se que os desvios de cor para o recipiente aberto foram, maioritariamente, superiores, com uma diferença de 0,62 às 48 h no iluminante D65, por exemplo, o que correspondeu aos parâmetros já analisados. Contudo, realça-se que, na leitura do espectrofotómetro houve outras variáveis associadas, nomeadamente, o tingimento, em que esteve presente o alcali, tornando o tecido alcalino, o que pode também ter levado a mudança de cor, e aí só o banho não possuiu influência, bem como a lavagem onde tem a presença de detergente e ainda ácido.

Tabela 3 Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente, bem como a tendência de cor, em diferentes amostras retiradas durante o tempo de exposição (h), referentes à receita n.º1

t/h	Iluminante	RA		RF	
		DE	Tendência	DE	Tendência
5	D65	0,27	CRA	0,39	CRA
	TL84	0,3	CRA	0,41	CRA
	A	0,28	CRA	0,39	CRA
24	D65	1,21	CVA	1,5	CVA
	TL84	1,23	CVA	1,54	CVA
	A	1,24	CVA	1,55	CVA
48	D65	1,83	CVA	1,21	CVA
	TL84	1,93	CVA	1,34	CVA
	A	1,97	CVA	1,31	CVA
54	D65	2,34	CVA	1,97	CVA
	TL84	2,42	CVA	2,09	CVA
	A	2,5	CVA	2,12	CVA
73	D65	2,34	CVA	1,88	CVA
	TL84	2,42	CVA	1,94	CVA
	A	2,5	CVA	2,01	CVA
77	D65	1,7	CVA	1,7	CVA
	TL84	1,78	CVA	1,78	CVA
	A	1,85	CVA	1,85	CVA
97	D65	1,92	CVA	1,54	CVA
	TL84	2,02	CVA	1,59	CVA
	A	2,11	CVA	1,65	CVA

4.3.2. Receita n.º 2

Neste procedimento experimental não se recorreu a retificações pois o banho de produção já tinha sido retificado. Assim, estudou-se o seu comportamento num determinado tempo de exposição, de modo a tentar compreender as alterações ocorridas após as retificações.

Na Figura 26 está apresentada a variação do erro associado aos dois recipientes em função do tempo de exposição. Neste caso, o erro manteve um comportamento conforme ao longo do tempo, isto é, as variações presentes foram consideradas pouco significativas já que os erros de ambos os recipientes estiveram entre 0,7 e inferiores a 1,6, sendo que neste último valor apenas se encontraram valores referentes ao RA como é possível analisar pela figura.

Apesar de o comportamento ser conforme, é de notar que houve maior variação no RA do que no RF, tal como aconteceu na receita apresentada anteriormente, comprovando a interferência

do meio a que está exposto, já que os valores alcançados para o RF se sustentaram lineares, apesar de estarem próximos de um.

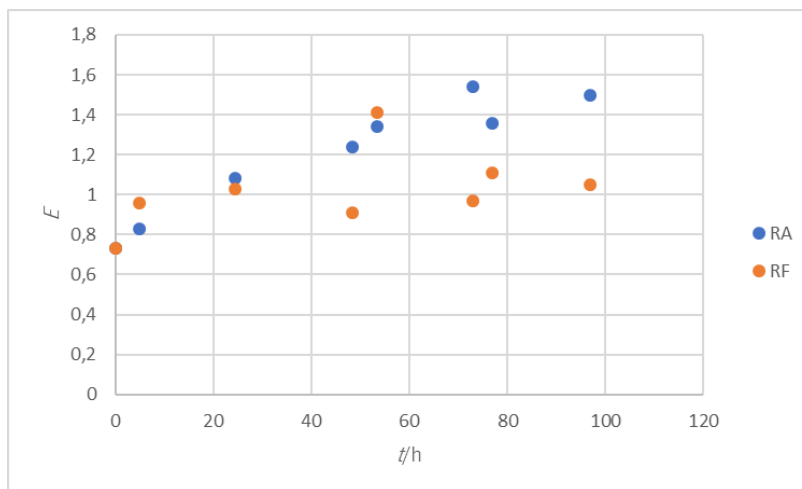


Figura 26 - Erro associado da receita n.º 2 preparada em produção, dos dois recipientes que se encontravam em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h) das mesmas.

Todavia, um parâmetro apenas não foi suficiente para a conclusão de alterações do conteúdo presente nos recipientes. Deste modo, estudou-se a intensidade que se encontra presente na Figura 27, em função do tempo de exposição. Neste caso, ao contrário do erro associado, a intensidade sofreu um aumento ao longo do tempo, sendo que no RA, esse aumento é mais notório, pois ao analisar a representação gráfica, percebeu-se que, nos últimos tempos houve uma separação aparente entre os valores dos dois recipientes, onde os valores finais do RA já foram considerados elevados, atingindo os 115 % de intensidade.

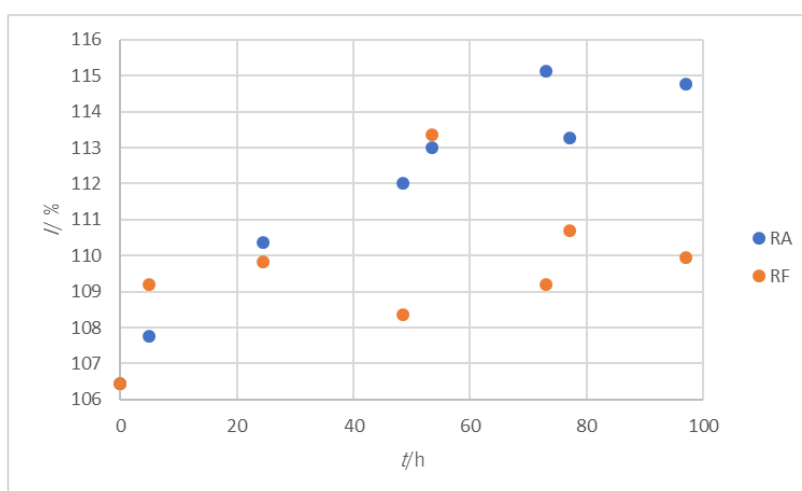


Figura 27 - Intensidade obtida da receita n.º 2, presente em dois recipientes, em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).

Portanto, neste parâmetro, e após a realização de retificações, no RF, a solução possuía uma maior conformidade ao contrário do RA, onde apresentou os valores mais elevados. Também nesta receita de estudo, se recorreu à Figura F2 (Anexo F), onde está representada a variação da concentração ao longo do tempo, de modo a comparar os resultados obtidos na intensidade. Assim, observou-se um aumento gradual da concentração ao longo do tempo, corroborando, por tal, os valores conseguidos na intensidade nesta receita de estudo.

O aumento gradual da concentração obtida ao longo do tempo pode ser sustentado pela transferência de massa ocorrida ao longo do tempo, como anteriormente referido. Portanto, para esta receita, em RA, com área superficial próxima da referida anteriormente na Receita n.º 1, mas com a temperatura da solução foi superior a 24 °C, estimou-se que se evaporou, cerca de 0,55 kg de água.

Na Figura 28 encontra-se presente o comportamento da tonalidade em função do tempo de exposição de ambas as soluções.

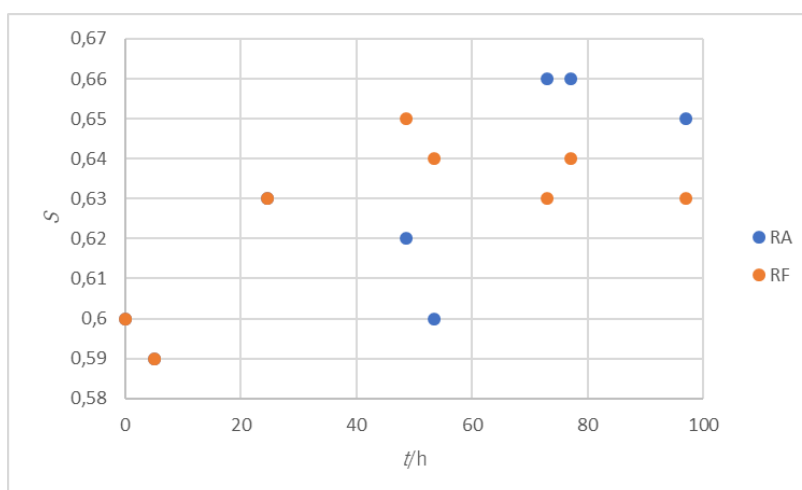


Figura 28 - Tonalidade obtida, em diferentes recipientes de diferentes condições, da receita n.º 2 em função do tempo de exposição (h).

Em primeira análise, houve uma variação notória da tonalidade, mas tendo em conta a escala obtida na tonalidade percebeu-se que esta possui intervalos unitários. Assim, a variação presente foi de 0,03 e 0,05 para o recipiente fechado e aberto, respetivamente.

Para além desta variação mínima presente em ambas as soluções, a tonalidade das mesmas tendeu sempre para verde-azulado.

Na Tabela 4 estão presentes os valores de desvio de cor, bem como a sua tendência de cor, ao longo do tempo de exposição. Verificou-se que, os desvios de cor obtidos para as diferentes amostras ao longo do tempo aumentaram, correspondendo às alterações ocorridas anteriormente pelos parâmetros analisados. Também acresce um escurecimento de cor ao longo do tempo. Comparando os resultados obtidos entre os diferentes recipientes, analisou-se uma maior concordância nos valores que se encontravam no recipiente fechado, em que houve uma diferença média de variação igual a 0,23, ao invés da diferença média de variação do RA que foi igual a 0,24.

Comparando as amostras referentes a 53,5 h, verifica-se uma diferença de 0,5, sendo a maior diferença sentida, pois as restantes variaram entre 0,28 e 0,34.

Contudo, estas alterações não podem ser apenas justificadas com as alterações ocorridas nas soluções, como se analisou nos parâmetros anteriores, pois, como referido em outros pontos, aqui estão presentes mais fatores, nomeadamente o alcali utilizado, e a lavagem da amostra já tingida após o tempo de maturação, fatores que não foram estudados.

Tabela 4 - Valores de desvio de cor obtidos, através do espectrofotómetro, tal como a tonalidade das amostras tingidas em diferentes tempos de exposição (h), referentes à receita n.º 2

t/h	Iluminante	RA		RF	
		DE	Tendência	DE	Tendência
5	D65	0,58	EVA	0,62	EVA
	TL84	0,54	EVA	0,62	EVA
	A	0,62	EVA	0,66	EVA
24,5	D65	0,86	EVA	0,52	EVA
	TL84	0,88	EVA	0,33	EVA
	A	0,88	EVA	0,38	EVA
48,5	D65	0,81	EVA	0,61	EVA
	TL84	0,83	EVA	0,59	EVA
	A	0,9	EVA	0,69	EVA
53,5	D65	1,16	EVA	0,66	EVA
	TL84	1,24	EVA	0,71	EVA
	A	1,2	EVA	0,71	EVA
73	D65	0,81	EVA	0,53	EVA
	TL84	0,82	EVA	0,52	EVA
	A	0,88	EVA	0,61	EVA
77	D65	0,97	EVA	0,68	EVA
	TL84	1,06	EVA	0,7	EVA
	A	1,06	EVA	0,77	EVA

t/h	Iluminante	RA		RF	
		DE	Tendência	DE	Tendência
97	D65	1,11	EVA	0,77	EVA
	TL84	1,16	EVA	0,81	EVA
	A	1,19	EVA	0,86	EVA

4.3.3. Receita n.º 3

A Figura 29 representa o erro associado em função do tempo de exposição, nos dois recipientes usados. Dado que o que se encontrava presente nos recipientes provinha da mesma origem, apenas se atribuiu condições diferentes.

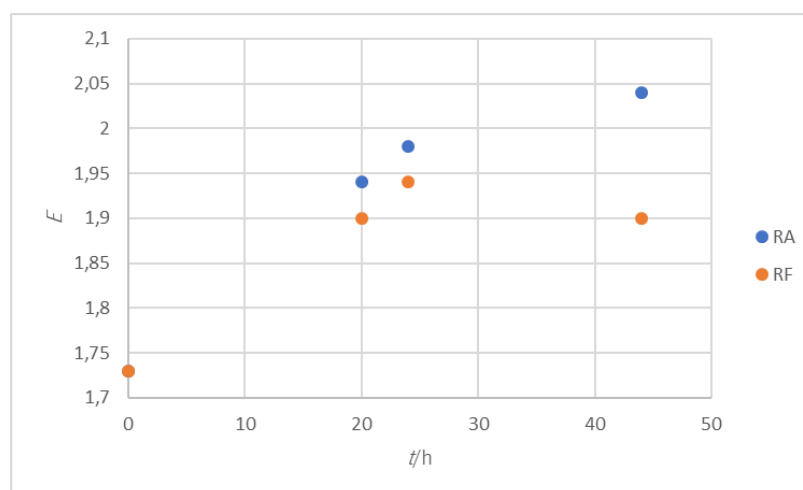


Figura 29 - Erro associado à solução obtido da receita n.º 3, de dois recipientes em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).

O erro associado já se encontrava elevado, entre 1,7 e 1,75, pelo que o banho não estaria totalmente correto de acordo com as soluções tipo calculadas pelo equipamento, assim, seria necessária uma retificação. Contudo, esta não foi realizada, pois não se tinham analisado ainda os restantes parâmetros, intensidade e tonalidade.

Todavia, em análise apenas ao erro, observou-se um aumento significativo nos valores, tanto no RA como no RF e uma diferença de 0,21 e 0,16, respetivamente, num período de 20 h. De facto, deveriam ter sido retiradas amostras durante esse tempo para compreender a sua evolução, já que os aumentos posteriores não foram tão significativos. Aliás, no RF houve um

decréscimo de 0,05 no erro da amostra final, o que indicou que resguardado, pode conduzir a pequenas melhorias, mas foi necessário recorrer aos restantes parâmetros.

Assim, na Figura 30 encontram-se presentes os valores percentuais referentes à intensidade nos dois recipientes. Esta possuiu um comportamento muito semelhante entre si, em que houve um aumento significativo passado 20 h, igual a 2 %. As restantes amostras encontram-se mais próximas entre si, com uma diminuição de intensidade no RF, passando para 108 %, ao contrário do RA que teve um aumento de intensidade conduzindo a um valor igual a 110,5 %, afastando-se, portanto, do valor de origem. Deste modo, estando o recipiente resguardado, conseguiu manter uma intensidade mais conforme.

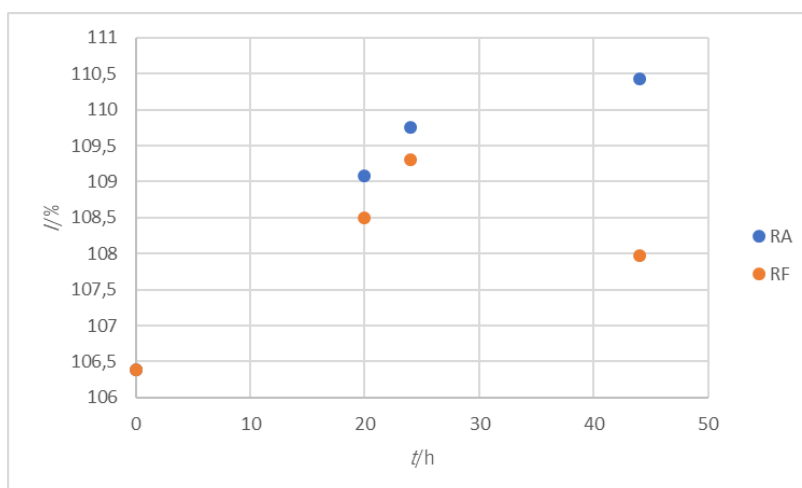


Figura 30 - Intensidade obtida para a receita n.º 3, em dois recipientes que se encontravam em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).

Pela análise da Figura F3 (Anexo F), observa-se a variação das concentrações dos corantes usados ao longo do tempo de exposição. Em análise à figura referida, compreendeu-se que as variações sentidas ao longo do tempo de exposição foram pouco significativas, havendo diferenças apenas na reta final, o que indica o ocorrido na intensidade.

Apesar de a variação ser pouco significativa, ocorreu na reta final do tempo de exposição uma variação notória que, pode ser sustentada pela evaporação ocorrida ao longo do tempo. Como já referido, para uma área superficial de 0,073 m², a 24 °C, favorece-se uma taxa de evaporação de 0,082 kg/m²h (Shah, 2014). Assim, para esta receita em RA com área superficial próxima da referida, mas, tendo em consideração que, a temperatura da solução foi superior a 24 °C, estimou-

se uma evaporação perto de 0,1 kg de água, já que o tempo de exposição foi inferior às anteriores receitas apresentadas.

Na Figura 31 encontra-se representado o comportamento da tonalidade em função do tempo e, pela análise, a tonalidade possuiu um comportamento muito semelhante nas diferentes condições, nomeadamente os pontos sobrepuseram-se ao longo do tempo, sendo que a sua tonalidade sempre convergiu para vermelho e amarelo.

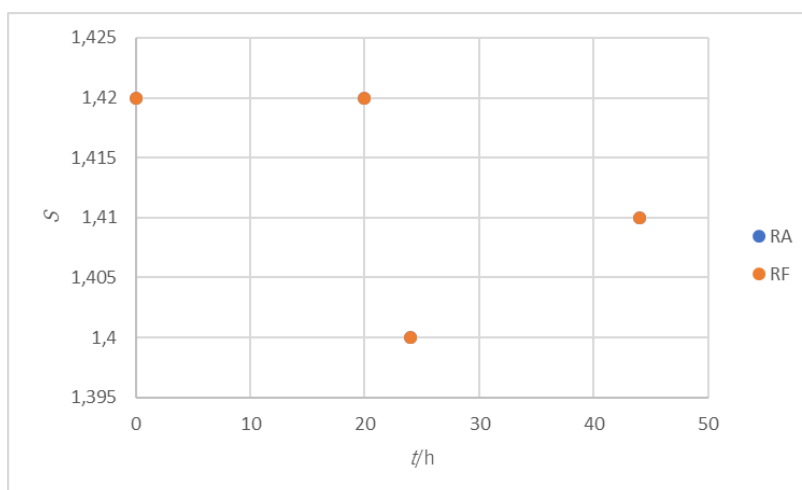


Figura 31 - Tonalidade obtida da receita n.º 3 em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).

Na Tabela 5 encontram-se presentes os desvios de cor das diferentes amostras tingidas ao longo do tempo de exposição, bem como a tendência de tonalidade das amostras. Aqui, houve uma diferença notória entre o recipiente aberto e fechado, sendo os valores do primeiro recipiente, superiores aos do segundo. Tal seria o esperado, já que o facto de a solução se encontrar resguardada permitiu uma maior uniformidade da mesma ao longo do tempo, como foi possível comprovar pelos parâmetros anteriormente apresentados. E a última amostra retirada, ao fim de 44 h, mostrou um aumento de desvio de cor maior no recipiente aberto do que no recipiente fechado, comprovando a intensidade obtida. Contudo, realça-se que, nesta leitura estão adicionados outros fatores já referidos.

Tabela 5 - Valores obtidos de desvio de cor, bem com a tonalidade referentes à receita n.º 3, em diferentes tempos de exposição, em condições diferentes

t/h	Iluminante	RA		RF	
		DE	Tendência	DE	Tendência
20	D65	0,89	CRY	0,55	CRY

	TL84	0,9	CRY	0,58	CRY
	A	1,11	CRY	0,69	CRY
24	D65	0,7	CRY	0,36	CRY
	TL84	0,67	CRY	0,4	CRY
	A	0,68	CRY	0,54	CRY
44	D65	0,78	ERA	0,38	ERA
	TL84	0,71	ERA	0,36	ERA
	A	0,88	ERA	0,36	ERA

4.3.4. Receita n.º 4

O erro associado encontra-se presente na Figura 32. Verificou-se um comportamento praticamente constante ao longo do tempo, sempre perto de 1, apesar de já ser um erro considerável para atuar de modo a corrigi-lo. Contudo isso não foi feito, pois pretendeu-se perceber a evolução já que se tratava de uma cor escura.

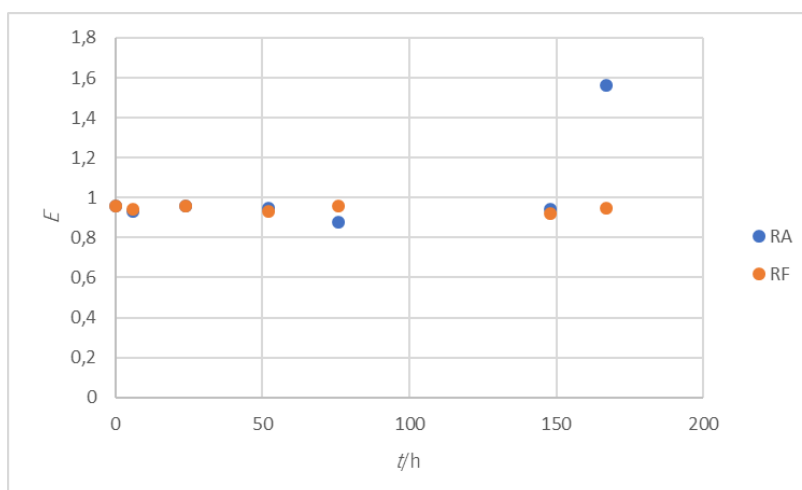


Figura 32 - Erro associado das soluções estudadas da receita n.º 4, em condições diferentes, em função do tempo de exposição (h).

Como referido, durante as primeiras 76 h de exposição, a solução manteve-se praticamente constante, apesar de o valor do erro indicado ser o mais pequeno possível. Contudo no final, isto é, ao fim de 167 h, houve um aumento considerável do erro, sendo este igual a 1,6 para a solução que se encontrava no RA, ao contrário do valor para o RF que se manteve nas proximidades de 1.

Na Figura 33 mostra-se o comportamento da intensidade ao longo do tempo, de ambas as soluções em diferentes condições. A intensidade, em termos percentuais, manteve-se uniforme na maioria do tempo de exposição, estando compreendida entre 98 % e 100 % e 98% e 102 %,

para o recipiente fechado e aberto, respetivamente. Todavia, realça-se que, a partir das 50 h, começou-se a constatar um afastamento entre as soluções presentes em diferentes condições. Sendo que, houve um aumento de intensidade para a solução que se encontrava no recipiente aberto, igual a 1, exposto às condições ambientais presentes, ao contrário do restante que se manteve constante. Notando que, na última amostra retirada a intensidade das soluções presentes em contacto com o meio ambiente se encontrava muito mais superior à intensidade inicial, sendo uma diferença de 18%, já na solução presente no RF tal não ocorreu, sendo que esta se manteve perto dos 98 %, ou seja, a intensidade manteve-se praticamente constante durante o tempo de exposição.

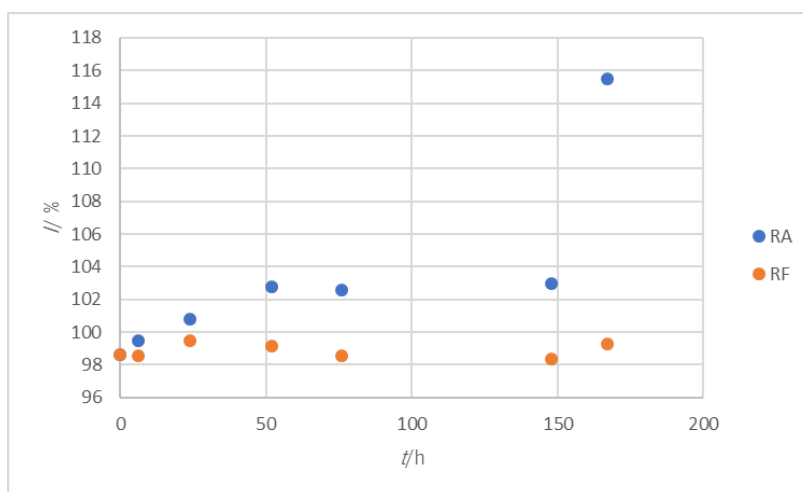


Figura 33 - Intensidade obtida a partir das soluções já preparadas da receita n.º 4, em diferentes condições, em função do tempo de exposição (h).

Adicionalmente, examinou-se a variação das concentrações dos corantes requeridos, ao longo do tempo de exposição. Assim, recorrendo à Figura F4, observou-se que as concentrações se mantiveram conformes ao longo do tempo, o que corrobora a uniformidade vista na intensidade, na maioria do tempo de exposição. Portanto, na receita n.º 4, não foi estimada a taxa de evaporação, já que os valores de intensidade se mantiveram uniformes, como mencionado.

Outro parâmetro estudado foi a tonalidade, tal como nos restantes casos apresentados, de modo a perceber a tendência do banho, aquando o tingimento. Na Figura 34 encontram-se os valores obtidos ao longo do tempo de exposição, para as duas soluções estudadas.

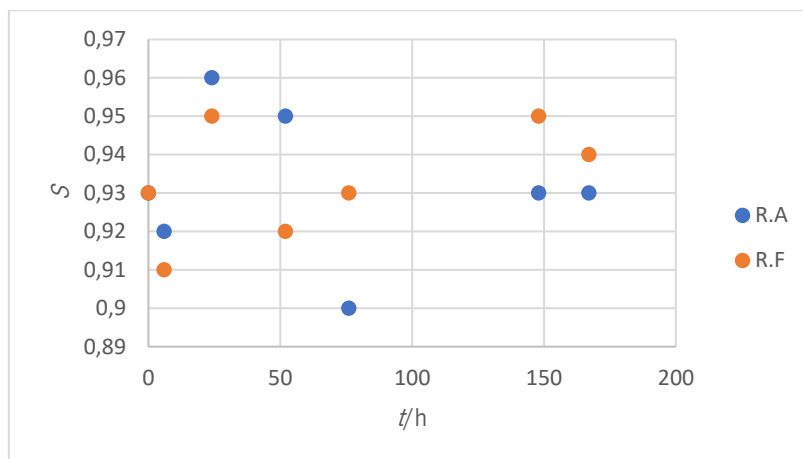


Figura 34 - Tonalidade obtida, a partir de soluções já preparadas da receita n.º 4, em função do tempo de exposição (h).

Ao contrário do que aconteceu nos parâmetros anteriores, que se mantiveram conformes ao longo do tempo, a tonalidade teve variações ao longo desse mesmo tempo. Analisando o gráfico, verificou-se uma variação geral entre 0,9 e 0,96, com oscilações, que pode ter conduzido a alterações de cor que foram analisadas espectrofotometricamente. Contudo, a tonalidade da amostra final manteve-se perto da inicial, havendo uma diferença de 0,1, para o recipiente fechado. Todavia, apesar desta variação global, a tonalidade, de ambas as soluções, tendeu sempre para vermelho-amarelado.

De modo a entender os efeitos desta variação de tonalidade, recorreu-se ao espectrofotômetro para leitura de tecido, tendo como padrão a amostra tingida no tempo zero. O desvio de cor entre amostras encontra-se presente na Tabela 6. Realça-se que, nesta leitura entraram outros fatores, particularmente a presença de alcali para a fixação dos corantes à fibra, o tempo indicado para a formação dessas ligações covalentes e a lavagem da amostra.

Tabela 6 - Desvio de cor obtido espectrofotometricamente, bem como a tendência de cor em amostras tingidas com soluções da receita n.º 4, em diferentes condições, em diferentes tempos de exposição (h)

t/h	Iluminante	R.A		R.F	
		DE	Tendência	DE	Tendência
6	D65	0,11	ERA	0,14	CVA
	TL84	0,13	ERA	0,15	CVA
	A	0,1	ERA	0,14	CVA
24	D65	0,37	ERA	0,23	CVA
	TL84	0,35	ERA	0,17	CVA
	A	0,35	ERA	0,22	CVA
52	D65	0,44	ERA	0,56	CRA
	TL84	0,36	ERA	0,51	CRA

t/h	Iluminante	R.A		R.F	
		DE	Tendência	DE	Tendência
76	A	0,32	ERA	0,52	CRA
	D65	0,42	ERY	0,19	CRA
	TL84	0,38	ERY	0,15	CRA
	A	0,37	ERY	0,15	CRA
148	D65	0,64	ERY	0,56	ERY
	TL84	0,62	ERY	0,57	ERY
	A	0,59	ERY	0,54	ERY
167	D65	1,67	ERY	0,31	ERY
	TL84	1,74	ERY	0,29	ERY
	A	1,71	ERY	0,27	ERY

De acordo com a Tabela 6, no desvio de cor das amostras houve um aumento ao longo do tempo. Contudo, verificaram-se oscilações de valores, isto é, tomando como exemplo os primeiros tempos de amostragem, no recipiente aberto, e no iluminante D65, entre as 52 h e as 76 h, houve uma diminuição do desvio de cor, correspondendo ao observado na tonalidade. Já no recipiente fechado também ocorreu, mas não notório.

Na Figura 35 encontra-se presente a representação gráfica do erro associado às duas soluções, nas diferentes condições, durante o tempo de exposição.

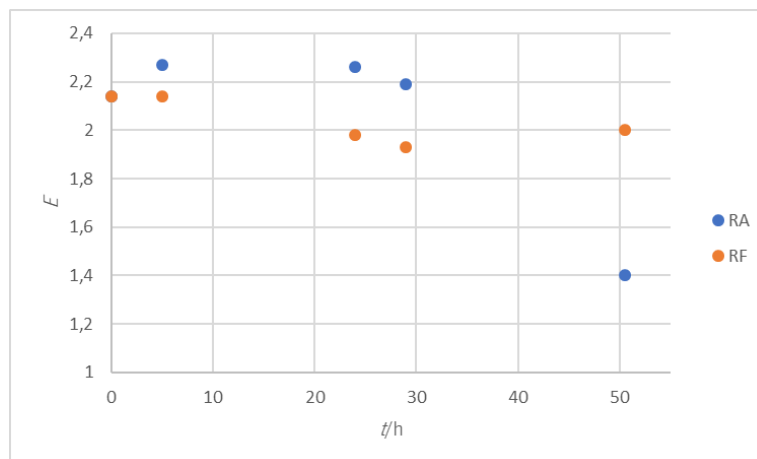


Figura 35 - Erro associado às soluções expostas em diferentes condições, referentes à receita n.º 5, em função do tempo de exposição.

Após a recolha de banho para estudo, retirou-se uma amostra para a realização do procedimento já descrito. Verificou-se que, o erro associado com um valor de 2,2 não se encontrava na gama adequada, isto é inferior a 1, sendo rejeitado pelo equipamento de acordo com a sua escala de avaliação. Apesar deste valor inicial elevado, não foi realizada qualquer

correção, de modo a perceber a evolução do comportamento das soluções perante as condições extremas.

A solução que se encontrava no RA sofreu um aumento de erro, nas primeiras horas. Contudo, este foi diminuindo, havendo uma diminuição significativa no último tempo de amostragem, igual a 0,8, que pode ter indicado alterações significativas nos restantes parâmetros. Já no RF, os valores do erro associados, apesar de elevados, mantiveram-se mais uniformes ao longo do tempo, que pode ser explicado pelo facto de estar protegido das condições apresentadas.

Na Figura 36 representa-se a intensidade em função do tempo de exposição, para os dois recipientes.

A intensidade inicialmente obtida foi igual a 83 %, não sendo este valor indicado pois não possuiu o rendimento máximo de cor. A correção que deveria ter sido realizada era a adição de corante e não de água, pois como referido, a intensidade possuía um valor menor, mas nada foi adicionado. Deste modo, houve uma diminuição de intensidade nos primeiros tempos. Contudo, nos restantes houve um aumento, sendo que ambas as soluções tinham um comportamento semelhante, à exceção da última amostra recolhida, onde houve um afastamento entre as duas soluções. Ou seja, a solução presente no RA sofreu um aumento de 6 % de intensidade, ao contrário da amostra retirada do recipiente fechado que se manteve praticamente igual à intensidade original.

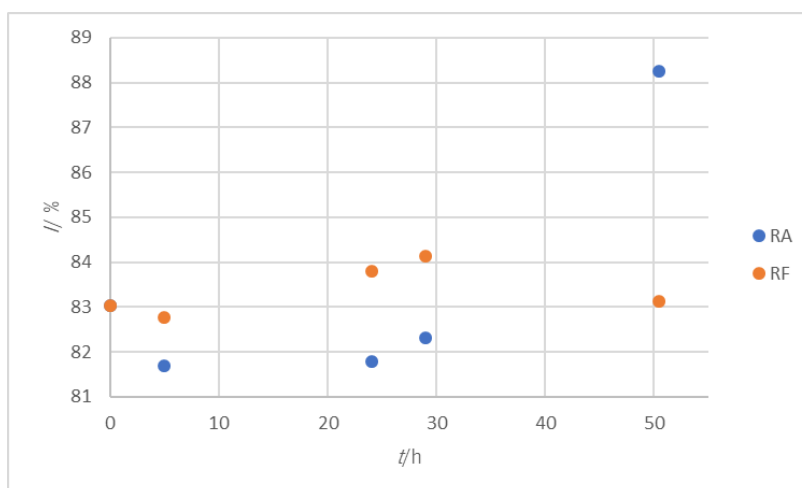


Figura 36 - Intensidade obtida das soluções expostas em diferentes condições, referentes à receita n.º 5, em função do tempo de exposição.

Graças a este aumento de intensidade, recorreu-se à Figura F5 (Anexo F), em que se observa um aumento significativo das concentrações medidas ao longo do tempo. Tal aumento fundamenta o acréscimo ocorrido na intensidade, já que esta é, como referido anteriormente, o rendimento de cor de uma determinada quantidade de corante em relação à escolha padrão. De acordo com esta análise e com os valores de literatura apresentados anteriormente, estimou-se uma perda de massa igual a 1 kg, já que, a temperatura ambiente foi superior a 30 °C. Daí, haver um aumento significativo da concentração e assim um maior rendimento do corante perante a cor.

Na Figura 37 encontra-se representada a tonalidade das soluções em função do tempo de exposição. E, como já referido, permite perceber a tendência do banho aquando o tingimento.

A partir da análise da figura referida, verifica-se que os valores de tonalidade diminuíram ao longo do tempo. Isto é, na última amostra retirada, os pontos quase que se sobrepõem. Todavia, possuíram grandes diferenças entre si, ou seja, a tonalidade, no seu início, tendeu para vermelho-verde, e no RF esta tendência manteve-se em todas as amostras retiradas. Já na solução presente no RA esta tendência alterou-se para vermelho-azul, o que corroborou com as alterações verificadas nos parâmetros anteriores.

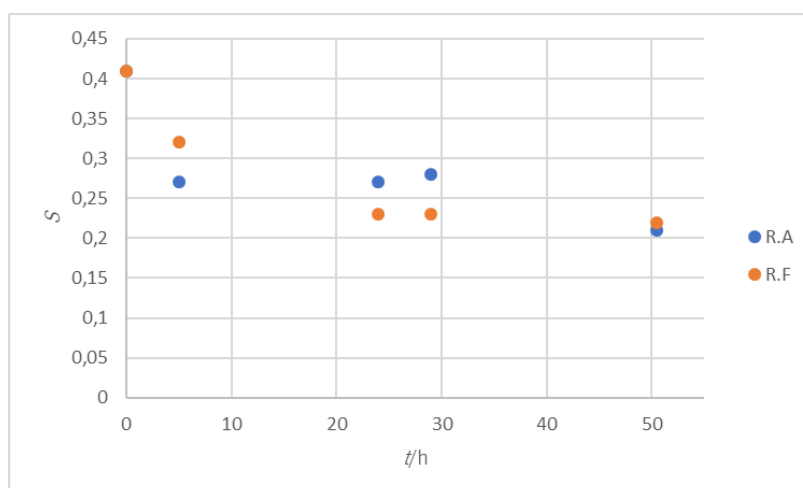


Figura 37 - Tonalidade das soluções expostas em diferentes condições, referentes à receita n.º 5, em função do tempo de exposição.

Na Tabela 7 encontram-se presentes os desvios de cor, bem como a sua tendência de cor. Verifica-se que, no recipiente aberto, as amostras tingidas tenderam a escurecer ao longo do tempo, ao contrário das amostras tingidas pela solução do recipiente fechado que mantiveram a sua tendência. Também os valores de desvio de cor foram aumentando ao longo do tempo, mas

não de forma linear, ou seja, houve oscilações dos valores, o que não aconteceu nos restantes parâmetros. Contudo aqui, houve outros fatores que influenciaram.

Tabela 7 - Desvio de cor obtidos, bem como a tendência de cor obtida, das amostras tingidas em diferentes tempos de exposição referente à receita n.º 5

t/h	Iluminante	RA		RF	
		DE	Tendência	DE	Tendência
5	D65	0,69	CVA	0,48	CVA
	TL84	0,7	CVA	0,5	CVA
	A	0,78	CVA	0,59	CVA
24	D65	0,44	EVA	0,4	CVA
	TL84	0,43	EVA	0,37	CVA
	A	0,62	EVA	0,54	CVA
29	D65	0,7	EVA	0,7	CVA
	TL84	0,71	EVA	0,71	CVA
	A	0,85	EVA	0,85	CVA
50,5	D65	0,69	EVA	0,65	CVA
	TL84	0,75	EVA	0,73	CVA
	A	0,81	EVA	0,82	CVA

4.4. Estudo das condições adequadas para melhoramento dos banhos de produção

Devido aos valores obtidos anteriormente, resolveu-se estudar as condições indicadas a que as soluções de tingimento devem estar sujeitas até ao momento de tingimento. Assim, após análise de todos os valores concluiu-se que, a proteção do recipiente era uma boa solução já que, o banho estaria assim protegido das condições externas, nomeadamente temperaturas mais elevadas, e presença de outras substâncias.

Nesta etapa realizou-se o estudo de três receitas, estudadas anteriormente, colocadas numa sala com temperatura controlada. A preparação do banho foi feita com temperatura da água igual a 22 °C (“DyStar,” 2019), mantendo-se a temperatura constante ao longo do tempo de exposição.

4.4.1. Receita n.º 1

Na Figura 38 estão presentes os parâmetros obtidos através do equipamento *Flex*, isto é, o erro associado ao banho, intensidade e a tonalidade do mesmo, com a finalidade de obter uma leitura mais global e sucinta do caso em estudo.

Primeiramente, foi analisado o erro associado ao banho de tingimento preparado, sendo que, este inicialmente se encontrava igual a 0,9, considerado erro elevado. Tal pode ser esclarecido pelo doseamento medido na balança utilizada, já que esta apenas possuía uma casa decimal e o equipamento detinha uma maior precisão, pois comparou com o corante tipo inserido no mesmo. Apesar do erro elevado, este manteve-se linear ao longo das 48 h, onde nunca foi superior a 1, e não foram realizadas correções.

A intensidade, que se encontra no eixo secundário, obteve uma menor variação, já que os valores se mantiveram a 110 %, alterando apenas a casa decimal, ao contrário do que foi apresentado anteriormente, onde no mesmo intervalo de tempo e em diferentes condições, as variações foram significativas. Este fenómeno pode ter ocorrido graças às temperaturas a que o banho esteve exposto, nunca superiores a 23 °C.

A tonalidade, no período de 48 h, manteve-se entre 0,2 e 0,3, onde a sua tendência de cor foi azul-esverdeado, tal como observado nos casos antecedentes.

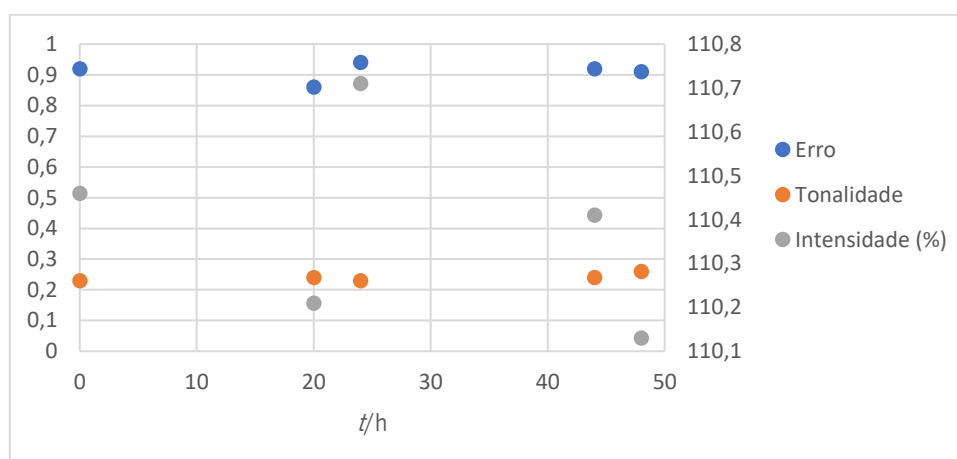


Figura 38 - Parâmetros obtidos pelo equipamento *Flex*, em função do tempo de exposição. No eixo principal estão presentes os valores para o erro associado à solução e a tonalidade da mesma; no eixo secundário encontra-se a intensidade obtida, em termos percentuais, para a receita n.º 1.

Também se recorreu ao espectrofotómetro para leitura do tecido, e pela análise da Tabela 8, o desvio de erro foi inferior aqueles observados nas condições anteriores, sendo que ao longo do tempo, o desvio de cor se conservou, apesar da alteração de tendência de cor. Mas aqui houve outros fatores em causa, tal como a presença de álcali, e a lavagem da amostra para leitura.

Tabela 8 - Desvio de cor obtidos, bem como a tendência de cor obtida, das amostras tingidas em diferentes tempos de exposição

t/h	Iluminante	DE	Tendência
20	D65	0,55	ERY
	TL84	0,59	ERY
	A	0,59	ERY
24	D65	0,39	CVA
	TL84	0,41	CVA
	A	0,43	CVA
44	D65	0,28	CVA
	TL84	0,32	CVA
	A	0,32	CVA
48	D65	0,39	CVA
	TL84	0,42	CVA
	A	0,4	CVA

4.4.2. Receita n.º 3

Na Figura 39, encontram-se os parâmetros obtidos pelo equipamento *Flex*, isto é o erro associado ao banho, a intensidade e a tonalidade, de modo a ter uma leitura sucinta dos mesmos.

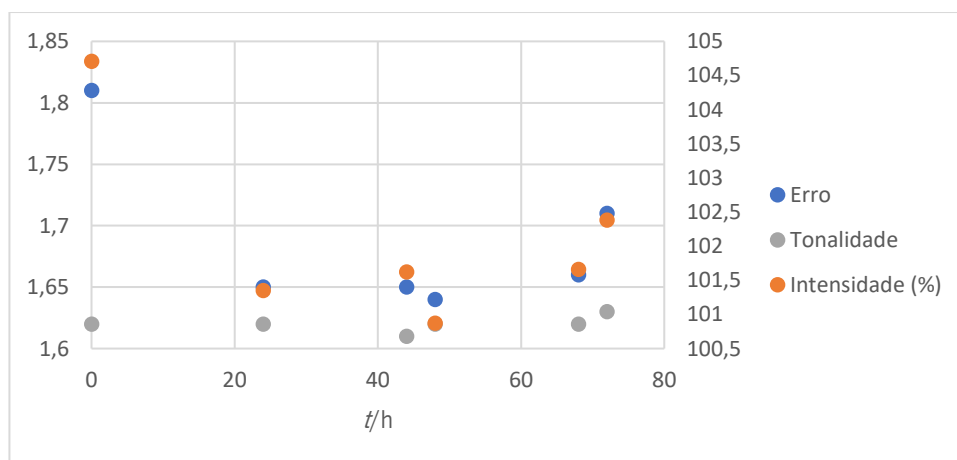


Figura 39 - Parâmetros obtidos pelo equipamento *Flex*, em função do tempo de exposição. No eixo principal estão presentes os valores para o erro associado à solução e a tonalidade da mesma; no eixo secundário encontra-se a intensidade obtida, em termos percentuais, para a receita n.º 3.

O erro associado inicial foi elevado, superior a 1,8. Contudo, ao invés de aumentar, tal como aconteceu nas condições já expostas, este sofreu uma diminuição de 0,15, durante as primeiras 24 h, mantendo-se mais linear no restante tempo de exposição. Não foram realizadas quaisquer retificações, o que indicou uma maior atividade entre os corantes, levando a uma diminuição do erro e também da intensidade.

Analisando a intensidade, que se encontra no eixo secundário, observou-se também uma maior variação durante as primeiras 24 h, passando de 104,5 % para 101,5 %, sendo uma diferença de 3 %, o que indicou uma diminuição de rendimento de cor de acordo com a quantidade de corante inserida. Tratando-se de uma cor clara, com corantes mais suscetíveis, que podem ter conduzido a alterações de intensidade. Tendo em conta as alterações, recorreu-se à Figura F7 (Anexo F) e, verificou-se, também uma variação mais significativa nas primeiras 24 h, sendo que, seguidamente ocorreu uma diminuição da concentração, corroborando com o que foi obtido na intensidade.

A tonalidade manteve-se constante ao longo do tempo de exposição, estando compreendida entre 1,6 e 1,65 e, onde a sua tendência de banho corroborou, sendo igual a vermelho-amarelado. Tendo em conta que se tratou de uma cor clara, exigiu-se um maior controlo, já que as principais alterações ocorrem durante as primeiras 24h. Na Tabela 9 encontram-se presentes os valores de desvio de cor ao longo do tempo, bem como a sua tendência de cor

De acordo com a Tabela 9, a maior diferença de desvio de cor foi notada entre as 24 h e as 44 h, sendo uma diferença de 0,27 corroborando com os resultados obtidos anteriormente e, seguidamente, as diferenças de cor entre as amostras tingidas foram inferiores, sendo igual 0,05 no máximo, tal como se analisou nos parâmetros em estudo, apesar de, aqui, haver outras variáveis em causa.

Tabela 9 - Desvio de cor obtidos, bem como a tendência de cor obtida, das amostras tingidas em diferentes tempos de exposição

t/h	Iluminante	DE	Tendência
24	D65	0,49	CRA
	TL84	0,42	CRA
	A	0,46	CRA
44	D65	0,76	ERA
	TL84	0,68	ERA
	A	0,64	ERA
48	D65	0,74	ERA
	TL84	0,66	ERA
	A	0,66	ERA
68	D65	0,71	ERA
	TL84	0,67	ERA
	A	0,58	ERA
72	D65	0,76	ERA
	TL84	0,74	ERA

	A	0,4	ERA
--	---	-----	-----

4.4.3. Receita n.º 5

Em condições de produção, esta junção foi problemática, isto é, dado a condições muito elevadas, ocorreram alterações significativas. Assim, foi definido repetir a mesma receita nas condições impostas, com o propósito de perceber se o seu comportamento teria também as alterações obtidas.

Na Figura 40 estão os parâmetros obtidos pelo equipamento *Flex*, nomeadamente, o erro associado à solução, a intensidade, em termos percentuais, e a tonalidade. Neste caso, o erro inicial foi igual a 0,51, mantendo-se constante nas primeiras amostras sendo que, nas seguintes amostras retiradas, 24 h e 48 h, os valores de tonalidade e erro se sobrepuseram sendo iguais a 0,49 e 0,48, respetivamente. Contudo, nas restantes amostras, houve um aumento de erro final de 0,08, tornando-se constante, conduzindo ao facto que, nas condições impostas a mesma receita, que continha quatro corantes, conseguiu manter-se mais uniforme. Porém, com a análise do erro associado, deveria ser imposto um tempo limite, pois ao fim de apenas 72 h a solução já tinha sofrido um aumento de erro igual a 0,03.

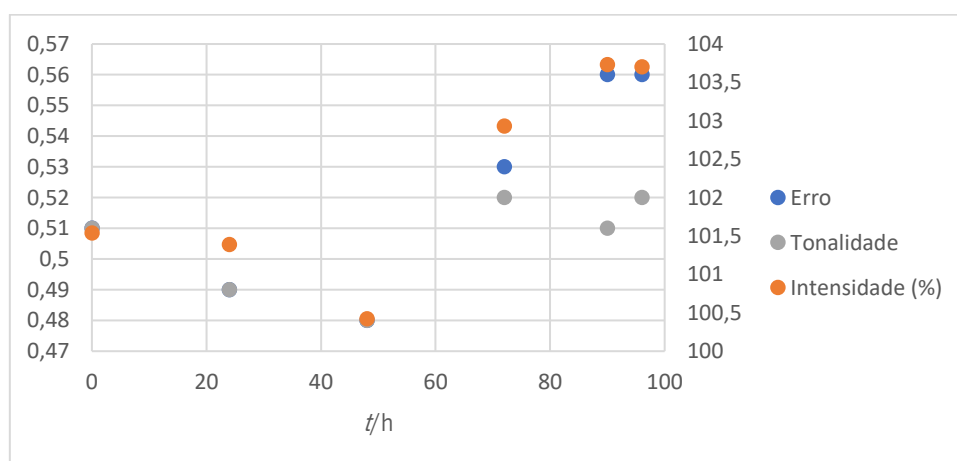


Figura 40 - Parâmetros obtidos pelo equipamento *Flex*, em função do tempo de exposição. No eixo principal estão presentes os valores para o erro associado à solução e a tonalidade da mesma; no eixo secundário encontra-se a intensidade obtida, em termos percentuais, para a receita n.º 5.

Já a intensidade da receita preparada, sofreu conseqüentemente uma diminuição de 1 %, durante as primeiras 48 h, e de seguida sofreu um aumento acabando com um valor igual a 103,5 %. Os valores obtidos nesta receita encontraram-se na gama aprovada do equipamento,

tendo, todavia, sofrido variações não desejadas. Assim, houve uma diminuição do rendimento de cor. Ou seja, apesar de as condições impostas, ainda ocorreram variações, pelo que, é importante ter o menor tempo possível em exposição. Da Figura F8 (Anexo F) verifica-se que as concentrações dos corantes requeridas para a formulação da cor desejada, se mantiveram constantes ao longo do tempo de exposição, corroborando, de forma global com o estudado.

A tonalidade possuiu um comportamento semelhante aos restantes parâmetros, isto é, houve um decréscimo de 0,02 nas primeiras amostras retiradas, mas de seguida surgiu um aumento de 0,06, atingindo nas amostras seguintes uma tonalidade de 0,56. Apesar desta variação a tonalidade da solução manteve-se constante, isto é, com um tom igual a amarelo – esverdeado.

Na Tabela 10 encontram-se os valores de desvio de cor e a tendência de cor do tecido ao longo das amostras tingidas em diferentes horas de exposição.

Em análise, a diferença de desvio de cor ao longo do tempo, foi pouco significativa sendo o valor mais elevado nas primeiras 24 h, igual a 0,5. De seguida verificou-se um decréscimo sucessivo, à exceção das 96 h, onde houve um aumento de 0,09 de desvio de cor comparativamente à amostra anterior. Contudo, para além do fator temperatura e tempo, esteve presente o efeito do alcali para auxiliar a fixação do corante à fibra e a lavagem efetuada à amostra, parâmetros que não foram estudados, como referidos anteriormente.

Tabela 10 - Desvio de cor obtidos, bem como a tendência de cor obtida, das amostras tingidas em diferentes tempos de exposição

t/ h	Iluminante	DE	Tendência
24	D65	0,5	CVY
	TL84	0,47	CVY
	A	0,45	CVY
48	D65	0,34	CVY
	TL84	0,44	CVY
	A	0,38	CVY
72	D65	0,34	CVY
	TL84	0,37	CVY
	A	0,35	CVY
90	D65	0,33	CVY
	TL84	0,35	CVY
	A	0,32	CVY
96	D65	0,44	CVY
	TL84	0,39	CVY
	A	0,41	CVY

5. Conclusões e Perspetivas Futuras

A presente dissertação teve como principal objetivo o estudo da hidrólise dos corantes reativos, e de melhorias para uma melhor estabilização dos banhos de tingimento tanto na reprodutibilidade laboratório-prática como na reprodutibilidade prática-prática, ou seja, estabilizar as condições ideais para manutenção dos banhos tanto em laboratório como em produção.

Em laboratório estudou-se o comportamento individual de cada corante num período de 24 h tendo-se verificado que apresentaram comportamento conforme. Não foi possível comprovar nenhuma reação de hidrólise. Assim, as condições laboratoriais apresentadas eram as indicadas para a presença de soluções que continham os corantes reativos.

Já em condições de produção, as soluções preparadas apresentaram uma maior discrepância nos parâmetros estudados ao longo do tempo de amostragem, possuindo um aumento dos mesmos, mesmo comparados com os valores laboratoriais. Apesar desta discrepância, não foi possível comprovar a influência de hidrólise nestas condições já que os parâmetros obtidos não o conseguiram comprovar, mesmo recorrendo ao estudo do pH já que este se manteve constante ao longo do tempo.

O estudo de receitas colocadas em diferentes condições permitiu concluir que, apenas a proteção do recipiente onde esteve presente a solução, permite obter uma melhoria de resultados. Assim, de modo a avançar com esta mudança, concluiu-se que, para uma melhor rendibilidade, os banhos deveriam encontrar-se a 22 °C, com um tempo limite de exposição de 72 h.

Para desenvolvimentos futuros aconselha-se o estudo de novos corantes nas condições demonstradas ao longo deste trabalho, de modo a entender se o comportamento se mantém igual aqueles estudados. E ainda, continuar o trabalho de recolha de amostras, pois as receitas apresentadas não possuem todos os corantes estudados.

Após a implementação das alterações sugeridas, recomenda-se o controlo dos banhos de tingimento, de modo a compreender se o comportamento destes é constante ao longo de vários ciclos. Também se sugere o estudo da influência da hidrólise em produção, isto é, estudar o equipamento onde ocorre o tingimento de corantes reativos, já que aí a solução se encontra em contacto com o alcali, ao longo do tingimento e, como este promove um meio alcalino, assim se infere o tempo recomendável de contacto entre o banho e o alcali de forma a obter um maior

rendimento e prevenir possível hidrólise, conduzindo a uma uniformidade de cor ao longo do tecido.

Bibliografia

- Araújo, M., & Castro, M. (1986). *Manual de Engenharia Textil*. Fundação Calouste Gulbenkian.
- Aspland, J. R. (1992). Chapter 5: Reactive Dyes and their Application. *A Series on Dyeing*, 24(May), 31–36.
- ATP - Associação Têxtil e Vestuário de Portugal. (n.d.). Consultado em 29 de abril, 2019, em www.atp.pt/
- Bhate, P. M., Devi, R. V., Dugane, R., Hande, P. R., Shaikh, L., Vaidya, S., & Masand, S. (2017). A novel reactive dye system based on diazonium salts. *Dyes and Pigments*, 145, 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.007>
- Broadbent, A. D. (2001). Basic principles of textile coloration. *Color Research & Application*, 28(3), 230–231. <https://doi.org/10.1002/col.10152>
- Broadbent, A. D. (2016). Colorimetry, Methods. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (3rd ed., Vol. 7). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.000145>
- Chakraborty, J. N. (2011). Dyeing with reactive H-E dye. *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*, 1, 76–86. <https://doi.org/10.1533/9780857092823.76>
- Chakraborty, J. N., & Chakraborty, J. N. (2014a). Dyeing with sulphur dye. *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*, 46–60. <https://doi.org/10.1016/B978-93-80308-46-3.50005-4>
- Chakraborty, J. N., & Chakraborty, J. N. (2014b). Dyeing with vat dye. *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*, 88–108. <https://doi.org/10.1016/B978-93-80308-46-3.50008-X>
- Chattopadhyay, D. P. (2011a). Azoic dyeing. In *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes* (Vol. 1). <https://doi.org/10.1533/9780857093974.2.604>
- Chattopadhyay, D. P. (2011b). Chemistry of dyeing. In *Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes and types of dyes*.
- Choudhury, A.K.R. (2014). Principles of colour appearance and measurement - Object Appearance, Colour Perception and Instrumental Measurement. *Woodhead* Publishing ISBN 780857092298.
- DyStar. (2019). Consultado a 1 de Agosto, 2019, em www.dystar.com/products/dyes/remazol-sam/
- Flex, T. (n.d.). *Dye liquor control - check your dye liquor before you add it*.
- Frasquilho, M. (2014). Portugal global. *Portugal Global*, 66(mercados, entrevistas, comércio), 1–54.
- Gilchrist, A., & Nobbs, J. (2017). Colorimetry, Theory. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 328–333. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00124-2>
- Gonçalves, R. A. M. (2017). *Otimização do tingimento de fibras de algodão com corantes reativos bifuncionais*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, <http://hdl.handle.net/1822/49564>
- Gordon, S. & Hsieh, Y. L. (2006). Cotton: Science and technology. *Cotton: Science and Technology*. Elsevier ISBN 978-1-84569-026-7.
- Gorenšek, M. (1999). Dye-fibre bond stabilities of some reactive dyes on cotton. *Dyes and Pigments*, 40(2–

3), 225–233.

- Grishanov, S. (2011). Structure and properties of textile materials. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, 28–63. Woodhead Publishing, ISBN 978-1-84569-695-5
- Khatri, A., Peerzada, M. H., Mohsin, M., & White, M. (2015). A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, 87(1), 50–57.
- Koh, J. (2011). Dyeing of cellulosic fibres. In *Handbook of textile and industrial dyeing: Applications of dyes* (Vol. 2).
- Madhav, S., Ahamad, A., Singh, P., & Mishra, P. K. (2018). A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. *Environmental Quality Management*, 27(3), 31–41.
- Martins, T. G., Chiapetta, S. C., Carvalho, L. J., & Cassella, R. J. (2015). Comparison of the Efficiency of Different Techniques (Exhaustion and Padding) for the Fixation of Permethrin in Fabrics. *Revista Virtual de Química*, 7(4), 1119–1129.
- Montazer, M., & Harifi, T. (2018). Introduction: Textile finishing. *Nanofinishing of Textile Materials*, 1–17. Woodhead Publishing, ISBN 978-0-08-101214-7
- Ojstršek, A., Doliška, A., & Fakin, D. (2008). Analysis of Reactive Dyestuffs and Their Hydrolysis by Capillary Electrophoresis. *Analytical Sciences*, 24(12), 1581–1587.
- Richards, P. R. (2014). Fabric Finishing. In *Textiles and Fashion*. Woodhead Publishing, ISBN 978-1-84569-931-4
- Senthil Kumar, R., & Sundaresan, S. (2013). Mechanical finishing techniques for technical textiles. *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, 135–153. Woodhead Publishing, ISBN 978-0-85709-433-9
- Shah, M. M. (2014). Methods for Calculation of Evaporation from Swimming Pools and Other Water Surfaces. *ASHRAE Transactions*, 120, 3-17.
- Soedel, W. (2010). Handbook of textile and Industrial Dyeing- Volume 2. In *Sound and Vibrations of Positive Displacement Compressors*. Taylor and Francis
- TMG - Driving prosperity. (2019). Consultado em 27 de Julho, 2019, from www.tmg.pt
- Vilela, A. (2018). *Otimização do processo de tingimento pós- confecção de artigos de algodão e linho com corantes reativos*. Dissertação de mestrado em Química Têxtil, Universidade do Minho, <http://hdl.handle.net/1822/57438>.

Anexos

Anexo A - Exemplo de resultados obtidos pelo equipamento *Flex*

Após a leitura do banho, o Flex apresenta o resultado comparando com a amostra padrão, que se encontra no centro do resultado, e também com o corante tipo, sendo representado nas laterais, atribuindo uma classificação ao banho lido. Esta classificação pode estar compreendida entre aprovado, quando o erro se encontra até 0,5, verificado, em que o erro está entre 0,5 e 1 ou reprovado, em que o erro é superior a 1.

Na Figura A1 encontra-se representado um exemplo de um corante estudado, com os principais parâmetros analisados, como o erro total, a intensidade, sendo esta igual ao rendimento de cor de uma determinada quantidade de corante em relação à escolha padrão (Richards, 2014), e a tonalidade.

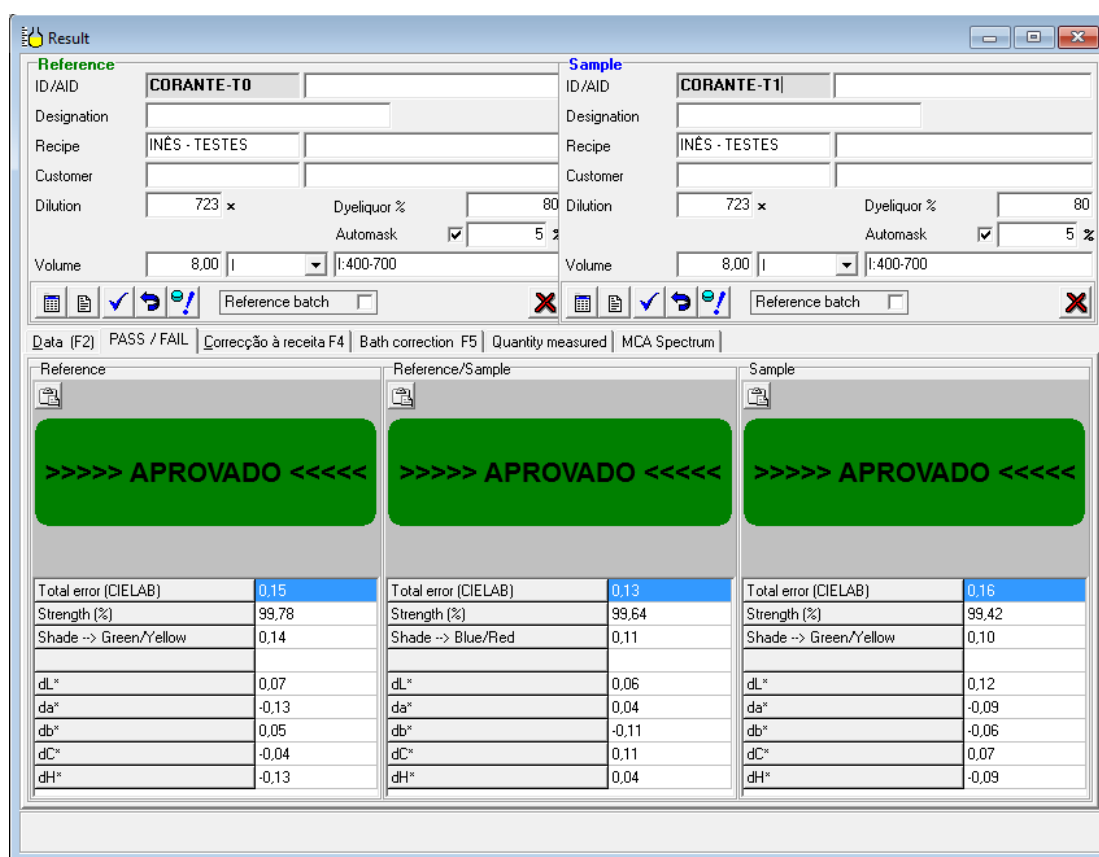


Figura A1 - Exemplo da análise obtida pelo sistema, e os mais diversos parâmetros, quando a solução foi preparada e passado uma hora após a preparação.

Para além dos parâmetros apresentados na Figura A1, este sistema é capaz de medir a concentração real nos banhos. E tem a capacidade de calcular as diluições necessárias para a leitura do banho, realizando, automaticamente, a diluição adequada, como é possível observar na Figura A2.

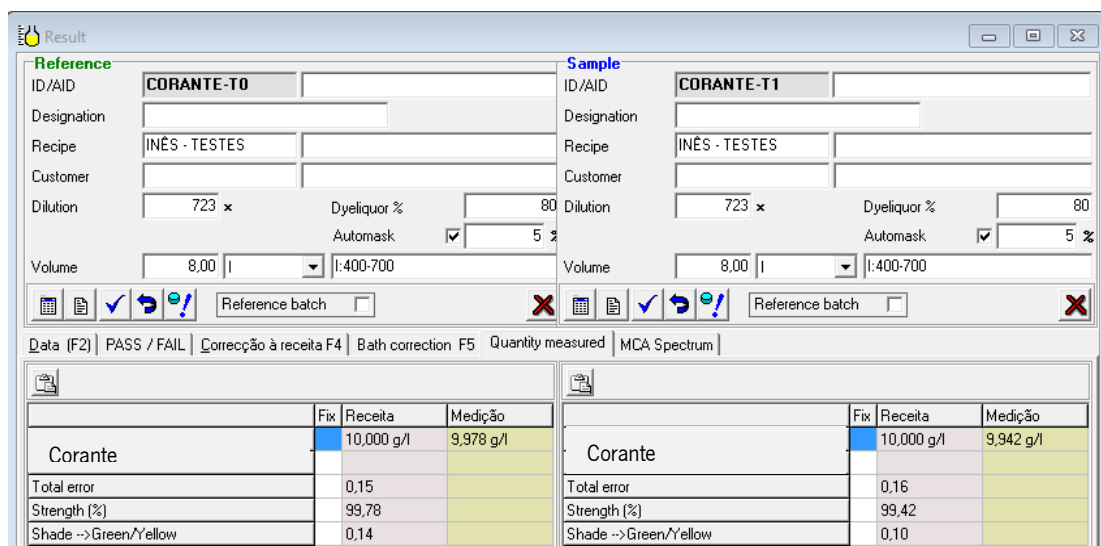


Figura A2 - Concentração medida pelo equipamento Flex durante a leitura do banho e o seu erro associado.

Este sistema para leitura de banhos é bastante completo que, para além das funcionalidades mostradas anteriormente, é capaz de apresentar várias correções ao banho de modo a que este esteja o mais semelhante possível à referência pretendida.

Na Figura A3 está apresentado uma correção de modo a tornar os banhos mais semelhantes, todavia, por vezes, é possível apresentar mais do que uma correção sempre com o erro associado.

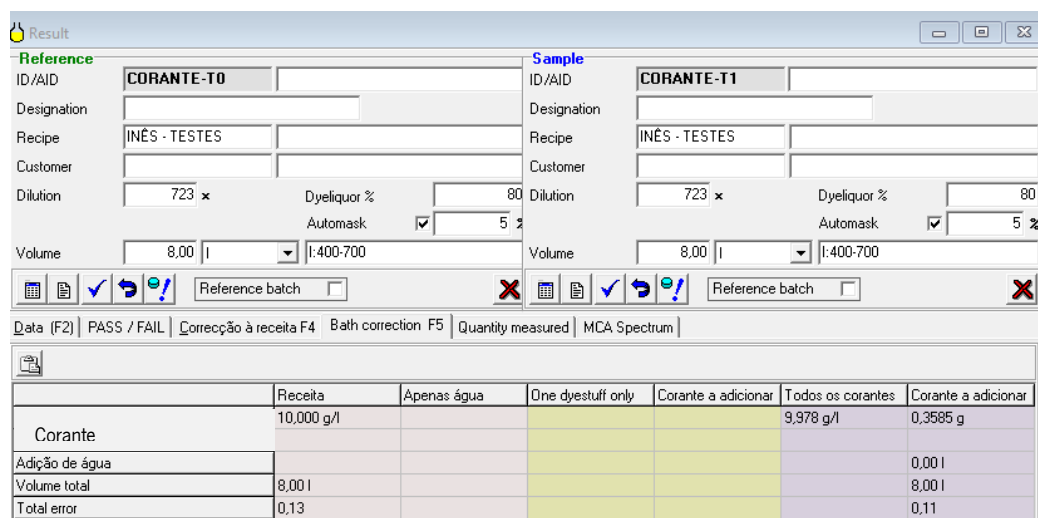


Figura A3 - Exemplo de correção dado pelo Flex e o seu erro associado.

Anexo B - Exemplo de Cálculo para a obtenção de massa para a preparação de soluções

Para a preparação das soluções realizadas foi necessário, previamente, a realização de cálculos de modo a cumprir a proporção 1:4 entre o alcali e a solução.

Para a exemplificação do cálculo tomou-se como exemplo o Corante A para a concentração 5 g/L, em condições laboratoriais, tendo um volume total igual a 0,625 L.

Apesar de o volume pretendido ser igual a 0,625 L, apenas se vai adicionar de água 0,5 L de modo a satisfazer a proporção apresentada, contudo para o cálculo de massa considera-se o volume pretendido, como é possível ver na equação abaixo apresentada.

$$m_{\text{corante}} = 5 \text{ g/L} \times 0,625 \text{ L} = 3,125 \text{ g}$$

Assim, aquando a adição do alcali para o tingimento estabelece-se a concentração 5 g/L, neste caso.

Anexo C - Valores obtidos espectrometricamente no estudo dos corantes isolados em condições laboratoriais

Nas Tabelas apresentadas encontra-se presentes os valores obtidos após o recurso ao espectrofotômetro, para diferentes corantes estudados.

Tabela C1 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante A, para as concentrações estudadas, 5 g/L, 10 g/L e 15 g/L, no período de 24 h

t/h	Iluminante	C5		C10		C15	
		DE	Tendência	DE	Tendência	DE	Tendência
1	D65	0,35	CVA	0,19	ERY	0,19	CVA
	TL84	0,35	CVA	0,2	ERY	0,17	CVA
	A	0,35	CVA	0,19	ERY	0,18	CVA
5	D65	0,5	ERA	0,19	EVY	0,28	EVA
	TL84	0,5	ERA	0,19	EVY	0,28	EVA
	A	0,49	ERA	0,19	EVY	0,27	EVA
7	D65	0,2	CVA	0,08	EVA	0,21	CVA
	TL84	0,21	CVA	0,09	EVA	0,19	CVA
	A	0,2	CVA	0,08	EVA	0,19	CVA
24	D65	0,09	EVA	0,41	ERY	0,4	ERY
	TL84	0,08	EVA	0,4	ERY	0,38	ERY
	A	0,09	EVA	0,4	ERY	0,38	ERY

Tabela C2 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante B, para as concentrações estudadas, 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L e 20 g/L, no período de 24 h

t/h	Iluminante	C5		C10		C15		C20	
		DE	Tendência	DE	Tendência	DE	Tendência	DE	Tendência
1	D65	0,5	CVA	0,73	CVA	0,18	EVA	0,18	ERA
	TL84	0,5	CVA	0,72	CVA	0,18	EVA	0,17	ERA
	A	0,5	CVA	0,7	CVA	0,18	EVA	0,13	ERA
4	D65	0,76	EVA	0,18	CVA	0,18	EVA	0,09	EVA
	TL84	0,74	EVA	0,17	CVA	0,19	EVA	0,1	EVA
	A	0,76	EVA	0,17	CVA	0,18	EVA	0,1	EVA
6,5	D65	0,62	CVA	0,09	CVA	0,38	CVA	0,23	CVA
	TL84	0,6	CVA	0,08	CVA	0,36	CVA	0,23	CVA
	A	0,61	CVA	0,08	CVA	0,36	CVA	0,21	CVA
24	D65	0,19	ERA	0,36	ERY	0,58	ERY	0,44	ERA
	TL84	0,21	ERA	0,35	ERY	0,57	ERY	0,44	ERA
	A	0,18	ERA	0,29	ERY	0,49	ERY	0,35	ERA

Tabela C3 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante C, para as concentrações estudadas, 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L e 20 g/L, no período de 24 h

t/h	Iluminante	C5		C10		C15		C20	
		DE	Tendência	DE	Tendência	DE	Tendência	DE	Tendência
2	D65	0,13	EVA	0,01	CVA	0,42	CRA	0,50	CVY
	TL84	0,13	EVA	0,02	CVA	0,45	CRA	0,26	CVY
	A	0,14	EVA	0,02	CVA	0,45	CRA	0,24	CVY
5	D65	0,21	EVA	0,15	CVA	0,27	CRA	0,38	CVY
	TL84	0,22	EVA	0,14	CVA	0,3	CRA	0,38	CVY
	A	0,22	EVA	0,13	CVA	0,32	CRA	0,35	CVY
7	D65	0,52	ERA	0,25	CVA	0,25	CRA	0,61	CVY
	TL84	0,56	ERA	0,27	CVA	0,27	CRA	0,64	CVY
	A	0,55	ERA	0,26	CVA	0,27	CRA	0,62	CVY
24	D65	0,26	ERA	0,1	EVY	0,32	CRA	0,14	CVY
	TL84	0,27	ERA	0,08	EVY	0,34	CRA	0,14	CVY
	A	0,27	ERA	0,07	EVY	0,34	CRA	0,12	CVY

Tabela C4 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante D, para as concentrações estudadas, 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L e 20 g/L, no período de 24 h

t/h	Iluminante	C5		C10		C15		C20	
		DE	Tendência	DE	Tendência	DE	Tendência	DE	Tendência
1	D65	0,41	CVA	0,15	CRY	0,30	CVA	0,17	CRY
	TL84	0,38	CVA	0,16	CRY	0,27	CVA	0,22	CRY
	A	0,38	CVA	0,17	CRY	0,29	CVA	0,19	CRY
5	D65	0,38	CVA	0,38	EVA	0,12	CRY	0,3	ERY
	TL84	0,36	CVA	0,35	EVA	0,12	CRY	0,36	ERY
	A	0,37	CVA	0,35	EVA	0,11	CRY	0,35	ERY
7	D65	0,24	CVA	0,34	CVA	0,21	ERA	0,26	CRY
	TL84	0,23	CVA	0,3	CVA	0,22	ERA	0,31	CRY
	A	0,25	CVA	0,31	CVA	0,2	ERA	0,28	CRY
24	D65	0,28	EVA	0,12	CVA	0,25	EVY	0,39	ERY
	TL84	0,3	EVA	0,13	CVA	0,26	EVY	0,44	ERY
	A	0,26	EVA	0,1	CVA	0,23	EVY	0,45	ERY

Tabela C5 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante E, para as concentrações estudadas, 10 g/L, 20 g/L, 40 g/L e 60 g/L, no período de 24 h

t/h	Iluminante	C10		C20		C40		C60	
		DE	Tendência	DE	Tendência	DE	Tendência	DE	tendência
2	D65	0,61	CVY	0,47	CVY	0,90	CVA	0,80	CVA
	TL84	0,62	CVY	0,48	CVY	0,90	CVA	0,77	CVA
	A	0,55	CVY	0,42	CVY	0,91	CVA	0,8	CVA
5	D65	0,31	EVY	0,63	CVY	1,12	CVA	0,62	CVA
	TL84	0,29	EVY	0,71	CVY	1,12	CVA	0,62	CVA
	A	0,28	EVY	0,7	CVY	1,15	CVA	0,64	CVA
7	D65	0,54	CVY	0,29	EVA	0,95	CVA	0,89	CVA
	TL84	0,55	CVY	0,3	EVA	0,96	CVA	0,93	CVA
	A	0,54	CVY	0,3	EVA	0,98	CVA	0,94	CVA
24	D65	0,41	EVY	0,18	CVY	0,63	CVA	0,3	CVA
	TL84	0,40	EVY	0,19	CVY	0,62	CVA	0,38	CVA
	A	0,40	EVY	0,20	CVY	0,66	CVA	0,34	CVA

Anexo D - Valores obtidos espectrometricamente no estudo dos corantes isolados em condições de produção

Nas Tabelas seguintes encontram-se presentes os valores obtidos após o recurso ao espectrofotômetro, para diferentes corantes estudados.

Tabela D1 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para os corantes A, B, E e F, num local disponibilizado em produção, num período de 192 h, com as concentrações mais elevadas estudadas

t/h	Iluminante	A		B		D		E	
		DE	Tendência	DE	Tendência	DE	Tendência	DE	Tendência
1	D65	0,34	CVY	0,39	CVA	0,95	CRA	0,24	EVA
	TL84	0,41	CVY	0,43	CVA	1,12	CRA	0,31	EVA
	A	0,3	CVY	0,41	CVA	0,79	CRA	0,28	EVA
5	D65	0,82	EVA	0,69	EVA	1,37	CRA	0,38	EVA
	TL84	0,84	EVA	0,73	EVA	1,64	CRA	0,42	EVA
	A	0,86	EVA	0,71	EVA	1,32	CRA	0,38	EVA
7	D65	0,26	EVA	0,71	EVA	1,62	CRY	0,51	EVA
	TL84	0,26	EVA	0,75	EVA	1,95	CRY	0,52	EVA
	A	0,27	EVA	0,79	EVA	1,5	CRY	0,52	EVA
24	D65	1,16	CRY	0,8	ERY	1,17	CRY	0,38	EVA
	TL84	1,28	CRY	0,82	ERY	1,38	CRY	0,4	EVA
	A	1,24	CRY	0,83	ERY	1,15	CRY	0,34	EVA
31	D65	0,64	EVA	0,8	EVA	0,84	CRY	0,46	EVA
	TL84	0,7	EVA	0,85	EVA	1,11	CRY	0,54	EVA
	A	0,7	EVA	0,87	EVA	0,83	CRY	0,48	EVA
48	D65	1,1	EVA	0,7	EVA	1,53	CRY	0,65	EVA
	TL84	1,17	EVA	0,7	EVA	1,83	CRY	0,7	EVA
	A	1,17	EVA	0,77	EVA	1,63	CRY	0,68	EVA
72	D65	0,66	EVY	0,52	ERY	0,5	CRY	1,21	EVA
	TL84	0,71	EVY	0,49	ERY	0,61	CRY	1,25	EVA
	A	0,64	EVY	0,51	ERY	0,49	CRY	1,21	EVA
96	D65	1,03	ERY	1	ERY	1,36	CRY	0,93	EVA
	TL84	1,03	ERY	1,02	ERY	1,57	CRY	0,97	EVA
	A	1,05	ERY	0,96	ERY	1,43	CRY	0,93	EVA
168	D65	1,4	ERY	0,95	ERY	0,82	ERY	2,37	EVA
	TL84	1,42	ERY	0,95	ERY	0,8	ERY	2,42	EVA
	A	1,39	ERY	0,9	ERY	0,97	ERY	2,45	EVA

Tabela D2 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante C, para as concentrações, 5 g/L e 20 g/L, num local disponibilizado em produção, num período de 48 h

t/h	Iluminante	C5		C20	
		DE	Tendência	DE	Tendência
2	D65	0,24	CVY	0,11	CVY
	TL84	0,25	CVY	0,12	CVY
	A	0,25	CVY	0,12	CVY
5	D65	0,15	CVY	0,17	CVY
	TL84	0,14	CVY	0,19	CVY
	A	0,13	CVY	0,18	CVY
7	D65	0,56	CVY	0,09	CVY
	TL84	0,58	CVY	0,1	CVY
	A	0,57	CVY	0,09	CVY
24	D65	0,74	EVA	1,13	EVA
	TL84	0,74	EVA	1,09	EVA
	A	0,69	EVA	1,01	EVA
31	D65	0,57	EVY	0,27	CVY
	TL84	0,55	EVY	0,29	CVY
	A	0,52	EVY	0,28	CVY
48	D65	0,99	EVA	0,9	CRA
	TL84	0,83	EVA	0,77	CRA
	A	0,78	EVA	0,8	CRA

Tabela D3 - Valores de desvio de cor obtidos espectrofotometricamente para o corante F, para as concentrações, 50 g/L e 70 g/L, num local disponibilizado em produção, num período de 48 h

t/h	Iluminante	C50		C70	
		DE	Tendência	DE	Tendência
1	D65	0,23	CVA	0,19	CRY
	TL84	0,25	CVA	0,04	CRY
	A	0,22	CVA	0,38	CRY
5	D65	0,37	CVA	0,05	CRY
	TL84	0,41	CVA	0,01	CRY
	A	0,38	CVA	0,09	CRY
7	D65	0,8	CVA	0,05	CRY
	TL84	0,82	CVA	0,01	CRY
	A	0,8	CVA	0,11	CRY
24	D65	0,12	CVA	0,01	EVA
	TL84	0,14	CVA	0	EVA
	A	0,13	CVA	0,02	EVA

Anexo E - Tricromias Usadas para Tingimento

Nas tabelas E1, E2, E3, E4 e E5 estão presentes as receitas, com os respectivos corantes e concentrações utilizadas no estudo.

Tabela E1 - Tricromia utilizada para a produção da cor 1

Receita 1	
Corante	C/ (g/L)
B	8,5
D	14
E	35

Tabela E2 - Tricromia utilizada para a produção da cor 2

Receita 2	
Corante	C/ (g/L)
B	14
C	9
F	15

Tabela E3 - Tricromia utilizada para a produção da cor 3

Receita 3	
Corante	C/ (g/L)
B	5,8
C	26
D	4

Tabela E4 - Tricromia utilizada para a produção da cor 4


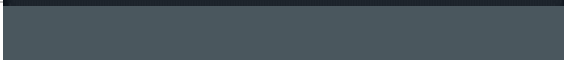
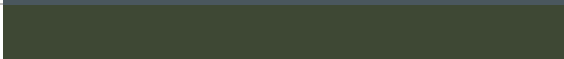
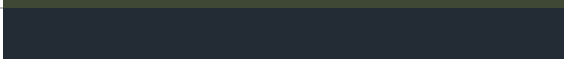
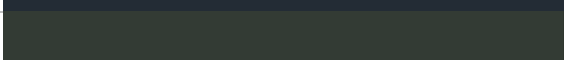
Receita 4	
Corante	C/ (g/L)
C	18
D	7
F	40

Tabela E5 - Quadricromia utilizada para a produção da cor 5

Receita 5	
Corante	C/ (g/L)
B	19
C	11
D	7
E	13

Na Tabela E6 estão apresentadas as tonalidades das receitas estudadas ao longo do projeto.

Tabela E6 - Tonalidades das cinco receitas estudadas

Receita	Tonalidade
1	
2	
3	
4	
5	

Anexo F - Variação das concentrações dos diferentes corantes para as receitas em estudo

Nas Figuras seguintes estão presentes as variações das concentrações dos corantes estudados nas diferentes receitas apresentadas.

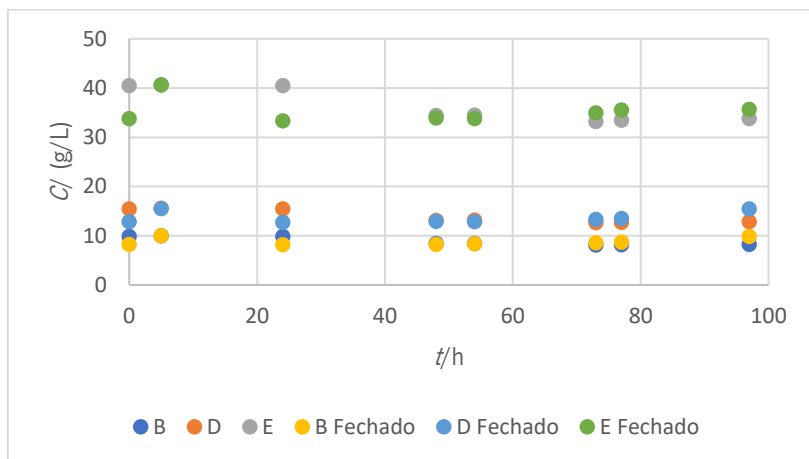


Figura F1 - Variação das concentrações dos corantes B, D e E, ao longo do tempo, nos dois recipientes estudados na receita n.º 1.

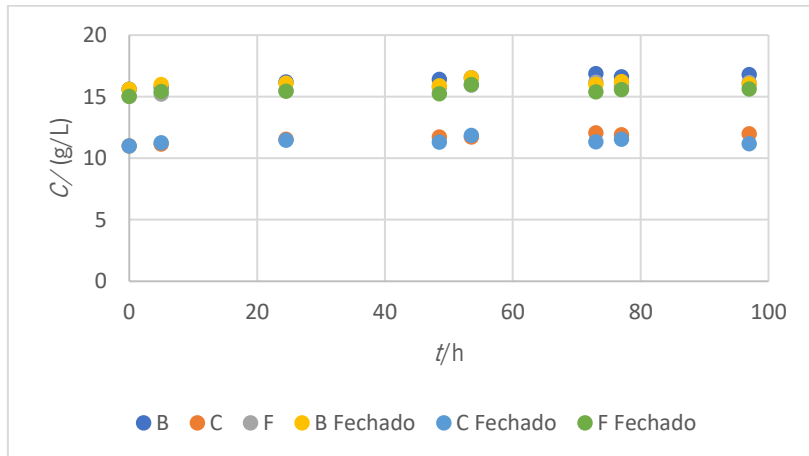


Figura F2 - Variação das concentrações dos corantes B, C e F, ao longo do tempo, nos dois recipientes estudados na receita n.º 2.

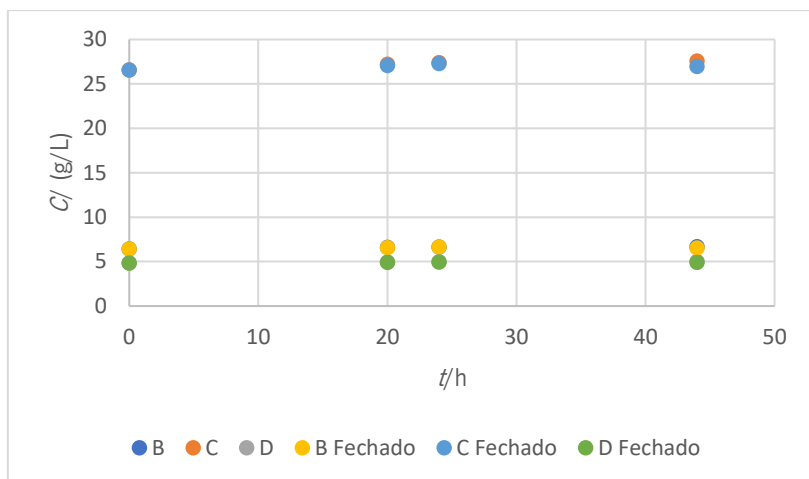


Figura F3 - Variação das concentrações dos corantes B, C e D, ao longo do tempo, nos dois recipientes estudados na receita n.º 3.

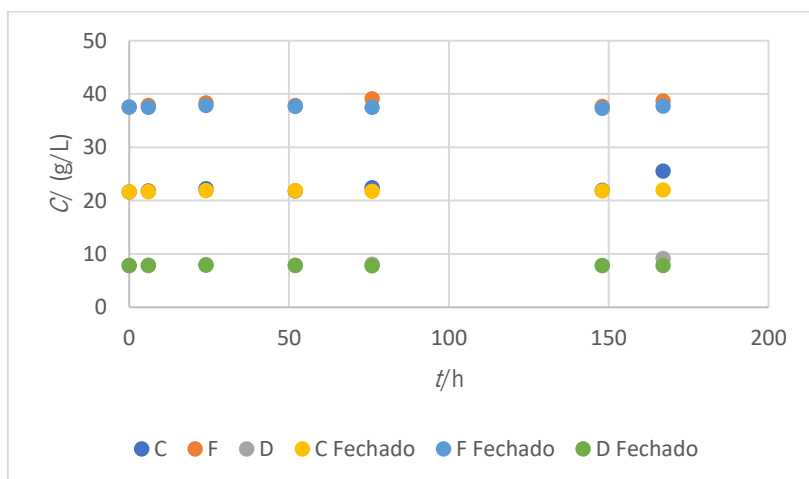


Figura F4 - Variação das concentrações dos corantes C, D e F, ao longo do tempo, nos dois recipientes estudados na receita n.º 4.

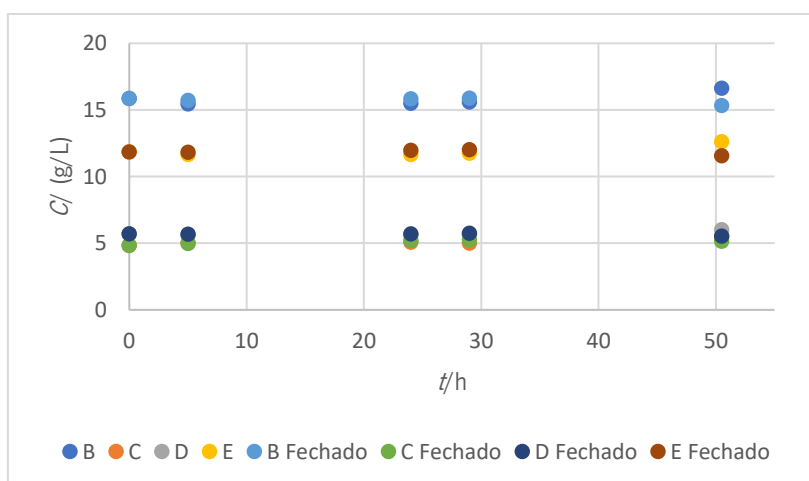


Figura F5 - Variação das concentrações dos corantes B, C, D e E, ao longo do tempo, nos dois recipientes estudados na receita n.º 5.

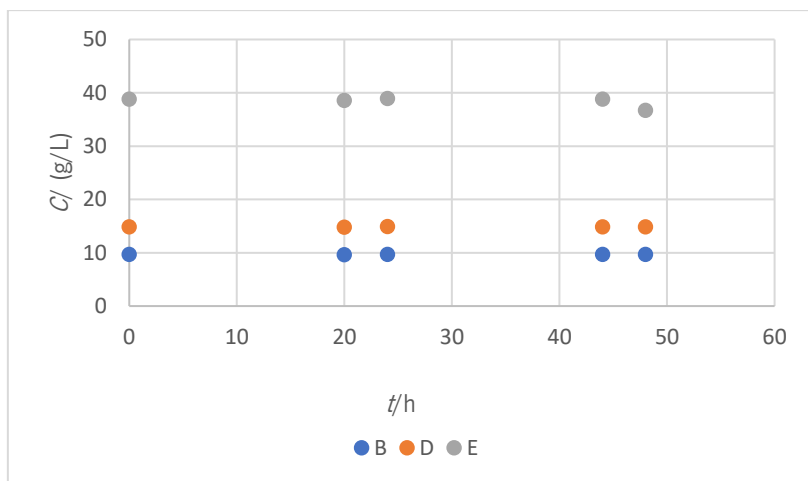


Figura F6 - Variação das concentrações dos corantes B, D e E, ao longo do tempo, nas condições impostas, na receita n.º 1.

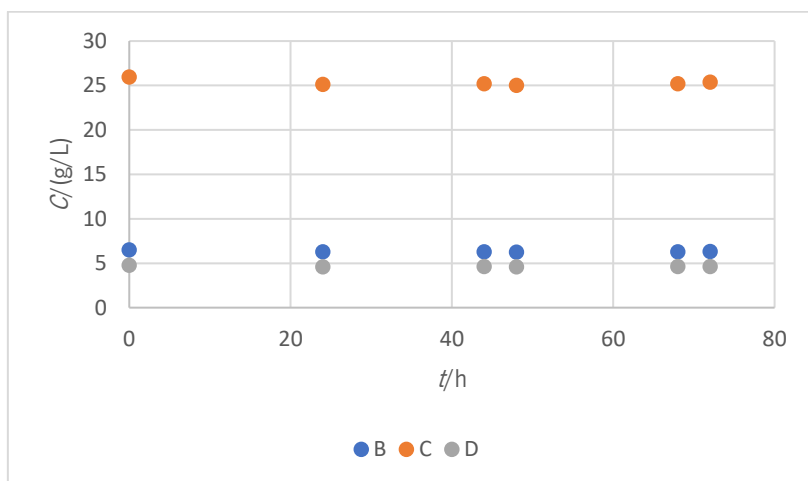


Figura F7 - Variação das concentrações dos corantes B, C e D, ao longo do tempo, nas condições impostas, na receita n.º 3.

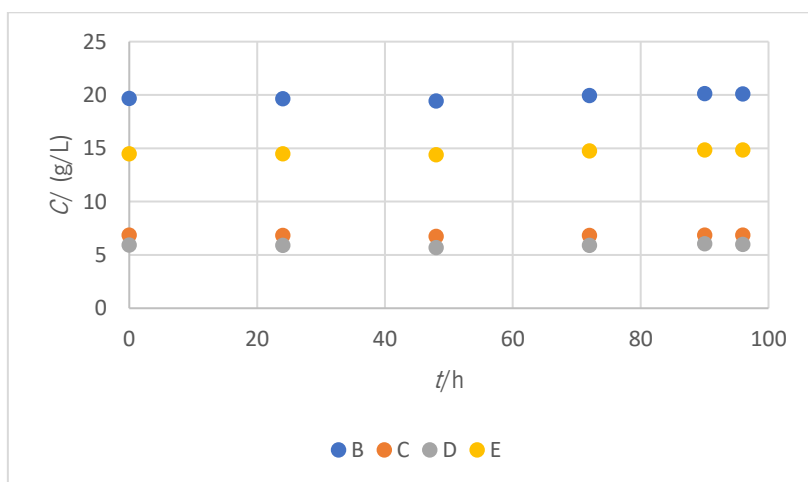


Figura F8 - Variação das concentrações dos corantes B, C, D e E, ao longo do tempo, nas condições impostas, na receita n.º 5.