



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Ana Sofia Jordão Mota Gonçalves

## **Estudo dos Produtos da Degradação de Corantes Reativos**

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia Biológica

Ramo Tecnologia Química e Alimentar

Trabalho efetuado sob a orientação da(s)

Professora Doutora Carla Silva

Engenheira Maria do Carmo Teixeira

Dezembro 2020



## **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 concebida aos utilizadores deste trabalho.



**Atribuição-NãoComercial-SemDerivações**

**CC BY-NC-ND**

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



## AGRADECIMENTOS

Uma vez terminada esta etapa tão crucial no meu desenvolvimento profissional, mas também pessoal, só tenho de agradecer a todas as pessoas que tornaram tudo isto possível. Foi uma etapa recheada de muitas alegrias, tristezas, desafios e muito crescimento, que me possibilitou um crescimento pessoal, que há 5 anos não imaginaria que fosse possível.

Agradeço à MGC, por me ter recebido de braços abertos e por me ter proporcionado um estágio repleto de novos conhecimentos.

À Professora Doutora Carla Silva, por ter aceite orientar este trabalho, por me ter apoiado, motivado e acompanhado tão bem ao longo destes meses de trabalho. Foi sem dúvida uma ajuda indispensável, que permitiu a realização deste trabalho.

À Engenheira Maria do Carmo, orientadora na empresa, agradeço todo a sua disponibilidade, apoio e conhecimentos transmitidos.

À Engenheira Cátia Costa e à Dra. Gabriela agradeço toda a ajuda, conselhos e motivação transmitidos.

A todos os funcionários do laboratório de tinturaria agradeço toda a ajuda, todo o apoio e todos os conhecimentos partilhados.

À minha colega Ana Gomes, por ter partilhado comigo todos os momentos de aflição e por me ter apoiado ao longo desta etapa.

À Engenheira Jennifer por me ter ajudado e me ter transmitido tantos conhecimentos, mesmo não sendo essa a sua função.

Um enorme obrigada à minha família por serem os melhores e por me terem ensinado que devemos sempre seguir os nossos sonhos e lutar por eles. À minha Ni agradeço por ter feito tanto por mim, e por ter ouvido a maioria dos meus dramas. À minha avó por me ter ensinado a lutar por uma vida independente e de sucesso, e para acreditar

sempre em mim. À Rita, à Carolina e à Maria João por estarem sempre perto de mim, nos melhores e nos piores momentos. Ao Jorge, à Emília, ao João Luís e ao Eduardo agradeço todo o apoio. Ao meu irmão agradeço todos os momentos que partilhamos ao longo da vida e por ser o meu porto seguro.

À minha mãe, a minha lutadora, por me ter ensinado que a vida é para ser vivida e que devo acreditar sempre no meu potencial. Por me ter proporcionado uma vida repleta de alegrias, conhecimento e com tudo aquilo que necessito para ser feliz. Ao meu pai, por me ter ensinado que consigo sempre superar-me e por me fazer acreditar que consigo sempre mais. Obrigada por tudo.

Ao Flávio, obrigada por me fazer acreditar sempre em mim e por me proporcionar tão bons momentos. Por todo o amor e companheirismo.

Por fim, um agradecimento geral a todas as pessoas que tornaram possível a realização deste curso e desta dissertação.

*“A maior glória não é ficar sempre de pé, mas levantar-se sempre que se cai”*

*Oliver Goldsmith*

## **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

As fibras de algodão podem ser tingidas com corantes reativos através de uma ligação covalente, em meio alcalino. No entanto, durante o tingimento pode ocorrer uma reação secundária, denominada de hidrólise, que consiste na ligação do corante à água, tornando-o indisponível para reagir com a fibra.

O presente trabalho teve como principal objetivo estudar a falta de uniformidade e reprodutibilidade no tingimento de fibras de algodão com corantes reativos em laboratório e em produção, verificada na MGC, provavelmente proveniente da ocorrência da hidrólise dos corantes. Para isso estudaram-se cinco corantes (Vermelho Remazol 3B, Preto Sumifix B (A) 150 %, Preto Reavil F2N, Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e Azul Brilhante Sumifix R. Esp.) e cinco misturas (quatro tricromias e uma composta por dois corantes). Inicialmente, estudou-se a influência do tempo de armazenamento do corante no banho de tingimento e da adição de alcali, a 25 e a 40 °C, na estabilidade e estrutura dos corantes. De forma a compreender se o tempo e a temperatura de armazenamento influenciavam a cor final do tecido, tingiram-se amostras de tecido com banhos expostos a diferentes temperaturas e tempos de armazenamento. A cor final dos tecidos foi avaliada através do sistema colorimétrico CMC. Dado que, em contexto industrial, o banho é constantemente renovado no *foulard*, foi estudada a influência da adição de diferentes proporções de banho fresco na cor final. Foi também estudada a influência da água e do alcali na estrutura dos corantes, recorrendo às técnicas de FTIR e RMN.

Os resultados obtidos revelaram que todos os corantes isolados são estáveis a 25 e 40 °C, antes da adição do alcali. Todas as misturas podem ser armazenadas sem alcali a 40 °C, à exceção das misturas 1 e 2. Após a adição de alcali, todos os corantes sofrem alteração do seu espectro na região do visível, que indicia uma possível instabilidade estrutural e não necessariamente a ocorrência de hidrólise. Os resultados do tingimento de amostras de algodão com as misturas na presença de alcali mostram diferenças de cor entre as amostras tingidas com o banho no momento da adição do alcali e as amostras tingidas ao fim de 14 min de passagem do banho no *foulard*. Os resultados obtidos pela técnica de FTIR mostram que os corantes se mantêm estáveis quando armazenados em solução aquosa por longos períodos de tempo. A ressonância magnética dos corantes e misturas permitiu aferir que a adição do alcali provoca uma alteração estrutural nos corantes, que se antevê proveniente da hidrólise ocorrida a pH alcalino. Os resultados obtidos neste estudo permitiram tirar conclusões importantes quanto ao tempo, e temperatura de armazenamento dos banhos de tingimento e prever o momento crucial em que ocorre o processo de hidrólise no tingimento com corantes reativos. Estas conclusões, permitirão à empresa, em conjunto com resultados adicionais a obter futuramente, definir medidas preventivas e alterar/ajustar os processos de tingimento do algodão com corantes reativos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Corantes reativos, Fibra de algodão, Tempo, Temperatura, Estrutura química e Hidrólise.



## ABSTRACT

Cellulosic fibres are dyed with reactive dyes through a covalent bond, in an alkaline medium. However, there is a secondary reaction that occurs between the water and the dye, called hydrolysis, making it unavailable to react with the fibre.

The main purpose of this work was to study the lack of uniformity of cellulose dyeing, verified in MGC, probably derived from hydrolysis. For this aim, five dyes (Remazol 3B Red, Sumifix Black B (A) 150 %, Reavil Black F2N, Yellow Gold Remazol RNL 150 % and Bright Blue Sumifix R. Esp.) and five mixtures (four composed with three dyes and one with two) were studied. Initially, the influence of the storage time in the dye bath, and the addition of alkali, at 25 and 40 °C, on the stability and structure of the dyes were studied. In order to understand whether the storage time and temperature influenced the final color of the fabric, fabric samples were dyed with baths stored at different temperatures and for distinct times. The final color of the fabrics was evaluated using the CMC colorimetric system. Due to the fact that, in an industrial context, the bath is constantly renewed in the foulard, the influence of the addition of different proportions of fresh bath were judge in the final color of the fabric samples. The influence of water and alkali on the structure of the dyes was also studied, using the techniques of FTIR and NMR.

The results obtained revealed that all isolated dyes are stable at 25 and 40 °C, before the addition of alkali. All mixtures can be stored, without alkali, at temperatures close to 40 °C, except for the mixtures 1 and 2. After the addition of alkali, all dyes undergo a change in their spectrum in the visible region, which indicates a possible structural instability, although it does not necessarily explains the occurrence of hydrolysis. Dyeing cotton samples with mixtures in the presence of alkali show color differences between samples dyed with the bath at the time of adding the alkali and samples dyed after 14 minutes of bathing in the foulard. The results obtained by the FTIR technique show that the dyes remain stable when stored in aqueous solution for long periods of time. The magnetic resonance of the dyes and mixtures made it possible to verify that the addition of the alkali causes a structural change in the dyes, which explains that the hydrolysis occurs at alkaline pH. The results obtained in this study allowed us to draw important conclusions regarding the time, temperature and storage of the dyeing baths and predict the crucial moment that the hydrolysis occurs meanwhile the dyeing process. These conclusions will allow the company, together with additional results to be obtained in the future, to define preventive measures and to alter/adjust the dyeing processes of cotton with reactive dyes.

**KEYWORDS:** Reactive dyes, Cotton fibre, Time, Temperature, Chemical structure and Hydrolysis.



## ÍNDICE

Direitos de Autor e Condições de Utilização do Trabalho por Terceiros .....	iii
AGRADECIMENTOS	v
Declaração de Integridade .....	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES .....	xvii
ÍNDICE DE TABELAS	xxi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xxiii
1. ENQUADRAMENTO GERAL .....	1
1.1. Apresentação da empresa .....	1
1.2. Problemática .....	1
1.3. Objetivos .....	2
1.4. Estrutura da Dissertação .....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1. Setor Têxtil .....	5
2.2. Fibras têxteis .....	6
2.2.1. Fibras de Algodão .....	6
2.3. Tingimento .....	7
2.3.1. Tingimento por esgotamento .....	8
2.3.2. Tingimento por impregnação .....	8
2.4. Corantes .....	9
2.4.1. Classificação de acordo com o grupo cromóforo.....	9
2.4.1.1. Corantes azo .....	9
2.4.1.2. Corantes de antraquinona.....	10
2.4.1.3. Corantes de di- e tri-arilmetano.....	10
2.4.2. Classificação de acordo com a afinidade às diferentes fibras têxteis.....	10
2.4.2.1. Corantes ácidos .....	10
2.4.2.2. Corantes diretos .....	11
2.4.2.3. Corantes sulfurosos.....	12
2.4.2.4. Corantes de cuba.....	12
2.4.2.5. Corantes azóicos insolúveis.....	12
2.4.2.6. Corantes dispersos .....	12
2.4.2.7. Corantes catiónicos .....	13
2.4.3. Corantes reativos .....	13

2.4.3.1.	Estrutura dos corantes reativos .....	14
2.4.3.2.	Estabilidade dos corantes reativos à temperatura, ao pH, à humidade e à luz 16	
2.4.3.3.	Reação química entre os corantes reativos e as fibras de algodão .....	17
2.4.3.4.	Processo de tingimento com corantes reativos - MGC.....	18
2.5.	Hidrólise de corantes reativos.....	20
2.6.	Colorimetria .....	22
2.6.1.	Sistemas de colorimetria.....	22
2.6.1.1.	Sistema CIE-XYZ .....	23
2.6.1.2.	Sistema CIE lab .....	23
2.6.1.3.	Sistema CMC.....	24
2.7.	Técnicas de Análise .....	25
2.7.1.	Espetroscopia na zona do visível.....	25
2.7.2.	Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	26
2.7.3.	Espetroscopia de infravermelho (NIR) .....	26
2.7.4.	Ressonância magnética nuclear de protão (RMN).....	27
3.	MATERIAIS E METODOLOGIAS.....	29
3.1.	Materiais .....	29
3.1.1.	Corantes Utilizados.....	29
3.1.2.	Produtos Auxiliares .....	30
3.2.	Metodologias .....	31
3.2.1.	Efeito da temperatura de armazenamento na estrutura dos corantes (em pó ou solução) 31	
3.2.2.	Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos - temperatura ambiente.....	32
3.2.3.	Efeito do tempo de contacto com alcali na viabilidade dos corantes reativos - temperatura ambiente, contexto industrial .....	32
3.2.4.	Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos - 40 °C .....	33
3.2.5.	Efeito da temperatura no corante armazenado - contexto industrial.....	33
3.2.6.	Efeito da água e do alcali do banho na estrutura dos corantes reativos – avaliação por FTIR 34	
3.2.7.	Efeito do alcali e da água na hidrólise dos corantes reativos - temperatura ambiente e 40°C .....	34
3.2.8.	Efeito do armazenamento dos corantes antes da adição do alcali no processo de tingimento.....	35
3.2.8.1.	Tempo de espera antes da adição de alcali – 0 horas.....	35
3.2.8.2.	Tempo de espera antes da adição de alcali – 1 hora .....	35

3.2.8.3.	Tempo de espera antes adição alcali – 24 horas.....	36
3.2.9.	Efeito da proporção de banho fresco – contexto industrial .....	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
4.1.	Efeito da temperatura de armazenamento na estrutura dos corantes (em pó ou solução) .....	37
4.2.	Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos - temperatura ambiente.....	41
4.3.	Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos, temperatura ambiente, em NIR .....	44
4.4.	Efeito do tempo de contacto com alcali na viabilidade dos corantes reativos - temperatura ambiente, contexto industrial .....	46
4.5.	Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos - 40 °C	48
4.6.	Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos, a 40 °C, em NIR.....	51
4.7.	Efeito da temperatura no corante armazenado – contexto industrial .....	53
4.8.	Efeito da água e do alcali do banho na estrutura dos corantes reativos – avaliação por FTIR	55
4.9.	Efeito do alcali e da água na hidrólise dos corantes reativos .....	61
4.9.1.	Análise dos espetros de <sup>1</sup> H RMN dos corantes isolados .....	61
4.9.2.	Análise dos espetros de <sup>1</sup> H RMN das misturas.....	62
4.9.3.	Efeito do alcali nos corantes isolados e misturas.....	63
4.10.	Efeito do armazenamento dos corantes antes da adição do alcali no processo de tingimento.....	66
4.11.	Efeito da proporção de banho fresco.....	68
	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75
	ANEXOS	77
	Anexo 1 – Estudo dos corantes em solução com água do processo.....	77
	Anexo 2 – Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos – temperatura ambiente .....	81
	Anexo 3 – Efeito do tempo de contacto com alcali na viabilidade dos corantes reativos – temperatura ambiente.....	83
	Anexo 4 – Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na viabilidade dos corantes reativos – 40 °C .....	87
	Anexo 5 – Efeito da temperatura no corante armazenado .....	89
	Anexo 6 – Efeito da proporção de banho fresco.....	93



## ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Esquema representativo da estrutura de uma fibra de algodão (Adaptado de Silva et al., 2018).....	7
<b>Figura 2</b> – Etapas gerais do processo de tingimento. ....	8
<b>Figura 3</b> – Estrutura química de um corante ácido (R. G. A. de Sousa, 2010). ....	11
<b>Figura 4</b> – Estrutura química de um corante direto (R. G. A. de Sousa, 2010). ....	11
<b>Figura 5</b> - Reação de substituição entre o corante reativo e a fibra de celulose (algodão) (Broadbent, 2001). ....	17
<b>Figura 6</b> - Reação de adição entre o corante reativo e a fibra de celulose (algodão) (Broadbent, 2001). ....	17
<b>Figura 7</b> - Processo de tingimento com corantes reativos (Adaptado de Ferreira & Costa, 2018). ....	18
<b>Figura 8</b> - Processo de mistura da receita de corante com o alcali no balseiro do foulard (Beninger, 2019).....	19
<b>Figura 9</b> - Processo de tingimento com corantes reativos, realizado pela MGC – Acabamentos têxteis.....	20
<b>Figura 10</b> - Reação de hidrólise do corante reativo com a água (Adaptado de Broadbent, 2001). ....	20
<b>Figura 11</b> - Reatividade dos principais grupos reativos (Adaptado de Beltrame, 2006). ....	21
<b>Figura 12</b> - Diagrama CIE-XYZ (Salem, 2010).....	23
<b>Figura 13</b> - Representação da aceitabilidade do sistema CMC (Adaptado de MINOLTA SENSING AMERICAS, INC., 2020).....	25
<b>Figura 14</b> - Espetros de FTIR para o Vermelho Remazol 3B, nas diferentes condições de armazenamento. ....	37
<b>Figura 15</b> - Espetros de FTIR para o Preto Sumifix B (A) 150 %, nas diferentes condições de armazenamento. ....	38
<b>Figura 16</b> - Espetros de FTIR para o Preto Reavil F2N, nas diferentes condições de armazenamento. ....	38
<b>Figura 17</b> - Espetros de FTIR para o Azul Brilhante Sumifix R. Esp., nas diferentes condições de armazenamento. ....	39
<b>Figura 18</b> - Espetros de FTIR para o Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %, nas diferentes condições de armazenamento. ....	39
<b>Figura 19</b> - Espetros da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, nas diferentes condições de armazenamento. ....	40
<b>Figura 20</b> - Espectro da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, sem alcali, na zona do visível, a 25 °C. ....	42
<b>Figura 21</b> - Espectro da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, com alcali, na zona do visível, a 25 °C. ....	43
<b>Figura 22</b> - Espectro do (a) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %, (b) Vermelho Remazol 3B, (c) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (d) Preto Sumifix B (A) 150 % e (e) Preto Reavil F2N, com alcali, na zona do infravermelho, a 25 °C. ....	44
<b>Figura 23</b> - Espectro do (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, com alcali, na zona do infravermelho, a 25 °C. ....	45
<b>Figura 24</b> - Espectro da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, sem alcali, na zona do visível, a 40 °C, em comparação com o espectro a 25 °C. ....	49

<b>Figura 25</b> - Espectro da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, com alcali, na zona do visível, a 40 °C, em comparação com o espectro a 25 °C.....	50
<b>Figura 26</b> - Espectro do (a) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %, (b) Vermelho Remazol 3B, (c) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (d) Preto Sumifix B (A) 150 % e (e) Preto Reavil F2N, com alcali, na zona do infravermelho, a 40 °C. ....	51
<b>Figura 27</b> - Espectro da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, com alcali, na zona do infravermelho, a 40 °C.....	52
<b>Figura 28</b> - Espectros de FTIR do Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % (pó), Amarelo em água (liofilizado) e Amarelo em água + alcali (liofilizado). ....	55
<b>Figura 29</b> - Espectros de FTIR do Azul Brilhante Sumifix R. Esp. (pó), Azul em água (liofilizado) e Azul em água + alcali (liofilizado). ....	56
<b>Figura 30</b> - Espectros de FTIR do Preto Reavil F2N (pó), Preto em água (liofilizado) e Preto em água + alcali (liofilizado). ....	56
<b>Figura 31</b> - Espectros de FTIR do Preto Sumifix B (A) 150 % (pó), Preto em água (liofilizado) e Preto em água + alcali (liofilizado). ....	57
<b>Figura 32</b> - Espectros de FTIR do Vermelho Remazol 3B (pó), Vermelho em água (liofilizado) e Vermelho em água + alcali (liofilizado). ....	57
<b>Figura 33</b> - Espectros de FTIR da mistura 1 (pó), mistura 1 em água (liofilizado) e mistura 1 em água + alcali (liofilizado). ....	58
<b>Figura 34</b> - Espectros de FTIR da mistura 2 (pó), mistura 2 em água (liofilizado) e mistura 2 em água + alcali (liofilizado). ....	59
<b>Figura 35</b> - Espectros de FTIR da mistura 3 (pó), mistura 3 em água (liofilizado) e mistura 3 em água + alcali (liofilizado). ....	59
<b>Figura 36</b> - Espectros de FTIR da mistura 4 (pó), mistura 4 em água (liofilizado) e mistura 4 em água + alcali (liofilizado). ....	60
<b>Figura 37</b> - Espectros de FTIR da mistura 5 (pó), mistura 5 em água (liofilizado) e mistura 5 em água + alcali (liofilizado). ....	60
<b>Figura 38</b> - Espectros de <sup>1</sup> H RMN dos corantes testados em DMSO-d <sub>6</sub> . Zona aromática (▲) e zona alifática (■) onde se localiza o segmento CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> adjacente ao grupo reativo. ....	61
<b>Figura 39</b> - Espectros de <sup>1</sup> H RMN das misturas em DMSO-d <sub>6</sub> . Zona aromática (▲) e zona alifática (■) onde se localiza o segmento CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> adjacente ao grupo reativo.....	63
<b>Figura 40</b> - Espectros dos corantes isolados antes e após adição de alcali (0h) à temperatura ambiente: A) Corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % sem e com alcali; B) Corante Azul Brilhante Sumifix R. Esp. sem e com alcali; C) Corante Preto Reavil F2N sem e com alcali; D) Corante Preto Sumifix B (A) 150 % sem e com alcali. ....	64
<b>Figura 41</b> - Espectros das misturas antes e após adição do alcali (0h) à temperatura ambiente: A) Mistura 1 sem e com alcali; B) Mistura 2 sem e com alcali; C) Mistura 3 sem e com alcali; D) Mistura 4 sem e com alcali; E) Mistura 5 sem e com alcali.....	65
<b>Figura 42</b> - Espectros de todas as etapas do processo de tingimento, para (a) 0 h, (b) 1 h e (c) 24 h de espera (Controlo é a solução de corante à qual não foi adicionado alcali). ....	66
<b>Figura 43</b> - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, sem alcali em solução com água do processo, na zona do visível, a 25 °C.....	77
<b>Figura 44</b> - Espectro do (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, sem alcali em solução com água do processo, na zona do visível, a 25 °C.....	78
<b>Figura 45</b> - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, com alcali em solução com água do processo, na zona do visível, a 25 °C.....	79

**Figura 46** - Espectro do (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, com alcali em solução com água do processo, na zona do visível, a 25 °C..... 80

**Figura 47** - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, sem alcali, na zona do visível, a 25 °C..... 81

**Figura 48** - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, com alcali, na zona do visível, a 25 °C..... 82

**Figura 49** - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, sem alcali, na zona do visível, a 40 °C..... 87

**Figura 50** - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, com alcali, na zona do visível, a 40 °C..... 88



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Grupos reativos presentes nos diferentes tipos de corantes. a) Diclorotriazina; b) monoclorotriazina; c) monofluortriazina; d) dicloroquinoxalina; e) difluorcloropirimidina; f) tricloropirimidina; g) vinilsulfónico .....	14
<b>Tabela 2</b> - Corantes utilizados no presente estudo e estrutura química do corante 1 a 5.....	29
<b>Tabela 3</b> - Composição das misturas estudadas .....	30
<b>Tabela 4</b> - Diferentes tipos de alcali utilizados pela MGC.....	31
<b>Tabela 5</b> - Valores de $\Delta E$ das misturas 1, 2, 3, 4 e 5 de acordo com o tempo de contacto com alcali .....	46
<b>Tabela 6</b> - Valores de $\Delta E$ das misturas 1, 2, 3, 4 e 5, de acordo com o tempo de armazenamento e a respetiva temperatura.....	53
<b>Tabela 7</b> - Valores de pH da solução de corante ao longo de todo o processo de tingimento ..	67
<b>Tabela 8</b> - Valores de $\Delta E$ das misturas 1, 2, 3, 4 e 5, de acordo com a fração de banho fresco no banho de tingimento.....	68
<b>Tabela 9</b> - Valores da luminosidade, saturação e tonalidade das misturas 1, 2, 3, 4 e 5 de acordo com o tempo de contacto com alcali .....	83
<b>Tabela 10</b> - Sistema CMC das misturas 6, 7 e 8 de acordo com o tempo de contacto com alcali .....	85
<b>Tabela 11</b> - Valores da luminosidade, saturação e tonalidade das misturas 1, 2, e 3 de acordo com o tempo de armazenamento e a respetiva temperatura.....	89
<b>Tabela 12</b> - Valores da luminosidade, saturação e tonalidade das misturas 4 e 5 de acordo com o tempo de armazenamento e a respetiva temperatura .....	90
<b>Tabela 13</b> - Sistema CMC das misturas 6, 7 e 8 de acordo com o tempo de armazenamento e a respetiva temperatura .....	91
<b>Tabela 14</b> - Valores da luminosidade, saturação e tonalidade das misturas 1, 2, e 3 de acordo com a fração de banho fresco no banho de tingimento.....	93
<b>Tabela 15</b> - Valores da luminosidade, saturação e tonalidade das misturas 4 e 5 de acordo com a fração de banho fresco no banho de tingimento.....	94
<b>Tabela 16</b> - Sistema CMC das misturas 6, 7 e 8 de acordo com a fração de banho fresco no banho de tingimento.....	95



**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<b><math>\Delta E</math></b>	Diferença total de cor
<b>C=O</b>	Grupo carbonilo
<b>CIE</b>	Commission Internationale d'Eclairage / Comissão Internacional de Iluminação
<b>CMC</b>	Color Matching Committee / Comissão de Combinação de Cores
<b>CNH</b>	Cianeto de Hidrogénio
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>EN</b>	Norma Europeia
<b>FTIR</b>	Espetroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
<b>ISO</b>	<i>International Organization for Standardization</i> / Organização Internacional de Normalização
<b>MGC – AT</b>	Manuel Gonçalves & Carrington - Acabamentos Têxteis;
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonato de Sódio;
<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	Silicato de Sódio
<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	Bicarbonato de Sódio;
<b>NaOH</b>	Hidróxido de Sódio.
<b>NH<sub>2</sub></b>	Amina
<b>NIR</b>	Espetroscopia de Infravermelho
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>NP</b>	Norma Portuguesa
<b>pH</b>	Potencial de Hidrogénio
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Protão
<b>T</b>	Temperatura
<b>TMG</b>	Têxteis Manuel Gonçalves
<b>UE</b>	União Europeia



## **1. ENQUADRAMENTO GERAL**

### **1.1. Apresentação da empresa**

Em 1937, o Comendador Manuel Gonçalves, fundou em Famalicão, a TMG, denominada Fábrica de Fiação e Tecidos de Manuel Gonçalves. Com o decorrer dos anos, a empresa expandiu-se substancialmente, passando a Sociedade Anónima em 1965, sendo, nos dias de hoje, uma união de várias empresas designadas por Grupo TMG. Inicialmente, a TMG abrangia apenas o setor têxtil, tendo-se expandido para outros mercados ao longo dos anos, tais como a indústria automóvel, a produção de energia, entre outros.

A empresa TMG – Acabamentos Têxteis, foi fundada em 1960, sendo apontada como uma das fábricas de tingimento e acabamento mais modernas da Europa (“TMG - Driving prosperity,” 2019). Inicialmente, o seu foco de trabalho era o tingimento de tecidos e malhas e a modificação das características dos diferentes artigos de vestuário e de decoração de marcas de moda de renome internacional. Uma vez que os resultados alcançados ao longo dos anos, foram excecionais, em setembro de 2017, foi criada a MGC-AT, que resultou de uma parceria da TMG com a empresa inglesa Pincroft, cujo âmbito de trabalho se focava na produção de fatos de trabalho.

A MGC-AT obteve certificação pela NP EN ISO 9001:2008 e NP ENO ISO 14001:2012, sendo uma prestadora de serviços, na área da preparação, tingimento e acabamentos têxteis. Destaca-se, ainda, por possuir uma Estação de Tratamento de Águas Residuais.

O seu fundador focou-se, sempre, em relacionar a tecnologia e a qualidade, procurando atingir um desenvolvimento sustentável, com recurso a maquinaria tecnologicamente avançada e à formação dos seus colaboradores. Desta forma, a empresa prima pela otimização dos processos e dos recursos, permitindo um incremento na qualidade dos produtos, que se realçam no mercado em termos de competitividade.

### **1.2. Problemática**

A MGC tem como uma das principais atividades o tingimento de fibras de algodão, com recurso a corantes reativos. Contudo, ao longo dos anos, tem-se deparado com a falta

de reprodutibilidade entre os ensaios realizados em laboratório e os tingimentos realizados a nível industrial. Esta falta de uniformidade traduz-se em tingimentos defeituosos que põe em causa a entrega de um produto acabado conforme. Ainda, a falta de uniformidade nos tingimentos.

Anteriormente foram realizados estudos com vista encontrar a possível ocorrência de hidrólise, uma reação secundária que advém do contacto do corante reativo com a água, quando colocados em conjunto com o alcali, nos banhos de tingimento. A hidrólise é vista como uma das principais causas destes problemas e como tal, será crucial aferir a sua existência e conseqüentemente a sua influência na qualidade dos tingimentos.

Assim sendo, era pertinente que se realizasse um estudo que permitisse detetar a origem destes problemas e de alguma forma tentar solucioná-los. Este estudo irá ter como principal foco descobrir se é a hidrólise a causadora destes problemas, mas também tentar definir quais as condições ótimas do tingimento de fibras de algodão.

### **1.3. Objetivos**

A empresa MGC, onde foi desenvolvida a presente dissertação, tem-se confrontado, nos últimos anos, com alguns problemas de falta de reprodutibilidade entre os ensaios de tingimento feitos em laboratório e a produção, com a ocorrência de tingimentos defeituosos. As diferenças de cor obtidas entre as amostras de laboratório e o material da produção fazem com que sejam despendidos recursos monetários e de pessoal para corrigir a cor final dos tecidos. Até à data foram já realizados alguns estudos (Antunes, 2019) no sentido de identificar a origem dessas diferenças, não tendo sido, no entanto, possível, estabelecer ao nível laboratorial, uma relação entre a falta de uniformidade e a hidrólise dos corantes reativos usados no tingimento. O presente trabalho visa avaliar se essa relação existe ao nível da produção e quais os fatores responsáveis pela falta de uniformidade do tingimento e de reprodutibilidade entre os ensaios no laboratório e a produção. Para isso, será avaliada a manutenção da integridade das soluções de corante desde o seu armazenamento até à fase final do tingimento, de forma a descartar a influência de parâmetros, como temperatura, armazenamento, tempo e pH. A avaliação

será baseada, numa primeira fase, na identificação dos fatores que provocam alterações nos corantes e, por fim, na identificação das diferenças estruturais dos corantes, de forma a quantificar os produtos da hidrólise, caso esta tenha ocorrido em alguma das fases do processo. Essa identificação será efetuada através dos métodos de espectrofotometria na zona do visível, espectroscopia de infra-vermelhos com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) e Ressonância magnética nuclear de prótons (RMN). Após a identificação das condições que levam à degradação dos corantes, possivelmente por hidrólise, dos fatores que levam às diferenças de cor entre as amostras de laboratório e as da produção e a falta de uniformidade no tingimento, pretende-se identificar metodologias de prevenção a aplicar em contexto de produção.

#### **1.4. Estrutura da Dissertação**

A dissertação será dividida em 5 capítulos:

**Capítulo 1:** Enquadramento geral, que engloba a apresentação da empresa, do setor onde esta se insere, a motivação e os objetivos da dissertação;

**Capítulo 2:** Conceitos teóricos sobre processos de tingimento, corantes e avaliação da cor;

**Capítulo 3:** Materiais e Métodos;

**Capítulo 4:** Apresentação e discussão dos resultados obtidos;

**Capítulo 5:** Conclusões.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Setor Têxtil

A manufatura de tecidos remonta aos 3000 anos AC estando a origem da produção têxtil industrial intrinsecamente ligada à Revolução Industrial que teve início em Inglaterra, no final do século XVIII, difundindo-se depois por toda a Europa. Com a revolução industrial e a passagem da manufatura à indústria mecânica verificou-se o aparecimento, em Portugal, de novos produtos para exportação, nomeadamente tecidos de algodão, e uma considerável redução dos custos de fabrico. Contudo, foi desde a segunda metade do século XIX que se deu a implantação de inúmeras unidades fabris de fiação, tecelagem, tinturaria, acabamentos, malhas, têxteis-lar, têxteis técnicos, cordoarias e confeções. Os anos 70 e 80, do século XX, destacaram-se por um enorme crescimento deste setor em território nacional, motivado pela existência de mão-de-obra de baixo custo e pela proximidade aos antigos locais de produção, localizados na Europa, onde o custo de mão-de-obra era bem mais elevado.

Em 2001 registou-se um máximo no volume de faturação de mais de 8 mil milhões de euros, seguindo-se, nos subsequentes anos, uma fase de decréscimo, tanto a nível do volume de negócios como no número de empregos, que se deveu à adesão de Portugal ao Euro, ao alargamento da União Europeia (UE) a Leste e à crise económica e financeira internacional.

A partir de 2010, evidenciou-se uma enorme recuperação deste setor, promovida pelo investimento no *know-how* industrial, na inovação tecnológica, no design, na qualidade, na rapidez e flexibilidade, na fiabilidade, nos recursos humanos especializados e nos serviços de elevado valor acrescentado, o que possibilitou um crescimento sustentável desta atividade industrial.

Atualmente, a indústria nacional prima por princípios de sustentabilidade social e ambiental (Direção Geral das Atividades Económicas, 2018). Empregando, hoje em dia, cerca de 152 mil trabalhadores diretos, sendo maioritariamente constituída por pequenas e médias empresas familiares, onde se destaca um elevado nível de conhecimento e envolvimento. No que concerne aos produtos abrangidos por este

setor, destacam-se as matérias têxteis, vestuário, têxteis-lar e outros artigos têxteis confeccionados (Cardoso, 2014).

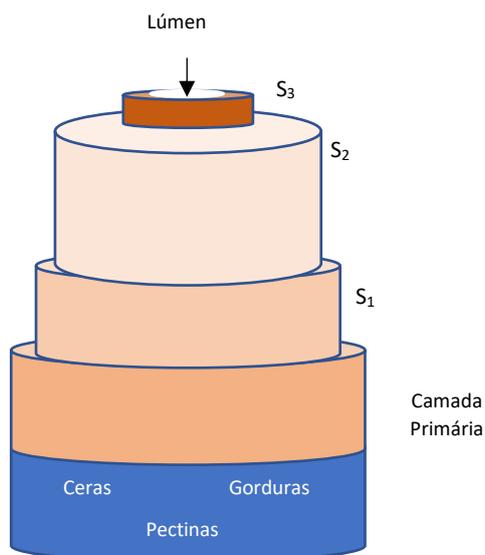
Esta indústria inicialmente tradicional de intensa manufatura é hoje em dia uma indústria moderna onde foram incorporados diferentes mecanismos de avançada tecnologia e representa, por isso, um dos setores mais importantes para a economia nacional.

## **2.2. Fibras têxteis**

Até ao início do século passado todo o tipo de vestuário e têxteis-lar eram fabricados a partir de fibras naturais, tais como o algodão, a lã, a seda, o linho, entre outros. Surgiu, posteriormente, a possibilidade do fabrico de fibras químicas artificiais ou sintéticas, com recurso a processos químicos. As fibras artificiais são fabricadas a partir de um polímero natural, como a celulose, o látex, entre outros, e as fibras sintéticas são fabricadas a partir de produtos petrolíferos e resultam da solidificação de um polímero em fio (Carvalho, 2004).

### **2.2.1. Fibras de Algodão**

As fibras de algodão são fibras celulósicas, contendo na sua composição celulose  $[(C_6H_{10}O_5)_n]$  que corresponde a cerca de 88 a 96 % do peso total da fibra, correspondendo o restante peso a pectinas, gorduras, cinzas, proteínas, açúcares e outros (Silva, 2018). Estas fibras apresentam elevada resistência à lavagem e ao uso e elevada absorção de humidade (Soutinho, 2006). A estrutura da fibra de algodão divide-se em três camadas diferentes, a camada exterior  $S_1$ , que envolve a  $S_2$ , constituída essencialmente por celulose, e uma camada interna, externa ao lúmen, que está presente apenas nas fibras de algodão mais maduras ( $S_3$ ) (Figura 1).



**Figura 1** - Esquema representativo da estrutura de uma fibra de algodão (Adaptado de Silva *et al.*, 2018).

As fibrilas de celulose encontram-se maioritariamente concentradas na parede secundária da fibra de algodão e uma vez que são facilmente degradadas por oxigelulases na presença de oxigénio, é aconselhável operar num meio com carência em oxigénio de modo a evitar esta degradação (Silva, 2018). A composição química da fibra é crucial para o entendimento do processo de enobrecimento têxtil a utilizar (M. Sousa, 2016).

### 2.3. Tingimento

O processo de tingimento tem como objetivo a atribuição de uma cor uniforme ao tecido, com um elevado grau de resistência, que varia essencialmente com a estrutura molecular dos componentes envolvidos no processo, fibra e corante (R. G. A. de Sousa, 2010). Este processo depende do tipo e qualidade do material a tingir, podendo ser realizado por esgotamento descontínuo ou por impregnação, em contínuo ou semi-contínuo (Gonçalves, 2017). O processo de tingimento tem início com a elaboração de um banho que contém, para além da água e do corante, outros produtos auxiliares. O artigo têxtil é, depois, imerso no banho onde adquire cor (etapa de impregnação). O processo de tingimento envolve 3 etapas principais: montagem, difusão e fixação, representadas na Figura 2 (M. Sousa, 2016).



**Figura 2** – Etapas gerais do processo de tingimento.

### 2.3.1. Tingimento por esgotamento

Neste método de tingimento, o corante encontra-se total ou parcialmente dissolvido no banho, sendo que o contacto deste com a fibra é alcançado pelo movimento do banho ou do próprio tecido a ser tingido. O tingimento ocorre sob o efeito de um gradiente de temperaturas, iniciando-se à temperatura ambiente e terminando a uma temperatura mais alta, dependente do tipo de corante utilizado (Gonçalves, 2017).

### 2.3.2. Tingimento por impregnação

No tingimento por impregnação em contínuo, a fixação do corante à fibra ocorre ainda no banho de tingimento, evitando-se assim uma etapa subsequente de maturação para proceder à fixação do corante. No processo semi-contínuo, a fixação do corante é realizada posteriormente ao tingimento numa etapa chamada de maturação. Assim, após a impregnação do corante no tecido procede-se a uma etapa de pré-secagem com posterior fixação do corante (Gonçalves, 2017).

## **2.4. Corantes**

Os corantes naturais têm vindo a ser utilizados desde os tempos pré-históricos para tingir os mais diversos tipos de materiais. Estes corantes apresentam um menor impacto ambiental, devido ao menor teor em produtos tóxicos na sua composição (Silva, 2018). No entanto, uma vez que são produzidos à base de produtos naturais, a sua obtenção em larga escala é mais complexa, nem sempre sendo possível obter quantidades suficientes para satisfazer a procura existente. Como tal, a sua utilização destina-se essencialmente a produtos alimentares (Gomes, 2000). Em 1856, Perkin desenvolveu o primeiro corante sintético, a mauveína, um composto orgânico que conferia cor de forma duradoura (Vilela, 2018).

As características associadas a qualquer corante são a cor, o nível de afinidade do corante à fibra têxtil e a resistência aos diferentes agentes exteriores que a fibra irá ser sujeita após o tingimento, tais como a luz, bases e peróxidos (Gomes, 2000). A forma de fixação de cada corante depende, essencialmente, dos grupos funcionais, da estrutura dos corantes e das propriedades químicas e físicas das fibras dos tecidos e malhas (R. G. A. de Sousa, 2010).

Os corantes podem classificar-se quanto ao grupo cromóforo sendo os mais importantes os azo, de antraquinona e de di- e tri-arilmetano, e de acordo com a afinidade às diferentes fibras: ácidos, diretos, catiónicos, dispersos, sulfurosos, de cuba ou azóicos insolúveis. Os corantes que reagem com a fibra são denominados de corantes reativos (Gomes, 2000).

### **2.4.1. Classificação de acordo com o grupo cromóforo**

#### **2.4.1.1. Corantes azo**

Os corantes azo classificam-se em monoazo, diazo, triazo ou poliazo, de acordo com o número de grupos azo presentes na molécula de corante. Possuem um anel benzeno no local aceitador de eletrões, podendo este ser substituído por anéis heterocíclicos de forma a alcançar cores mais brilhantes. A gama de cores que os corantes azo abrangem é bastante vasta (Gomes, 2000).

#### **2.4.1.2. Corantes de antraquinona**

O cromóforo, isto é, o grupo de uma molécula que confere a cor, é formado por grupos carbonilo associados a dois anéis de benzeno. Estes corantes diferem dos corantes azo por conterem apenas grupos doadores, devido à existência de dois grupos carbonilo nas posições onde grupos aceptadores de elétrons poderiam atuar. As cores que os corantes de antraquinona conferem às fibras têxteis são menos intensas que as cores conferidas pelos corantes azo. No entanto, salienta-se a sua resistência à luz e a agentes exteriores (Gomes, 2000).

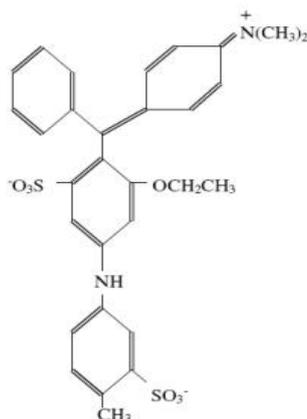
#### **2.4.1.3. Corantes de di- e tri-arilmetano**

Os corantes de di- e tri-arilmetano possuem um átomo de carbono na parte central, ligado a três anéis aromáticos, e apresentam reduzida resistência à luz (Gomes, 2000).

### **2.4.2. Classificação de acordo com a afinidade às diferentes fibras têxteis**

#### **2.4.2.1. Corantes ácidos**

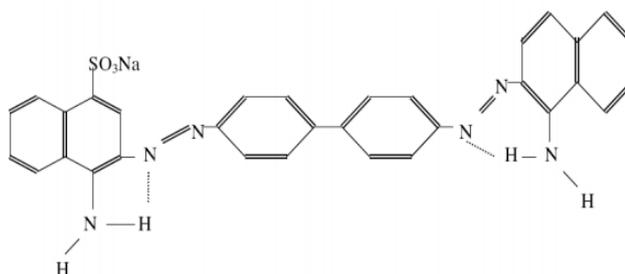
Os corantes ácidos tingem as fibras a pH ácido e apresentam grupos ácidos na sua composição que aumentam a solubilidade dos aniões em água. Este tipo de corante é mais eficiente quando aplicado em fibras proteicas, como a lã e a seda, e em fibras de poliamida (Gomes, 2000; Sousa, 2010). O tingimento é alcançado pela troca dos iões livres do corante neutralizado e da fibra (R. G. A. de Sousa, 2010). A estrutura de um corante ácido encontra-se representada na Figura 3.



**Figura 3** – Estrutura química de um corante ácido (R. G. A. de Sousa, 2010).

#### 2.4.2.2. Corantes diretos

Este tipo de corantes é usado para tingir fibras celulósicas, como o algodão e a viscose, através de interações de *Van der Waals* e pontes de hidrogénio, e apresenta na sua constituição mais do que um grupo azo e grupos sulfónicos. Os grupos presentes na constituição destes corantes solubilizam-nos mas, não acentuam a sua afinidade, uma vez que as fibras celulósicas não possuem grupos catiónicos (Gomes, 2000). As ligações de hidrogénio estabelecem-se entre os grupos hidroxilo da fibra de celulose e os grupos azo do corante. Já as interações de *Van der Waals* formam-se entre os anéis aromáticos que fazem parte da constituição do corante e as moléculas cíclicas de glicose (Gomes, 2000). Na Figura 4 encontra-se representada a estrutura de um corante direto.



**Figura 4** – Estrutura química de um corante direto (R. G. A. de Sousa, 2010).

#### **2.4.2.3. Corantes sulfurosos**

Os corantes sulfurosos compreendem um conjunto de macromoléculas contendo pontes de polissulfuretos, e necessitam de uma redução prévia, de forma a tornarem-se solúveis. Estes corantes são normalmente utilizados para tingir, unicamente, fibras celulósicas de cor preta e derivam do ácido tiosulfónico (R. G. A. de Sousa, 2010). Estes corantes são submetidos a uma etapa de oxidação de forma a fixarem-se nas fibras têxteis (Gomes, 2000).

#### **2.4.2.4. Corantes de cuba**

Quando se recorre a corantes de cuba é necessário recorrer a uma redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, uma vez que estes são insolúveis em água. Estes são maioritariamente utilizados para tingir fibras celulósicas, como o algodão (Gomes, 2000; R. G. A. de Sousa, 2010). A gama de cores é mais alargada que a gama de cores dos corantes sulfurosos.

#### **2.4.2.5. Corantes azóicos insolúveis**

Os corantes azóicos insolúveis são maioritariamente aplicados em algodão e outras fibras celulósicas e apresentam a particularidade de só se formarem durante o processo de tingimento. A sua constituição é semelhante à dos corantes azo, não contendo grupos sulfónicos solubilizantes, e como tal, o corante não é solúvel ficando retido no interior da fibra (Gomes, 2000).

#### **2.4.2.6. Corantes dispersos**

Os corantes dispersos são, na sua grande maioria, aminas primárias, secundárias e terciárias, sendo maioritariamente empregues no tingimento de fibras de poliéster, *nylon* e acrílicas com cores claras. Uma vez que estes são insolúveis em água, há a necessidade de recorrer a um agente dispersante de forma a mantê-lo em suspensão no banho (R. G. A. de Sousa, 2010). Estes corantes podem ser aplicados por meio de uma

solução aquosa ou através de um meio gasoso. Neste último, o corante é sublimado, sob ação do calor, e o vapor que se forma é absorvido pelas fibras (Gomes, 2000).

#### 2.4.2.7. Corantes catiónicos

Estes corantes são utilizados para conferir cores brilhantes a fibras de origem sintética, como as fibras acrílicas, o *nylon* e o poliéster. Apresentam carga positiva (Gomes, 2000) e baixa solubilidade, elevada fixação ao tecido e resistência. A fixação do corante ao tecido estabelece-se através da formação de ligações iônicas entre o catião da molécula de corante e os aniões da fibra (R. G. A. de Sousa, 2010).

#### 2.4.3. Corantes reativos

Os corantes reativos são compostos que apresentam na sua constituição um grupo reativo que se fixa às fibras através de uma ligação covalente em meio alcalino. O processo de tinturaria e a resistência do tingimento são essencialmente dependentes da reatividade do corante e do tipo de ligação que este estabelece com a fibra (Gomes, 2000). São utilizados na sua grande maioria para tingir tecidos à base de algodão, viscose, linho, lã e seda. Os corantes reativos apresentam na sua composição o grupo cromóforo, o grupo de ligação e o grupo sulfónico, sendo que o primeiro tem como função estabelecer a cor e encontra-se ligado ao grupo reativo através do grupo de ligação. O grupo sulfónico confere-lhe solubilidade em água (Gonçalves, 2017; Ojstršek *et al.*, 2008). O principal obstáculo ao tingimento com estes corantes está relacionado com a competição entre a reação de tingimento e a reação que se estabelece entre o corante e a água, denominada de reação de hidrólise (R. G. A. de Sousa, 2010). De forma a evitar esta reação, o grupo reativo deve apresentar uma maior reatividade com as fibras de celulose do que com a água, uma vez que esta última pode desativar a ação do corante (Gonçalves, 2017).

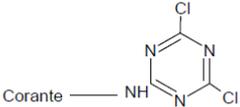
### 2.4.3.1. Estrutura dos corantes reativos

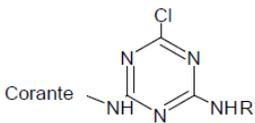
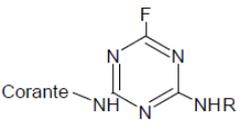
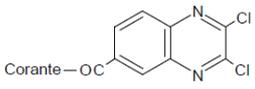
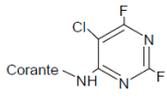
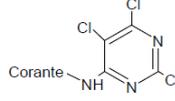
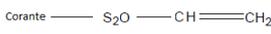
A fixação do corante reativo às fibras é altamente influenciada pela sua reatividade, sendo que uma elevada reatividade possibilita uma fixação mais célere. A estrutura deste tipo de corantes divide-se em quatro grupos:

- O grupo cromóforo, cuja função é atribuir cor e afinidade à fibra, sendo formado essencialmente por estruturas azo, antraquinona ou ftalocianina;
- O grupo solubilizante, cuja aplicabilidade é conferir solubilidade do corante em água;
- Os grupos reativos, são responsáveis pelo estabelecimento da ligação do corante à fibra e permitem caracterizar o tipo de corante reativo;
- O grupo de ligação, estabelece a ligação entre o grupo cromóforo e o grupo reativo (Gonçalves, 2017).

Os corantes reativos contêm grupos reativos que podem ser de diversos tipos, podendo estes estar presentes individualmente ou em mistura. Os mais conhecidos encontram-se a seguir apresentados (Shang, 2012) (Tabela 1).

**Tabela 1** - Grupos reativos presentes nos diferentes tipos de corantes. a) Diclorotriazina; b) monoclortriazina; c) monofluortriazina; d) dicloroquinoxalina; e) difluorcloropirimidina; f) tricloropirimidina; g) vinilsulfónico

Grupo Reativo	Características	Estrutura Química
a) <b>Diclorotriazina</b>	O grupo diclorotriazina confere estabilidade aos corantes a pH neutro e à temperatura ambiente. Quando em solução alcalina reagem com grupos OH- e a pH ácido estão mais sujeitos a sofrer hidrólise. A temperatura ótima para a aplicação de corantes reativos contendo o grupo reativo diclorotriazina é de 25 a 40 °C.	

<p><b>b) Monoclorotriazina</b></p>	<p>Os corantes que contêm o grupo reativo monoclorotriazina são aplicados a cerca de 80 °C e a pH alcalino (11), uma vez que exibem menor reatividade com a fibra celulósica.</p>	
<p><b>c) Monofluortriazina</b></p>	<p>Os grupos reativos que contêm flúor na sua composição demonstram maior reatividade em relação aos que contêm cloro. Como tal, estes corantes devem ser aplicados a temperaturas entre 40 a 60 °C.</p>	
<p><b>d) Dicloroquinoxalina</b></p>	<p>Estes corantes são aplicados a uma temperatura de cerca de 50 °C e geralmente combinam-se com corantes que possuem o grupo difluorcloropirimidina em processos de esgotamento. Os seus grupos reativos apresentam na sua composição anéis de quinoxalina.</p>	
<p><b>e) Difluorcloropirimidina</b></p>	<p>Estes corantes são aplicados a temperaturas baixas de cerca de 40 a 50 °C.</p>	
<p><b>f) Tricloropirimidina</b></p>	<p>Corantes com o grupo reativo tricloropirimidina são aplicados a temperaturas elevadas, de cerca de 80 °C, porque apresentam diminuta reatividade.</p>	
<p><b>g) Vinilsulfónicos</b></p>	<p>Estes corantes são aplicados a temperaturas baixas, 40 a 60 °C, e apresentam baixa afinidade com a celulose (Gonçalves, 2017).</p>	

#### **2.4.3.2. Estabilidade dos corantes reativos à temperatura, ao pH, à humidade e à luz**

O processo de tingimento de fibras de algodão com corantes reativos é altamente influenciado, entre outros, pela temperatura, pH, humidade e luz. A temperatura tem influência no corante, mas também na fibra de algodão, quando ambos se encontram no banho. Uma temperatura elevada permite uma melhor e mais rápida penetração do corante na fibra e um tingimento mais uniforme, mas pode levar a uma diminuição na atração do corante à fibra e a um aumento da probabilidade de ocorrer reações de hidrólise. Assim, a temperatura do processo de tingimento é determinada pela afinidade do corante à fibra. Quando a fibra é mais densa e dura devem ser aplicadas temperaturas mais elevadas, de cerca de 98 °C, para permitir a penetração, e de seguida, a temperatura deve ser reduzida para 80 °C adicionando alcali, de forma a permitir a fixação. Já para artigos menos densos, pode-se operar a temperaturas entre os 50 e os 65 °C (Shang, 2012).

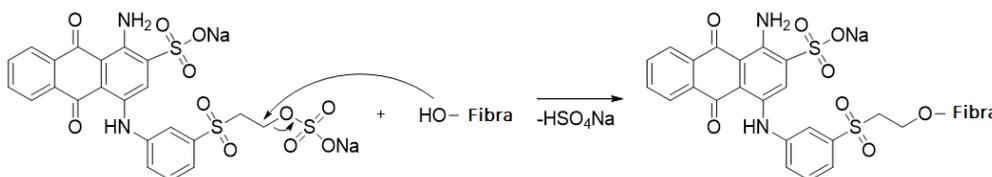
As concentrações do ião celulosato da fibra e do ião OH<sup>-</sup> da fibra e do banho de corante são fortemente influenciadas pelo pH. Este vai diminuindo ao longo do processo, uma vez que os corantes reativos e a fibra vão consumindo o alcali. Contudo, o pH pode ser aumentado na etapa de fixação de forma a elevar a afinidade dos dois substratos, sendo que o valor ideal deste parâmetro é de cerca de 11. Um pH demasiado elevado favorece a reação de hidrólise e diminui a capacidade de fixação. O grau de fixação e a uniformidade do tingimento podem ser favorecidos pela adição de diferentes alcalis, tais como o NaOH, o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o NaHCO<sub>3</sub> ou uma mistura destes três (Shang, 2012).

A água é um meio essencial nos processos de tingimento. Contudo, um elevado teor de humidade no processo acarreta maiores custos de produção (Shang, 2012). A resistência à luz dos corantes é definida pelo seu grupo cromóforo. O grupo cromóforo azo apresenta baixa resistência à luz, enquanto que o de complexo metálico e o de antraquinona apresentam uma boa estabilidade. Segundo Thiagarajan & Nalankilli (2014), a concentração de corante no banho tem influência direta na sua resistência a este fator.

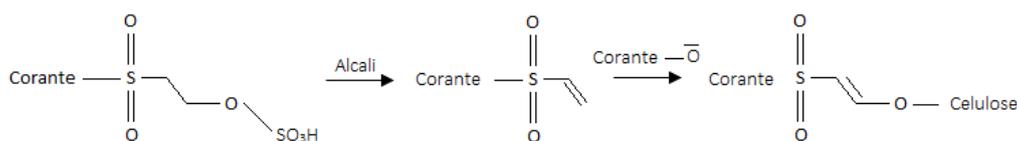
### 2.4.3.3. Reação química entre os corantes reativos e as fibras de algodão

Os corantes reativos estabelecem uma ligação covalente com as fibras de algodão, podendo esta ser de substituição, como a apresentada na Figura 5, ou de adição, como a apresentada na Figura 6.

Os corantes reativos possuem um grupo sulfonato, considerado um grupo reativo, pelo qual através da sua eliminação se gera a ligação química com a fibra. O algodão é composto por celulose, um polímero constituído por grupos hidroxilo, que são nucleofílicos. Durante a reação, o grupo reativo do corante sofre um ataque nucleofílico por parte de um grupo hidroxilo da fibra, libertando-se uma molécula de bissulfato de sódio. Forma-se assim uma ligação éter, que é estável, e não reativa.



**Figura 5** - Reação de substituição entre o corante reativo e a fibra de celulose (algodão) (Broadbent, 2001).

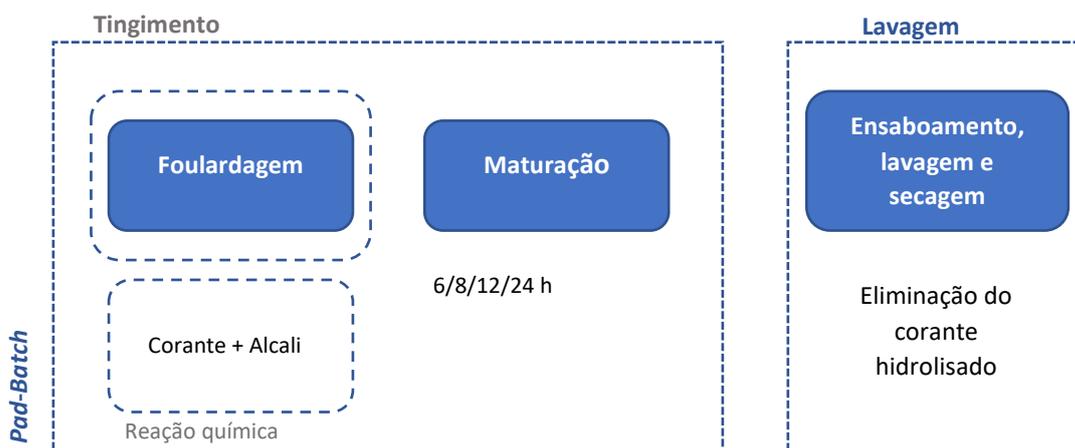


**Figura 6** - Reação de adição entre o corante reativo e a fibra de celulose (algodão) (Broadbent, 2001).

Os grupos diclorotriazina, monoclorotriazina, monofluortriazina, dicloroquinoxalina, difluorcloropirimidina e tricloropirimidina reagem com a celulose através de uma substituição nucleofílica. O grupo vinilsulfónico reage através de uma adição nucleofílica.

#### 2.4.3.4. Processo de tingimento com corantes reativos - MGC

O tingimento com corantes reativos engloba duas etapas principais, o *pad-batch*, onde se dá o tingimento, e a lavagem (Figura 7). No tingimento, o tecido começa por ser posto em contacto com o corante, no equipamento *foulard*, e adiciona-se o alcali. Posteriormente, o tecido é colocado num cavalete em rotação e é mantido, durante cerca de 6 a 24 h, numa sala de refrigeração, de forma a alcançar uma uniformização da cor, através do estabelecimento de ligações covalentes. Por fim, na etapa de lavagem, o tecido é ensaboado, lavado e seco, adquirindo um pH neutro. Se o tecido apresentar pH ácido, pode ficar fragilizado nas etapas subsequentes de acabamento. Este procedimento é mais económico e apresenta elevada reprodutividade, contudo demonstra restrições no tratamento com cloro (Ferreira & Costa, 2018).

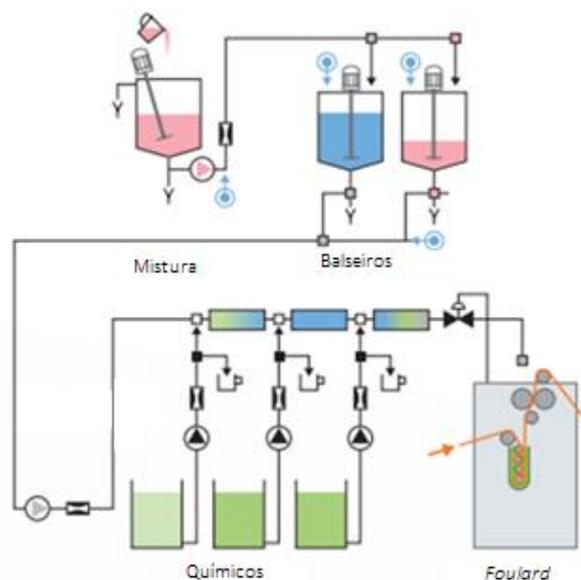


**Figura 7** - Processo de tingimento com corantes reativos (Adaptado de Ferreira & Costa, 2018).

Na MGC, o processo de tingimento com corantes reativos inicia-se com a determinação da receita adequada para alcançar a cor exigida pelo cliente. Esta receita, geralmente é uma tricromia, isto é, é composta por três cores, normalmente, azul, vermelho e amarelo. Depois de aprovada a cor, tanto por testes realizados no laboratório de tinturaria, como pelo próprio cliente, a informação sobre a cor é enviada à cozinha de cores, onde é preparada a receita para o tingimento, e preparação do banho. O volume ( $V$ ) de banho a preparar é calculado com recurso à massa de tecido ( $m_{artigo}$ ) a tingir e à sua capacidade de absorção de corante ( $abs$ )(Equação 1).

$$\frac{V}{L} = \left( \frac{m_{artigo} \cdot abs \cdot 1200}{1,25} \right) + 15 \quad (1)$$

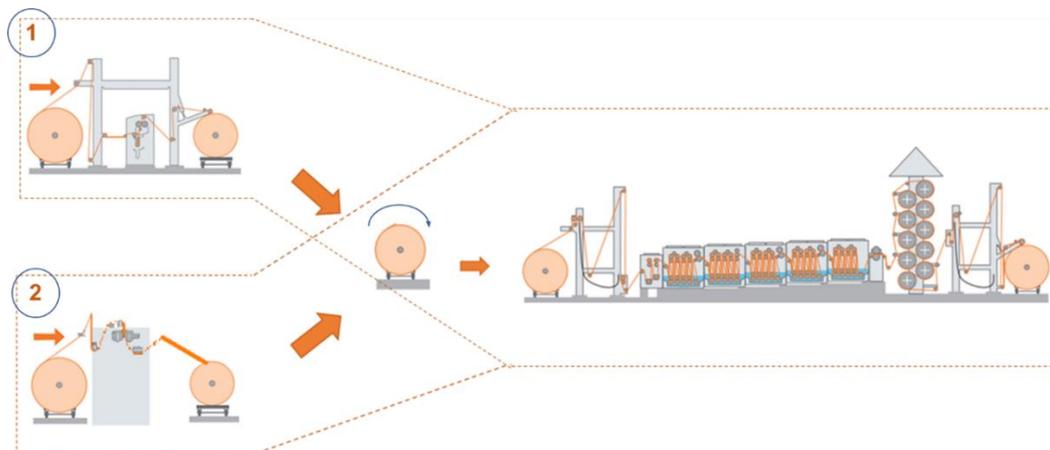
O banho é posteriormente introduzido no *foulard*, através de tubagens, onde é feita a mistura do banho do corante com o alcali, tal como indicado na Figura 8.



**Figura 8** - Processo de mistura da receita de corante com o alcali no balseiro do *foulard* (Beninger, 2019).

Após a introdução da mistura de corante e do alcali no *foulard*, inicia-se o tingimento do material do cavalete. O seu tingimento pode ser feito no *foulard 1* ou no *foulard 2*, dependendo das especificidades de cada tecido. Quando o tecido apresenta menor espessura opta-se por realizar o tingimento no *foulard 2*, onde ocorre uma passagem rápida pelo banho. No *foulard 1*, o tecido é mergulhado no banho por um maior período de tempo. Depois de sair do *foulard* o tecido é novamente enrolado num cavalete, coberto com uma cobertura plástica e passa à etapa de maturação, que consiste em colocar o cavalete numa sala em rotação durante cerca de 6 a 24 h. Após a maturação, dá-se a etapa de lavagem, na qual o tecido passa em contracorrente por uma solução de água e ácido. Este ácido permite a neutralização do tecido, uma vez que este depois do tingimento, na presença de alcali, atinge pH alcalino. No final, obtém-se um cavalete pronto a ser encaminhado para as etapas de acabamento. Assim sendo, pode-se optar

pela opção 1 ou pela opção 2 conforme as características do tecido a tingir, tal como apresentado na Figura 9.



**Figura 9** - Processo de tingimento com corantes reativos, realizado pela MGC – Acabamentos têxteis.

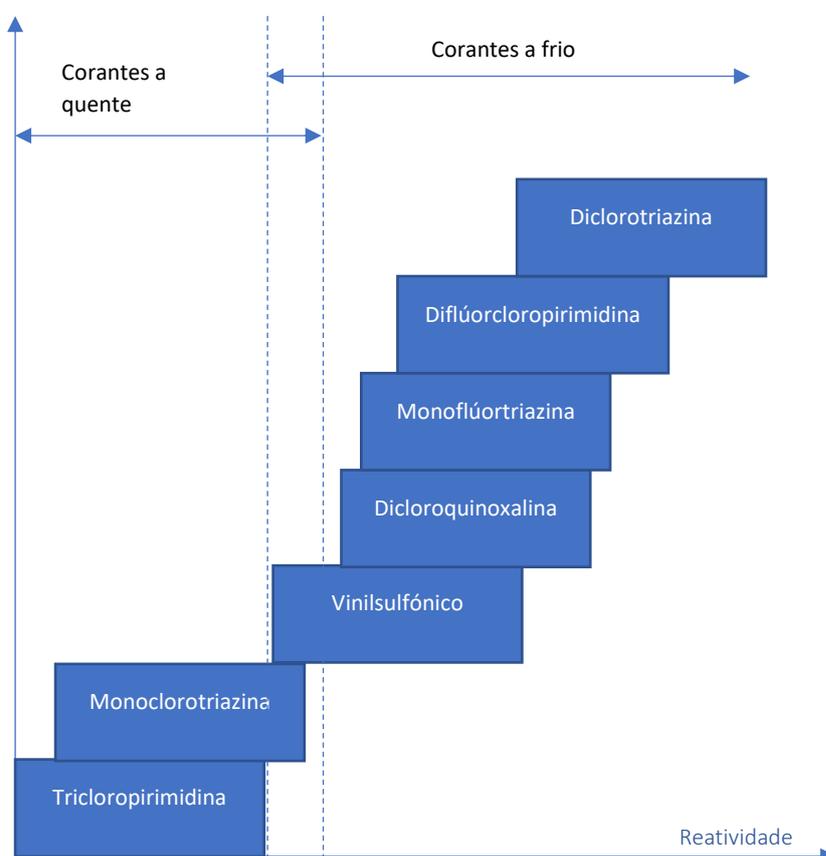
## 2.5. Hidrólise de corantes reativos

No processo de tingimento, no qual o corante reativo é colocado num banho de água juntamente com a fibra a tingir, ocorrem diferentes reações, sendo de destacar a reação do corante com a fibra e a reação secundária, que se dá entre o corante e a água. Esta última, denominada de hidrólise, leva à obtenção de um produto hidrolisado que diminui a capacidade do corante tingir uniformemente o material têxtil. A hidrólise é fortemente influenciada pela temperatura, pela humidade, pelo pH, entre outros. Contudo, apesar da presença da água no banho e da possibilidade de ocorrer a reação de hidrólise, a reação principal continua a ser a mais recorrente, uma vez que a afinidade do corante para a fibra é superior à afinidade para a água. Adicionalmente, os grupos da fibra têxtil apresentam uma menor constante de dissociação que a água, levando à formação de mais íons celulose-O, no caso do algodão, do que íons hidroxilo (Chinta & Vijaykumar, 2013). A reação de hidrólise do corante com a água encontra-se representada na Figura 10.



**Figura 10** - Reação de hidrólise do corante reativo com a água (Adaptado de Broadbent, 2001).

No processo de tingimento com corantes reativos, com recurso ao *foulard*, a fibra está muito tempo em contacto com o banho, que permanece no *foulard* durante um longo período de tempo. Tempos longos de permanência no *foulard* podem levar a uma maior probabilidade de ocorrência de hidrólise. Esta reação diminui o grau de fixação dos corantes à fibra em cerca de 50 %, levando ao seu descarte nos efluentes da empresa. Assim sendo, o aumento do grau de fixação do corante à fibra é uma prioridade e como tal, agrupam-se diferentes grupos reativos na mesma molécula selecionando-se grupos com maior afinidade para operar e assim, diminuir a probabilidade de ocorrência de hidrólise (Beltrame, 2006). Na Figura 11, apresenta-se a reatividade de alguns grupos reativos.



**Figura 11** - Reatividade dos principais grupos reativos (Adaptado de Beltrame, 2006).

É aconselhável a utilização de mais que um grupo reativo para aumentar a fixação ao substrato, pois, desta forma, mesmo que um grupo reativo sofra hidrólise, os outros

terão uma maior probabilidade de fornecer um maior grau de fixação à fibra (cerca de 95 %). Contudo, o número de grupos reativos não deve exceder os quatro, uma vez que pode levar à alteração das propriedades físico-químicas do corante e, ainda, à diminuição do rendimento da cor (Beltrame, 2006).

## 2.6. Colorimetria

A colorimetria é uma técnica de medição do comprimento de onda e da intensidade de uma radiação eletromagnética emitida na região visível do espectro ( $400 < \lambda < 700$  nm) (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 1998). O principal objetivo da colorimetria é quantificar a sensação subjetiva de cor e transformá-la em valores numéricos (Salem, 2010). A cor de um determinado objeto é a energia radiante que este reflete e que o cérebro interpreta subjetivamente. Para perceber cor é necessário haver uma fonte de luz, um objeto, que reflete parcial ou totalmente a luz que recebe, e o observador, que recebe a imagem e a transforma em impulsos que são transferidos para o cérebro através do nervo ótico. Assim sendo, a cor de um objeto depende do espectro de luz que sobre ele incide e não da sua própria cor.

No processo de tingimento de um artigo têxtil, este apresenta dois tipos de cor, a cor absorvida ou física e a cor refletida ou psicológica, que corresponde à cor perceptível. A percepção de cor de um objeto depende, essencialmente, da fração de luz refletida por este em diferentes comprimentos de onda do espectro da luz visível (Salem, 2010). Os raios que incidem na superfície estabelecem com a normal um ângulo igual ao ângulo que os raios incidentes estabelecem com os raios refletidos. Os raios paralelamente refletidos formam o brilho, e os raios dispersos dão a sensação de cor.

### 2.6.1. Sistemas de colorimetria

Com a necessidade de uniformizar as notações de cor, a CIE (*Commission Internationale d'Eclairage*) desenvolveu diversos sistemas de coordenadas cromáticas. Estes sistemas têm por base três cores (vermelho, verde e azul), que foram identificadas por colorímetros, que medem a luminosidade, a saturação e a intensidade da luz emitida.

Inicialmente, no sistema desenvolvido pela CIE, a cor era representada por duas coordenadas,  $X$  e  $Y$ , contudo, mais tarde, foi adicionada uma terceira,  $Z$ , referente à luminosidade.

#### 2.6.1.1. Sistema CIE-XYZ

Outro sistema que refutava a utilização das três cores (vermelho, verde e azul) como padrão foi desenvolvido, passando-se a recorrer a fórmulas matemáticas para calcular os padrões. Os valores de  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  passam a ser considerados os estimulantes do sistema, e devem obedecer à seguinte condição,

$$X + Y + Z = 1 \quad (2)$$

Neste sistema, as cores encontram-se apresentadas no interior de um triângulo arredondado, apresentado num eixo, cuja forma sustenta-se na curva de luminosidade (Figura 12) (Gamito, 2005).

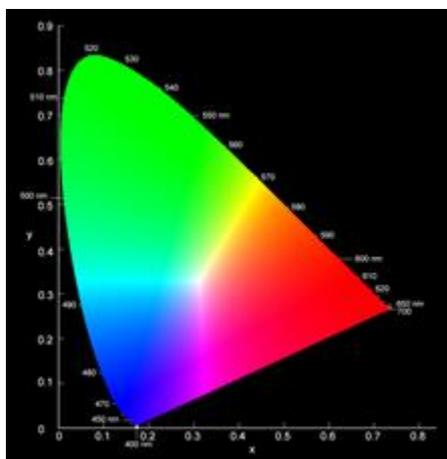


Figura 12 - Diagrama CIE-XYZ (Salem, 2010).

#### 2.6.1.2. Sistema CIE lab

O sistema CIE – lab é um sistema de cores oponentes, no qual a luminosidade é apresentada pela coordenada  $L^*$ , cujo valor varia entre 0 (preto) e 100 (branco). A coordenada  $a^*$  representa o vermelho no eixo positivo e o verde no sentido negativo. Já a coordenada  $b^*$  apresenta o amarelo na direção positiva e o azul na direção negativa

(Gamito, 2005). O valor das coordenadas pode ser calculado a partir das seguintes equações:

$$a^* = 500 (X^* - Y^*) \quad (3)$$

$$b^* = 200 (Y^* - Z^*) \quad (4)$$

$$L^* = 116 Y^* - 16 \quad (5)$$

As cores podem ser comparadas recorrendo à diferença entre os vetores das cores em questão. Assim, a diferença entre duas cores com os vetores  $V_t = \{a_t^*; b_t^*; L_t^*\}$  e  $V_r = \{a_r^*; b_r^*; L_r^*\}$  é calculada por:

$$\Delta E_{ab}^* = |V_t - V_r| \quad (6)$$

$$\Leftrightarrow \Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta c^{*2}} \quad (7)$$

Onde,

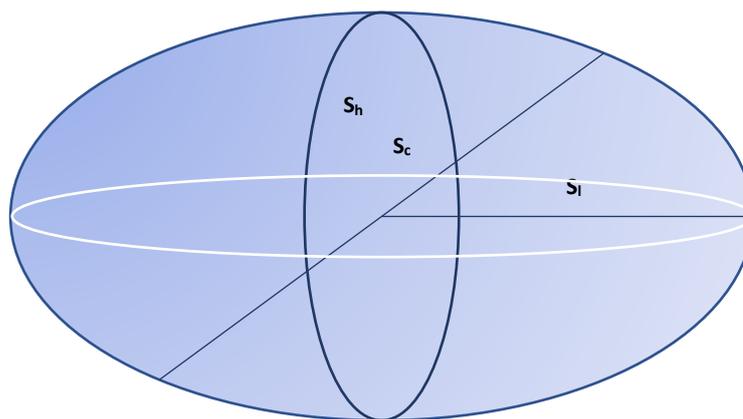
$$\Delta a^* = a_t^* - a_r^* \quad (8)$$

$$\Delta b^* = b_t^* - b_r^* \quad (9)$$

$$\Delta L^* = L_t^* - L_r^* \quad (10)$$

### 2.6.1.3. Sistema CMC

O sistema CMC foi desenvolvido por R. McDonald em 1995, tendo sido mais tarde sugerido pelo *Colour Matching Committee* do SDC. Este sistema permite a conversão dos dados obtidos por CIE-Lab em dados numéricos que permitem a quantificação da diferença de cor. Aqui, é feita a comparação entre a cor alvo e a cor do tingimento elaborado, avaliando a sua aceitabilidade. Recorrendo a coordenadas retangulares é feita uma representação dos valores  $L^*$ ,  $C_{ab}^*$  e  $H_{ab}^*$ , obtendo-se um conjunto de coordenadas em torno do ponto da tonalidade alvo. Na Figura 13 encontra-se apresentada a representação dos eixos do sistema CMC.



**Figura 13** - Representação da aceitabilidade do sistema CMC (Adaptado de MINOLTA SENSING AMERICAS, INC., 2020).

O comprimento dos eixos  $S_l$ ,  $S_c$  e  $S_h$  definem a forma da elipsoide e a luminosidade na direção  $L_{ab}^*$ , a saturação na direção  $C_{ab}^*$  e a tonalidade na direção  $H_{ab}^*$ . As letras  $a$  e  $b$  são as coordenadas do espaço CIE-lab, sendo que a primeira define o espaço entre o vermelho e o verde, e a segunda entre o azul e o amarelo.

O CMC aceitou as equações que permitem o cálculo da dimensão dos eixos, estando os seus valores interdependentes com a tolerância de aceitação da luminosidade, da saturação e da tonalidade (Sá, 2008). A equação 11 define a diferença entre o padrão ( $L_2^*$ ;  $C_{ab,2}^*$ ;  $H_{ab,2}^*$ ) e a cor testada ( $L_1^*$ ;  $C_{ab,1}^*$ ;  $H_{ab,1}^*$ ) (Oleari, 2016).

$$\Delta E_{CMC} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{L_S}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{cS_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{S_H}\right)^2} \quad (11)$$

## 2.7. Técnicas de Análise

### 2.7.1. Espectroscopia na zona do visível

O espectrofotômetro permite a determinação da absorvância, por via da medição da intensidade ( $I$ ) da luz que é transmitida através da amostra de determinada espessura. A intensidade é comparada com a intensidade padrão ( $I_0$ ) da luz que não atravessou a amostra. A absorção da luz ( $A$ ), numa determinada gama de concentração é determinada e descrita pela lei de Lambert-Beer,

$$A(\nu) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\nu) * c * l \quad (12)$$

onde  $\varepsilon$  é o coeficiente de extinção e  $c$  é a concentração da amostra. De forma a relacionar a absorvância com o comprimento de onda, irradia-se a amostra com luz composta por todos os comprimentos de onda a estudar, sendo depois dispersa (MIT, 2020).

### **2.7.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

FTIR é uma técnica que possibilita a obtenção de todos os dados espectrais de emissão, absorção ou fotocondutividade de uma amostra, emitindo uma luz em contínuo, numa gama alargada de comprimentos de onda de infravermelho. A luz infravermelha atinge a amostra, depois de atravessar um interferómetro. Por fim, recorre a uma transformada de Fourier para converter os dados em espectros, que podem ser comparados, de forma a compreender possíveis alterações da amostra (R. & E., 2013; Sindhu et al., 2015).

### **2.7.3. Espectroscopia de infravermelho (NIR)**

NIR é uma técnica utilizada para caracterização de polimorfismos (Pevelen & Tranter, 2017) que abrange a zona do espectro dos 800 aos 2500 nm. A NIR é uma espectroscopia eletrónica, mas também vibracional (Ozaki & Futami, 2017). As zonas onde a absorção é mais proeminente correspondem a picos e combinações de transições vibracionais de ligações XH, sendo que o X pode ser carbono, azoto, oxigénio ou enxofre (Menezes et al., 2009).

#### **2.7.4. Ressonância magnética nuclear de próton (RMN)**

A técnica de RMN permite uma caracterização dos grupos funcionais e da relação entre núcleos, permitindo a identificação dos compostos e da sua pureza. Esta técnica baseia-se no facto de os núcleos serem eletronegativos e por vezes conterem *spin*. Quando submetidos a um campo magnético externo, ocorre transferência de energia entre o nível de energia base e um nível mais elevado. Quando o *spin* volta ao nível base há emissão de energia à mesma frequência. Adicionalmente, quanto mais eletronegativo for o núcleo maior a frequência da ressonância (Alves, 2010).



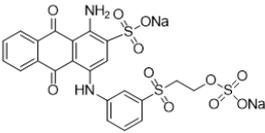
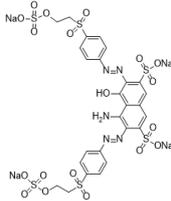
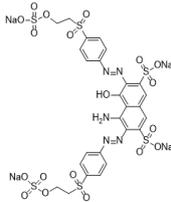
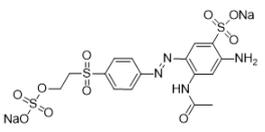
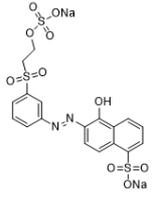
### 3. MATERIAIS E METODOLOGIAS

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Corantes Utilizados

Para a realização deste trabalho foram selecionados os cinco corantes mais utilizados pela MGC no tingimento de fibras de algodão. Os corantes 6, 7, 8, 9 e 10 permitem obter as misturas 6, 7 e 8. Estas foram, apenas, estudadas nos ensaios realizados a nível do laboratório de tinturaria.

**Tabela 2** - Corantes utilizados no presente estudo e estrutura química do corante 1 a 5

<b>Corante 1</b>	Azul Brilhante Sumifix R. Especial	
<b>Corante 2</b>	Preto Sumifix B (A) 150 %	
<b>Corante 3</b>	Preto Reavil F2N	
<b>Corante 4</b>	Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %	
<b>Corante 5</b>	Vermelho Remazol 3B	
<b>Corante 6</b>	Azul Reavil BB 130 %	
<b>Corante 7</b>	Vermelho Remazol RB Gran. 133 %	

<b>Corante 8</b>	Rubi Levafix CA
<b>Corante 9</b>	Ambar Levafix CA-N
<b>Corante 10</b>	Azul Levafix CA

Adicionalmente, foram estudadas cinco receitas para avaliar o comportamento dos corantes em mistura. As três últimas foram, apenas, estudadas a nível industrial. Estas encontram-se apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Composição das misturas estudadas

<b>Mistura</b>	<b>Corantes</b>	<b>Concentração (g L<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	Vermelho Remazol 3B	2,2
	Azul Brilhante Sumifix R. Esp.	24
	Preto Reavil F2N	17
<b>2</b>	Preto Sumifix B (A) 150 %	12
	Preto Reavil F2N	20
<b>3</b>	Vermelho Remazol 3B	7
	Azul Brilhante Sumifix R. Esp.	48
	Preto Reavil F2N	15
<b>4</b>	Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %	0,6
	Preto Sumifix B (A) 150 %	15
	Vermelho Remazol 3B	0,7
<b>5</b>	Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %	5
	Preto Sumifix B (A) 150 %	29,7
	Vermelho Remazol 3B	5,6
<b>6</b>	Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %	9,5
	Azul Reavil BB 133 %	27
	Vermelho Remazol RB Gran. 133 %	5,5
<b>7</b>	Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %	2,4
	Azul Brilhante Sumifix R. Esp.	2,2
	Vermelho Remazol 3B	1,5
<b>8</b>	Rubi Levafix CA	0,32
	Ambar Levafix CA-N	1,9
	Azul Levafix CA	0,65

### 3.1.2. Produtos Auxiliares

No processo de tingimento com corantes reativos recorreu-se ao alcali para promover a fixação do corante à fibra celulósica. O alcali é composto por hidróxido de sódio, NaOH,

e silicato de sódio,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Dependendo da concentração total de corante na receita, o alcali utilizado foi diferente (Tabela 4).

**Tabela 4** - Diferentes tipos de alcali utilizados pela MGC

<b>Tipo</b>	<b>Concentração da mistura</b>	<b>Composição do alcali</b>
<b>Alcali 8</b>	$C < 30 \text{ g L}^{-1}$	65 $\text{g L}^{-1}$ de silicato de sódio 5 $\text{g L}^{-1}$ de soda cáustica líquida
<b>Alcali 13</b>	$30 \text{ g L}^{-1} < C < 60 \text{ g L}^{-1}$	65 $\text{g L}^{-1}$ de silicato de sódio 8 $\text{g L}^{-1}$ de soda cáustica líquida
<b>Alcali 18</b>	$60 \text{ g L}^{-1} < C < 70 \text{ g L}^{-1}$	65 $\text{g L}^{-1}$ de silicato de sódio 11 $\text{g L}^{-1}$ de soda cáustica líquida
<b>Alcali 23</b>	$C > 70 \text{ g L}^{-1}$	65 $\text{g L}^{-1}$ de silicato de sódio 14 $\text{g L}^{-1}$ de soda cáustica líquida

### 3.2. Metodologias

Todas as metodologias a seguir apresentadas, excetuando o ensaio que visa avaliar a influência de todas as etapas do processo no corante, o ensaio do efeito da temperatura de armazenamento em pó ou solução e os ensaios realizados em contexto industrial, foram realizados com recurso a água destilada. Foi feito um ensaio preliminar com diferentes tipos de água e verificou-se que os resultados obtidos com esta água são similares aos obtidos com a água do processo industrial. O ensaio preliminar encontra-se apresentado no Anexo 1.

#### 3.2.1. Efeito da temperatura de armazenamento na estrutura dos corantes (em pó ou solução)

De forma a estudar o efeito da temperatura de armazenamento dos corantes em estado sólido, foram armazenadas amostras de cada um dos corantes à temperatura ambiente, a 4 °C, e a -20 °C. As amostras foram analisadas em FTIR após 24, 48 e 72 h de exposição a estas condições ambientais.

A mesma análise foi realizada para as misturas de corantes em solução com água utilizada no processo. O efeito foi avaliado através da técnica de UV-Vis-NIR, Shimadzu, modelo UV-3101PC Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan.

### **3.2.2. Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos - temperatura ambiente**

Para estudar o efeito do armazenamento dos corantes à temperatura ambiente na sua estabilidade e capacidade de ligação à fibra prepararam-se soluções dos cinco corantes, Vermelho Remazol 3B, Azul Brilhante Sumifix R. Esp., Preto Sumifix B (A) 150 % e Preto Reavil F2N, individualmente com e sem alcali, e das misturas de corantes, 1 a 5, com e sem alcali. Utilizou-se o alcali 8 para a mistura 4, corante Vermelho, Amarelo, Azul e para o Preto Sumifix. O alcali 13 para a mistura 1, 2 e 5, e para o Preto F2N. Já o alcali 23 foi adicionado à mistura 3. De seguida, as soluções de corantes individuais e misturas foram diluídas até obter-se uma solução de  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , de forma a permitir a viabilidade da leitura em espectrofotómetro. Por fim, adicionou-se  $200 \mu\text{L}$  de cada solução, em triplicado, numa placa de poços e procedeu-se à leitura em espectrofotómetro (Synergy Mx Biotek) aos 0, 15, 30 e 45 min e às 1, 2, 3, 4, 5, 24 e 48 h após a primeira leitura.

### **3.2.3. Efeito do tempo de contacto com alcali na viabilidade dos corantes reativos - temperatura ambiente, contexto industrial**

De forma a confirmar se a viabilidade dos corantes é alterada quando em contacto com o alcali foi realizado um ensaio em ambiente industrial. Prepararam-se banhos, das cinco misturas, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , e foi-lhes, de imediato, adicionado alcali (Alcali 8 para a mistura 4, alcali 13 para a Mistura 1, 2 e 5 e o alcali 23 foi adicionado à mistura 3) e procedeu-se ao tingimento de amostras de tecido 100 % Algodão. Tingiram-se amostras de 2 em 2 minutos até completar 18 minutos de contacto do banho com alcali. Adicionalmente, foram estudadas mais 3 misturas de corantes (Misturas 6, 7 e 8), distintas das estudadas ao longo deste estudo, visto serem misturas problemáticas para a MGC. Adicionou-se alcali 8 à mistura 7 e 8, e alcali 13 à mistura 6.

### **3.2.4. Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos - 40 °C**

O efeito do tempo de armazenamento dos corantes a 40 °C foi estudado nas soluções dos cinco corantes isolados (Corantes 1 a 5 da Tabela 2), com e sem alcali, e soluções das cinco misturas de corantes (Misturas 1 a 5 da Tabela 3), com e sem alcali. O alcali utilizado para cada uma das misturas e corantes individuais foi coincidente com o alcali utilizado no estudo realizado à temperatura ambiente. De seguida, as soluções foram diluídas para a concentração de 0,05 g L<sup>-1</sup> para leitura no espectrofotómetro. A leitura das amostras no espectrofotómetro foi realizada a 40 °C e as soluções foram armazenadas entre leituras numa estufa a esta temperatura. Foram realizadas leituras aos 0, 15, 30 e 45 min e 1, 2, 3, 4, 5, 24 e 96 h após o início do estudo.

### **3.2.5. Efeito da temperatura no corante armazenado - contexto industrial**

Adicionalmente, foi realizado um ensaio em ambiente industrial, onde se estudou a influência da temperatura na viabilidade dos corantes armazenados que aguardam a etapa de tingimento.

- Num primeiro ensaio, prepararam-se dois banhos, de cada uma das cinco misturas, sendo que no primeiro foram adicionados 160 ml de água a 25 °C e 40 ml de alcali e logo se procedeu ao tingimento e no segundo adicionaram-se 160 ml de água a 40 °C e 40 ml de alcali e tingiu-se, de imediato, a amostra de tecido;
- No segundo ensaio, foram preparadas duas amostras de banho, contendo apenas água, a primeira a 25 °C e a segunda a 40 °C e ambas mantidas em repouso durante 1 h às temperaturas referidas. Ao fim de 1 h foi-lhes adicionado 40 ml de alcali e tingiu-se a amostra de tecido;
- O terceiro ensaio consistiu em deixar as duas amostras nas respetivas temperaturas (25 °C e 40 °C) durante 2 h e só ao fim deste tempo é que se procedeu ao tingimento;

- No quarto ensaio, as amostras foram deixadas a repousar durante 24 h antes de tingir-se o tecido.

O mesmo estudo foi realizado para as misturas 6, 7 e 8, e utilizou-se o alcali 8 para a mistura 4, 7 e 8, o alcali 13 para a mistura 1, 2, 5 e 6 e à mistura 3 foi-lhe adicionado alcali 23.

### **3.2.6. Efeito da água e do alcali do banho na estrutura dos corantes reativos – avaliação por FTIR**

De forma a compreender a influência da água e do alcali na estrutura dos corantes foram preparadas amostras de cada um dos corantes isolados, no estado sólido, amostras de corantes isolados em solução com água e amostras de corantes isolados em solução com água e alcali, sendo que as duas últimas foram liofilizadas. Adicionalmente, foi realizada a mesma metodologia para analisar as misturas de corantes. O alcali adicionado às misturas 4, 7 e 8, e aos corantes Vermelho, Amarelo, Azul e Preto Sumifix foi o 8, adicionou-se alcali 13 à mistura 1, 2, 5 e 6, e ao corante Preto F2N. O alcali 23 foi adicionado à mistura 3. A liofilização das amostras consiste na remoção do conteúdo aquoso da amostra. Este processo foi realizado de forma a obter-se corante no estado sólido, mas que outrora esteve em contacto com água ou com água e alcali. As amostras foram analisadas em FTIR (BRUKER Alpha II), à temperatura ambiente, tendo-se realizado três leituras de forma a alcançar um resultado mais querente.

### **3.2.7. Efeito do alcali e da água na hidrólise dos corantes reativos - temperatura ambiente e 40°C**

O efeito da água e da adição do alcali no banho de tingimento foi avaliado através da técnica de  $^1\text{H}$  RMN). Para isso, fez-se a análise dos corantes e misturas antes da adição de água e de misturas depois da adição de água e alcali. Após a adição do alcali 8 à mistura 4, 7 e 8, e ao corante Vermelho, Amarelo, Azul e Preto Sumifix, o alcali 13 à mistura 1, 2, 5, 6 e ao corante Preto F2N e o alcali 23 à mistura 3, foram recolhidas amostras de 10 em 10 minutos para posterior análise por RMN. Estas amostras foram

imediatamente congeladas e posteriormente liofilizadas. Por fim, foram dissolvidas em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d<sub>6</sub>, Cortecnet, França), e submetidos para análise de <sup>1</sup>H RMN (400 MHz), num aparelho Bruker Avance III, Alemanha. O pico do solvente foi usado como referência interna. O DMSO é um solvente aprótico e polar, que dissolve tanto compostos apolares como polares.

A análise a 40°C seguiu a mesma metodologia da análise à temperatura ambiente, diferenciando-se apenas a temperatura das soluções.

### **3.2.8. Efeito do armazenamento dos corantes antes da adição do alcali no processo de tingimento**

#### **3.2.8.1. Tempo de espera antes da adição de alcali – 0 horas**

Para a realização deste estudo foram elaboradas duas soluções da mistura 4, composta por Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %, Preto Sumifix B (A) 150 % e Vermelho Remazol 3B, em água do processo (água usada na empresa). Numa solução foi adicionado o alcali 8 (15 ml) e a outra serviu de controlo. Ambas as soluções foram preparadas à temperatura ambiente. De seguida iniciou-se o processo de tingimento, colocando-se uma amostra de tecido 100 % algodão em cada uma das soluções, durante 1,5 h, com agitação a 90 rpm. Quando terminado o tingimento, as amostras de tecido foram envolvidas num plástico e colocadas a maturar por 6 h. Posteriormente foram lavadas e ensaboadas com uma solução de água, Toxal CA-ECO e Tanacid NAC durante 5 minutos. A cor final das amostras de algodão foi avaliada através do espectrofotómetro de absorção. O pH das soluções antes e depois da adição do alcali, no final do tingimento e depois das lavagens foi avaliado.

#### **3.2.8.2. Tempo de espera antes da adição de alcali – 1 hora**

Neste estudo, foi aplicada a metodologia anteriormente descrita, adicionando-se apenas o alcali 8 à solução do corante após 1 h da sua preparação. As soluções de mistura de corantes com água, foram deixadas em repouso em contacto com o ar durante 1 h, antes da adição do alcali. Após adição do alcali procedeu-se de imediato ao

tingimento. A cor final das amostras de algodão foi avaliada através do espectrofotómetro de absorção. O pH das soluções antes e depois da adição do alcali, no final do tingimento e depois das lavagens foi avaliado.

### **3.2.8.3. Tempo de espera antes adição alcali – 24 horas**

Neste estudo, foi aplicada a metodologia anteriormente descrita, adicionando-se apenas o alcali à solução do corante após 24 h da sua preparação. As soluções de mistura de corantes com água, foram deixadas em repouso em contacto com o ar durante 24 h, antes da adição do alcali 8. Após adição do alcali procedeu-se de imediato ao tingimento. A cor final das amostras de algodão foi avaliada através do espectrofotómetro de absorção. O pH das soluções antes e depois da adição do alcali, no final do tingimento e depois das lavagens foi analisado.

### **3.2.9. Efeito da proporção de banho fresco – contexto industrial**

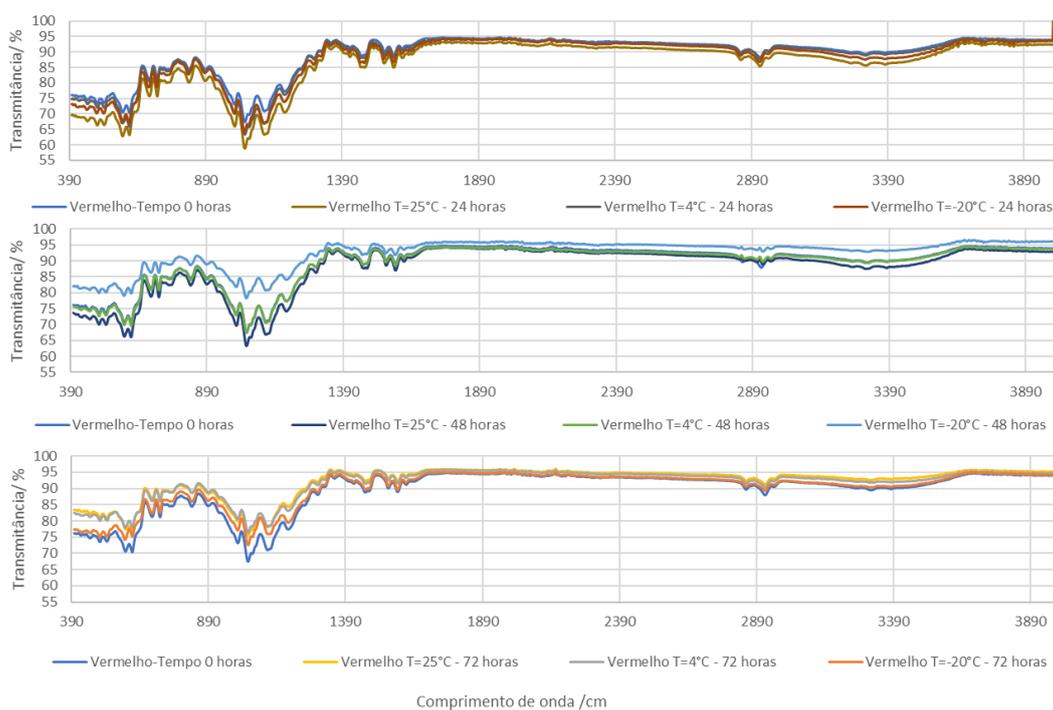
No processo de tingimento de fibras de algodão, o banho contendo o corante e alcali é colocado no *foulard* e vai sendo consumido pela fibra à medida que o tingimento se processa, havendo necessidade de reposição constante do banho. Neste contexto para avaliar o efeito da proporção de banho fresco que vai sendo adicionado, realizou-se um ensaio, com as cinco misturas em estudo (Misturas 1 a 5 da Tabela 3). O tingimento do tecido foi realizado nas seguintes condições: (i) banho 100 % fresco, isto é, adicionou-se a água e o alcali no instante antecedente ao tingimento (Tingimento A); (ii) banho composto por 80 % do banho do tingimento A e 20 % de banho fresco (Tingimento B); (iii) banho composto por 50 % do banho do tingimento B e 50 % de banho fresco (Tingimento C); (iv) banho composto por 80 % do banho do tingimento C e 20 % de banho fresco (Tingimento D). O presente estudo foi também realizado para as misturas 6, 7 e 8.

Utilizou-se o alcali 8 para a mistura 4, 7 e 8, o alcali 13 para a mistura 1, 2, 5 e 6 e à mistura 3 foi-lhe adicionado alcali 23.

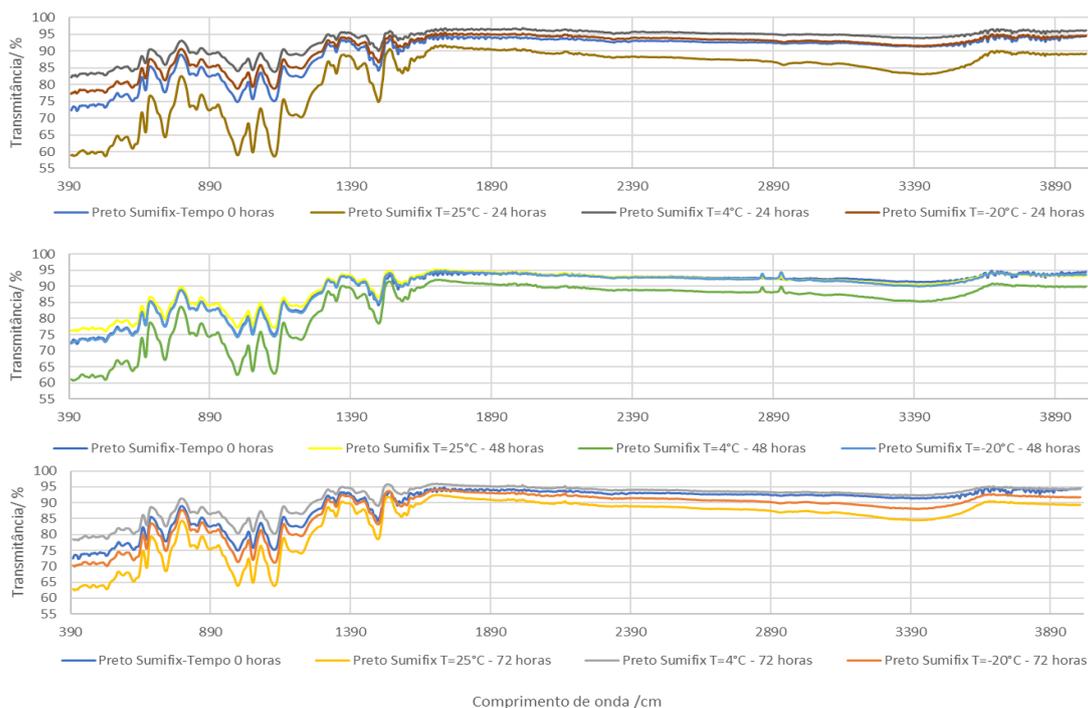
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Efeito da temperatura de armazenamento na estrutura dos corantes (em pó ou solução)

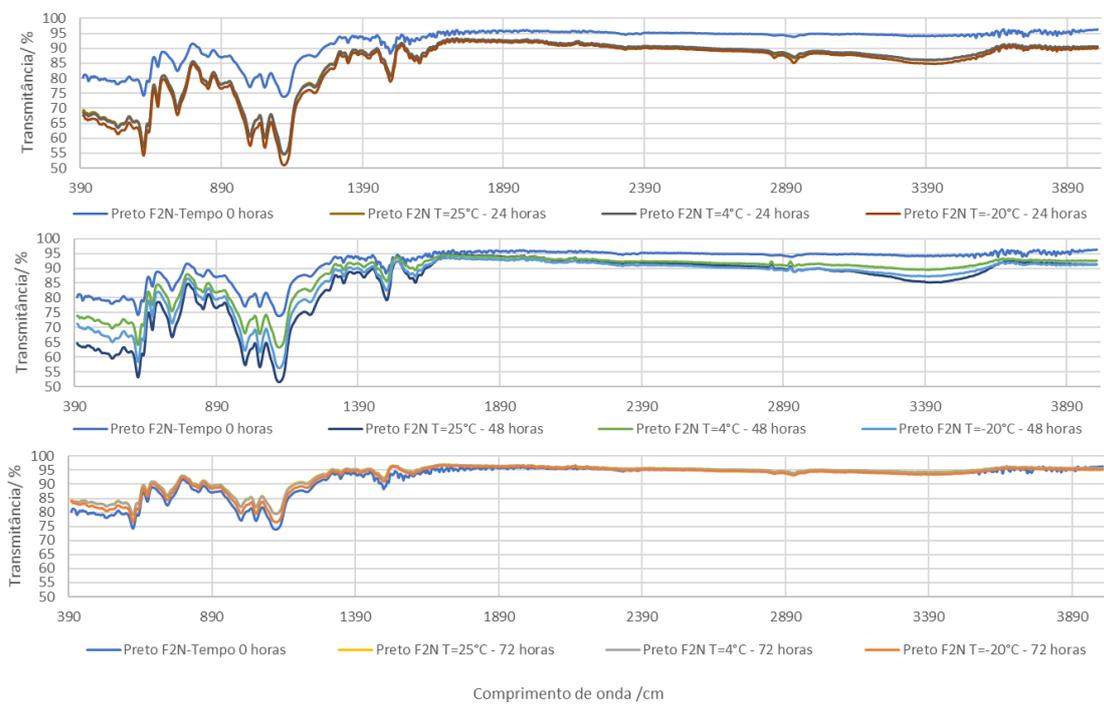
O estudo das melhores condições de armazenamento dos corantes e das soluções de corantes foi realizada com recurso às técnicas de FTIR e NIR.



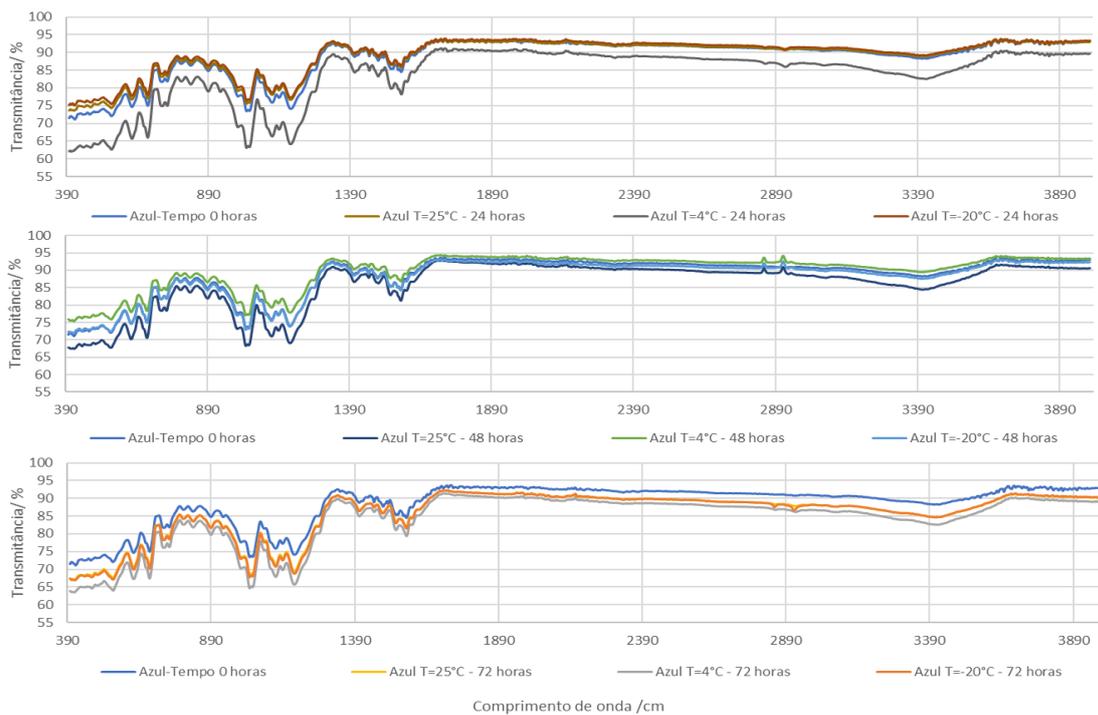
**Figura 14** - Espectros de FTIR para o Vermelho Remazol 3B, nas diferentes condições de armazenamento.



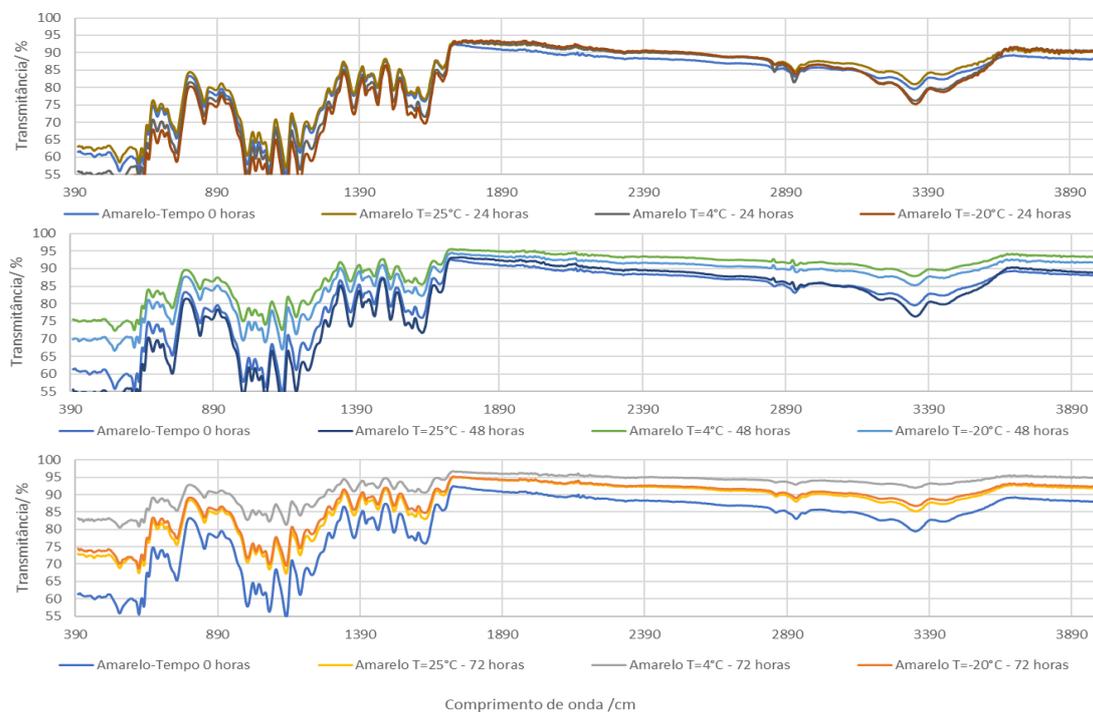
**Figura 15** - Espectros de FTIR para o Preto Sumifix B (A) 150 %, nas diferentes condições de armazenamento.



**Figura 16** - Espectros de FTIR para o Preto Reavil F2N, nas diferentes condições de armazenamento.



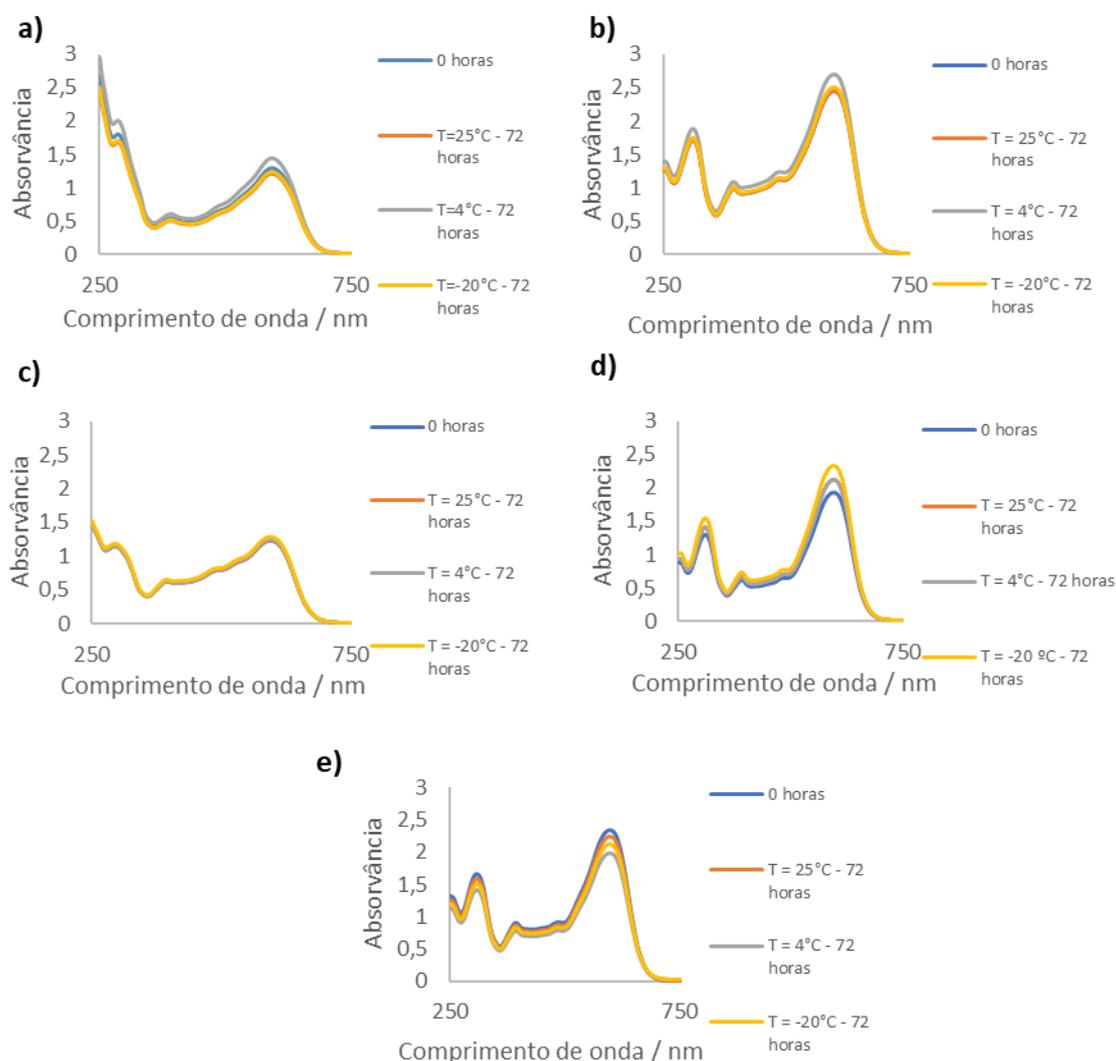
**Figura 17** - Espectros de FTIR para o Azul Brillhante Sumifix R. Esp., nas diferentes condições de armazenamento.



**Figura 18** - Espectros de FTIR para o Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %, nas diferentes condições de armazenamento.

Este estudo tinha como intuito entender se havia alguma diferença na estrutura química dos corantes, se estes fossem armazenados em condições distintas num período de 72 h. Pela análise dos espectros de FTIR os corantes podem ser armazenados à temperatura ambiente, a 4 °C ou a -20 °C, visto que não é possível verificar nenhuma diferença nos acima apresentados.

De forma a realizar a mesma análise para as misturas de corantes em solução aquosa, o ensaio foi realizado em NIR, tendo-se obtido os seguintes espectros.

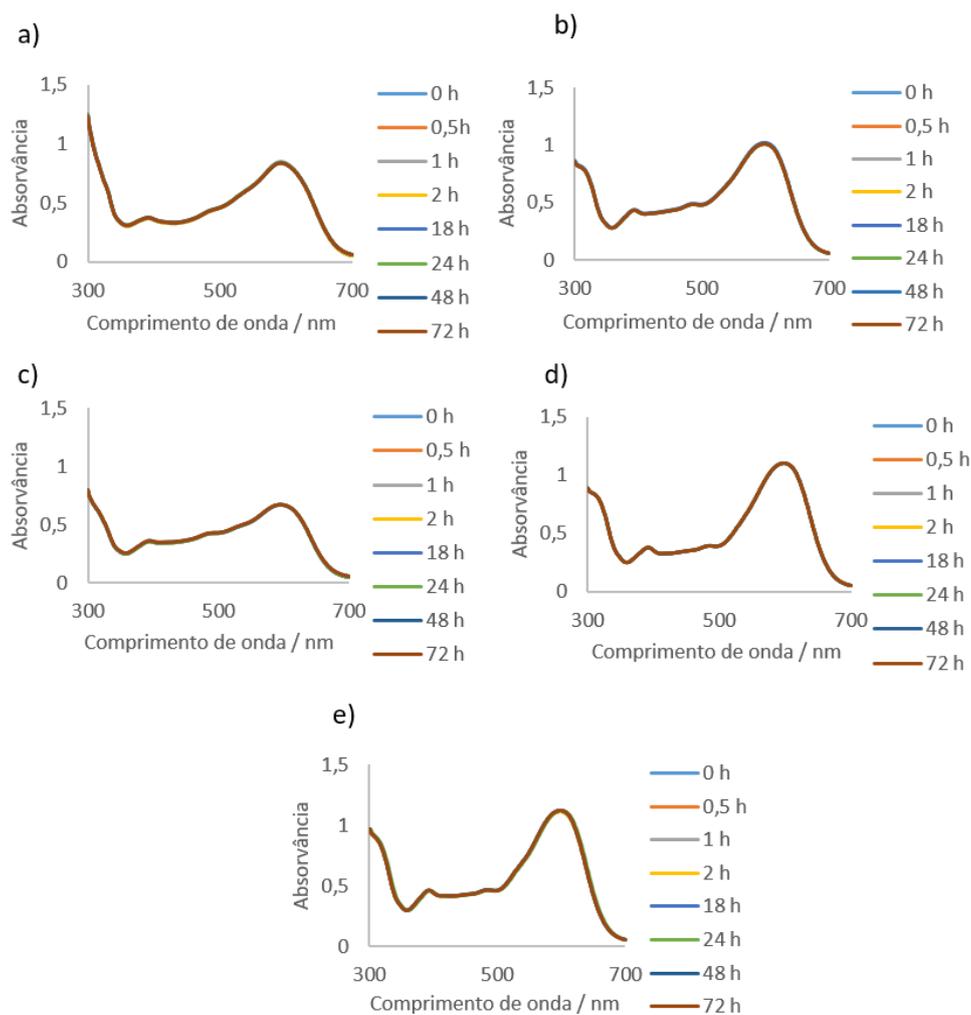


**Figura 19** - Espectros da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, nas diferentes condições de armazenamento.

Os espectros acima apresentados permitem entender que o armazenamento dos banhos de misturas de corantes pode ser efetuado em qualquer uma das condições estudadas. Isto porque não se denota uma diferença na estrutura e na forma dos espectros de FTIR e dos espectros da zona do visível. Assim sendo, admite-se que as condições de armazenamento dos corantes em pó e dos banhos de corante e água, podem não influenciar, nem impulsionar a reação de hidrólise.

#### **4.2. Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos - temperatura ambiente**

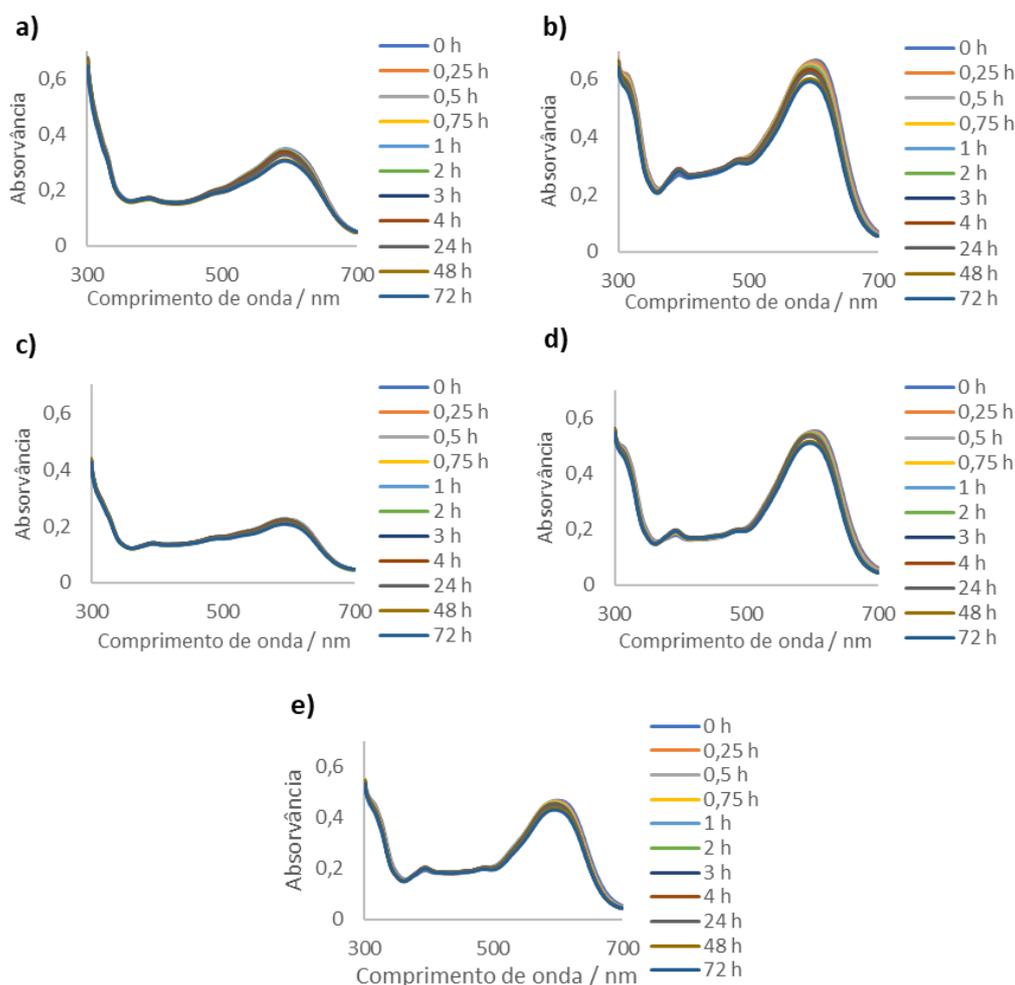
A capacidade de absorção da radiação na zona do visível dos corantes e das misturas, em solução com água destilada sem alcali foi avaliada durante 72 h. Os espectros obtidos para cada um dos corantes, em água sem adição de alcali, encontram-se apresentados na Figura 47 do Anexo 2. Para as misturas foi realizado o mesmo estudo, estando os espectros obtidos apresentados na Figura 20.



**Figura 20** - Espectro da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, sem alcali, na zona do visível, a 25 °C.

Todos as misturas de corantes estudadas, não apresentaram alterações ao longo do tempo, ou seja, podem permanecer durante 72 h, em solução com água à temperatura ambiente, sem sofrerem qualquer alteração do espectro de emissão. O mesmo se verifica para os corantes isolados, cujos espectros se encontram apresentados no Anexo 2. Estes resultados sugerem que, as soluções de misturas de corantes quando preparadas em água e acondicionadas durante 72 h a 25 °C não sofrem alterações significativas que possam alterar posteriormente a qualidade do tingimento das fibras de algodão. Contudo esta análise não é suficiente para concluir que o tingimento não sofre alterações dado que outros fatores, como a adição do alcali, podem influenciar a estabilidade do corante e possibilidade de hidrólise e determinar diferenças no tingimento final dos tecidos. Na Figura 48 do Anexo 2 e na Figura 21 apresentam-se,

respetivamente, os espectros dos corantes isolados e das misturas de corantes, em solução com água e alcali.

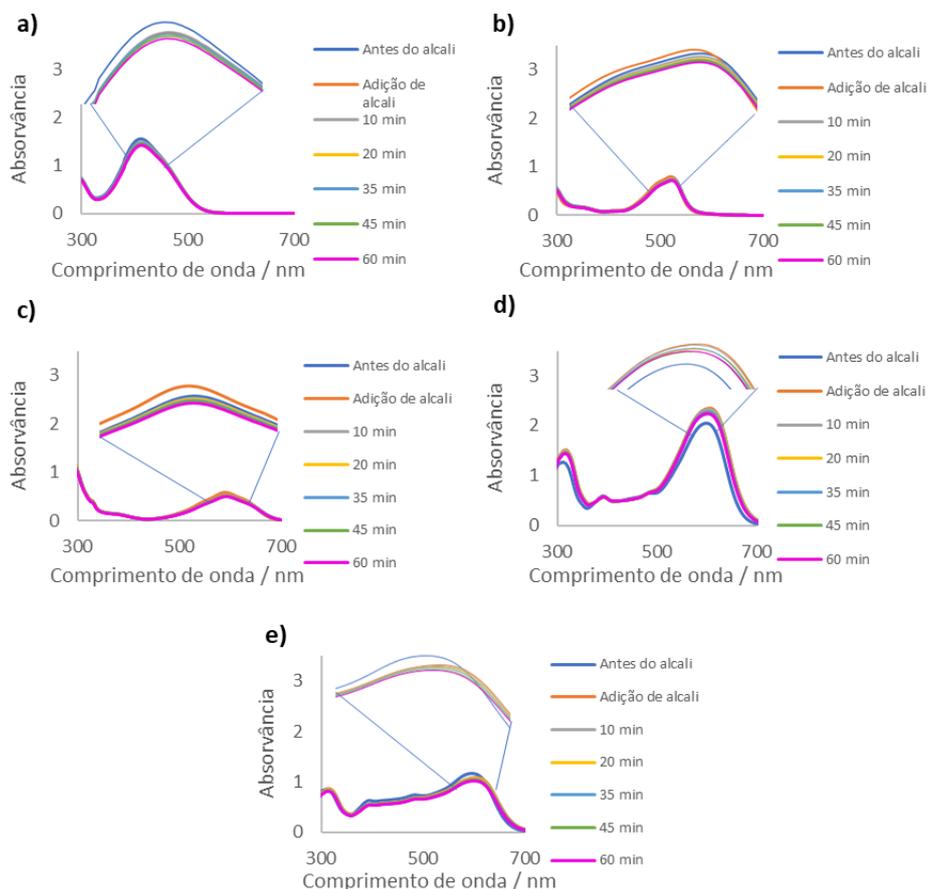


**Figura 21** - Espectro da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, com alcali, na zona do visível, a 25 °C.

Pela análise dos espectros obtidos todas as misturas sofreram uma alteração espectral ao fim de 15 min da adição do alcali, sugerindo que durante o tingimento o banho deve ser renovado constantemente de forma a que o tingimento se processe com banho sempre nas mesmas condições. As alterações observadas refletem a instabilidade do corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %, do Preto Sumifix B (A) 150 % e do Preto Reavil F2N, tal como é possível verificar na Figura 48 do Anexo 2. É possível, ainda, averiguar que quanto maior a concentração de Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %, de Preto Sumifix B (A) 150 % e de Preto Reavil F2N maior é a alteração verificada nos espectros das misturas de corantes.

### 4.3. Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos, temperatura ambiente, em NIR

Inicialmente foram obtidos os espectros dos corantes isolados quando incubados a 25 °C. (Figura 22).

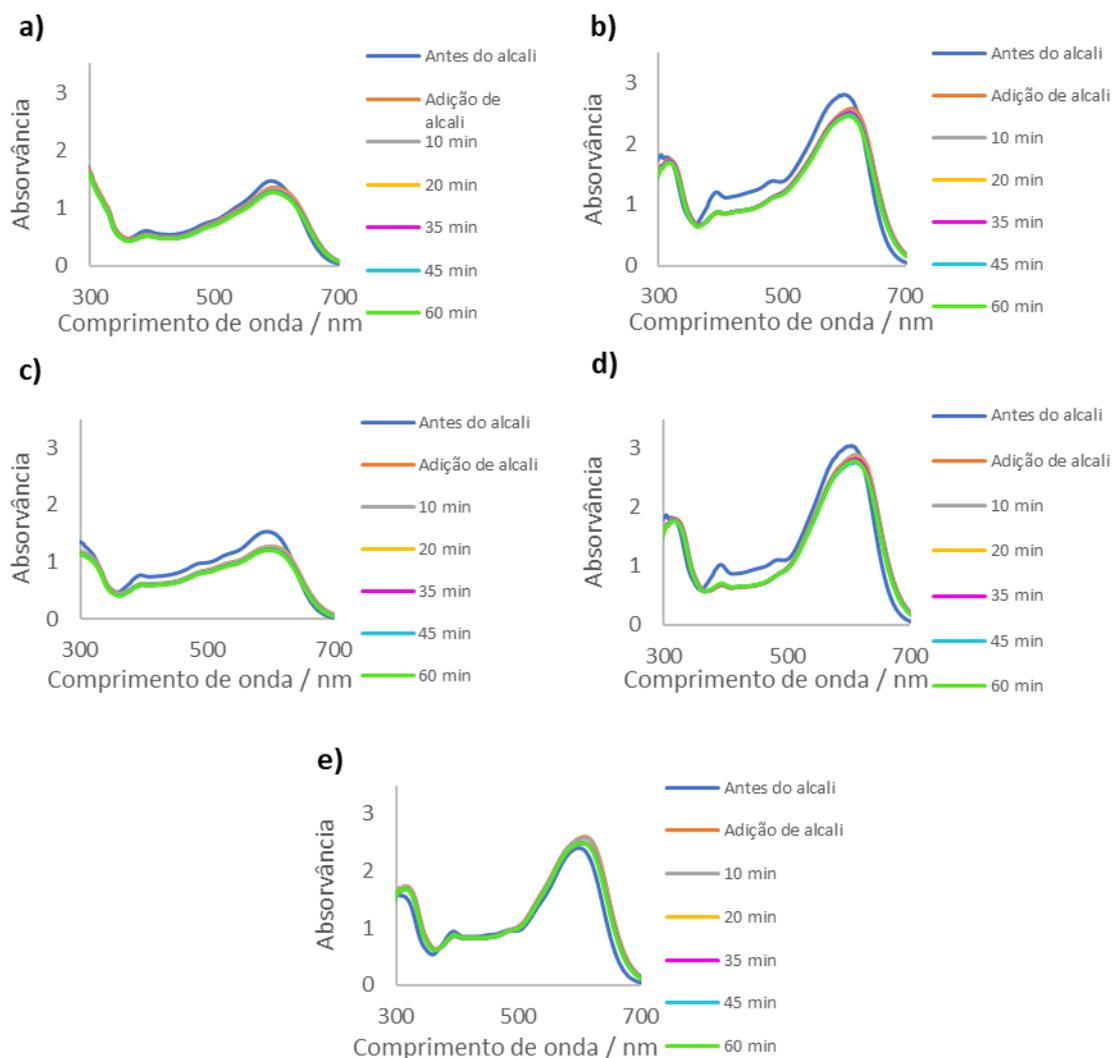


**Figura 22** - Espectro do (a) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %, (b) Vermelho Remazol 3B, (c) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (d) Preto Sumifix B (A) 150 % e (e) Preto Reavil F2N, com alcali, na zona do infravermelho, a 25 °C.

Através da análise dos espectros obtidos pode verificar-se que o espectro do corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % altera o seu espectro entre os 35 min de ensaio e os 45. Os corantes Vermelho Remazol 3B e Azul Brilhante Sumifix R. Esp. alteram o seu espectro entre o momento da adição do alcali e os 10 min de ensaio. Isto não foi verificado no ensaio realizado em espectrofotómetro, uma vez que se trata de um equipamento menos sensível.

O corante Preto Sumifix B (A) 150 % alterou entre os 10 e os 20 min de contacto com o alcali, e o Preto Reavil F2N entre o início e os 10 min de ensaio. Para estes dois últimos foi possível concluir o mesmo que no ensaio realizado em espectroscopia UV/Visível.

Na Figura 23 estão representados os espectros das misturas de corantes, em solução com água destilada e alcali, a 25 °C.



**Figura 23** - Espectro do (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, com alcali, na zona do infravermelho, a 25 °C.

Pela análise dos espectros obtidos pode verificar-se alteração dos espectros entre o início e os 10 min de ensaio. Através dos espectros obtidos através do espectrofotómetro UV/Visível o tempo de alteração detetado foi de 15 min, no entanto dado a maior sensibilidade da técnica de NIR é possível constatar que ao fim de 10 min, há um pequeno desvio do espectro que poderá indicar alguma alteração ao nível estrutural. No

entanto, os resultados obtidos, quer através do espectrofotómetro UV-visível quer por NIR não são suficientes para concluir que os corantes sofrem hidrólise por adição do alcali ao longo do tempo.

#### 4.4. Efeito do tempo de contacto com alcali na viabilidade dos corantes reativos - temperatura ambiente, contexto industrial

De forma a compreender se o tempo de contacto do alcali com o banho de corantes influencia a cor final das amostras de tecido, foram tingidas amostras de 2 em 2 minutos, por um período de 18 minutos. O período de tempo estudado foi de 18 minutos visto que, no *foulard* o banho é constantemente renovado e como tal, este tempo permite averiguar, com alguma margem, o que realmente se sucede na prática e a influência do alcali na cor final das amostras.

Na Tabela 5, apresentam-se os valores de  $\Delta E$ , para as misturas 1 a 5, para os respetivos tempos de contacto com o alcali ( $t_c$ ). Os respetivos valores de luminosidade, saturação e tonalidade encontram-se apresentados na Tabela 9 do Anexo 3.

**Tabela 5** - Valores de  $\Delta E$  das misturas 1, 2, 3, 4 e 5 de acordo com o tempo de contacto com alcali

$t_c/\text{min}$	$\Delta E$				
	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	Mistura 5
2	0,31 ± 0,01	0,65 ± 0,01	0,48 ± 0,02	0,28	0,22 ± 0,01
4	0,60 ± 0,01	0,56	0,69 ± 0,02	0,38 ± 0,01	0,14 ± 0,01
6	0,46 ± 0,01	0,76 ± 0,01	0,54 ± 0,02	0,56 ± 0,01	0,12 ± 0,03
8	0,58 ± 0,01	0,74	0,33 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,33 ± 0,02
10	0,57 ± 0,01	0,72 ± 0,01	0,2 ± 0,03	0,34	0,33 ± 0,03

$t_c/\text{min}$	$\Delta E$				
	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	Mistura 5
12	$0,52 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,01$	0,42	$0,33 \pm 0,03$
14	$0,64 \pm 0,01$	0,76	$0,47 \pm 0,01$	0,41	$0,28 \pm 0,02$
16	$0,72 \pm 0,01$	0,80	$0,47 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$
18	$0,67 \pm 0,01$	0,82	$0,52 \pm 0,01$	0,59	$0,85 \pm 0,05$

**Padrão:** Amostra tingida no momento imediato à elaboração da mistura e adição do alcali. O valor de  $\Delta E$  só se torna significativo para diferenças superiores a 0,50.

Independentemente da mistura, com o decorrer do tempo de contacto do alcali com o banho, os valores de  $\Delta E$  aumentam e as amostras de tecido adquirem cores gradualmente mais claras. O aumento gradual de  $\Delta E$  é consequência da diferença de luminosidade entre as amostras testadas.

Todas as misturas testadas evidenciaram uma alteração substancial na cor acima dos 15 min de ensaio, tal como foi verificado no ensaio espectral da influência do tempo de contacto do alcali com os corantes, na capacidade de absorção da luz. A mistura 1 alterou significativamente a cor a partir dos 4 min, a mistura 2 e 3 aos 2 min, a mistura 4 a partir dos 6 min e a 5 após 16 min. Estas diferenças devem-se a alterações na luminosidade, para todas as misturas, e no contraste para a mistura 3.

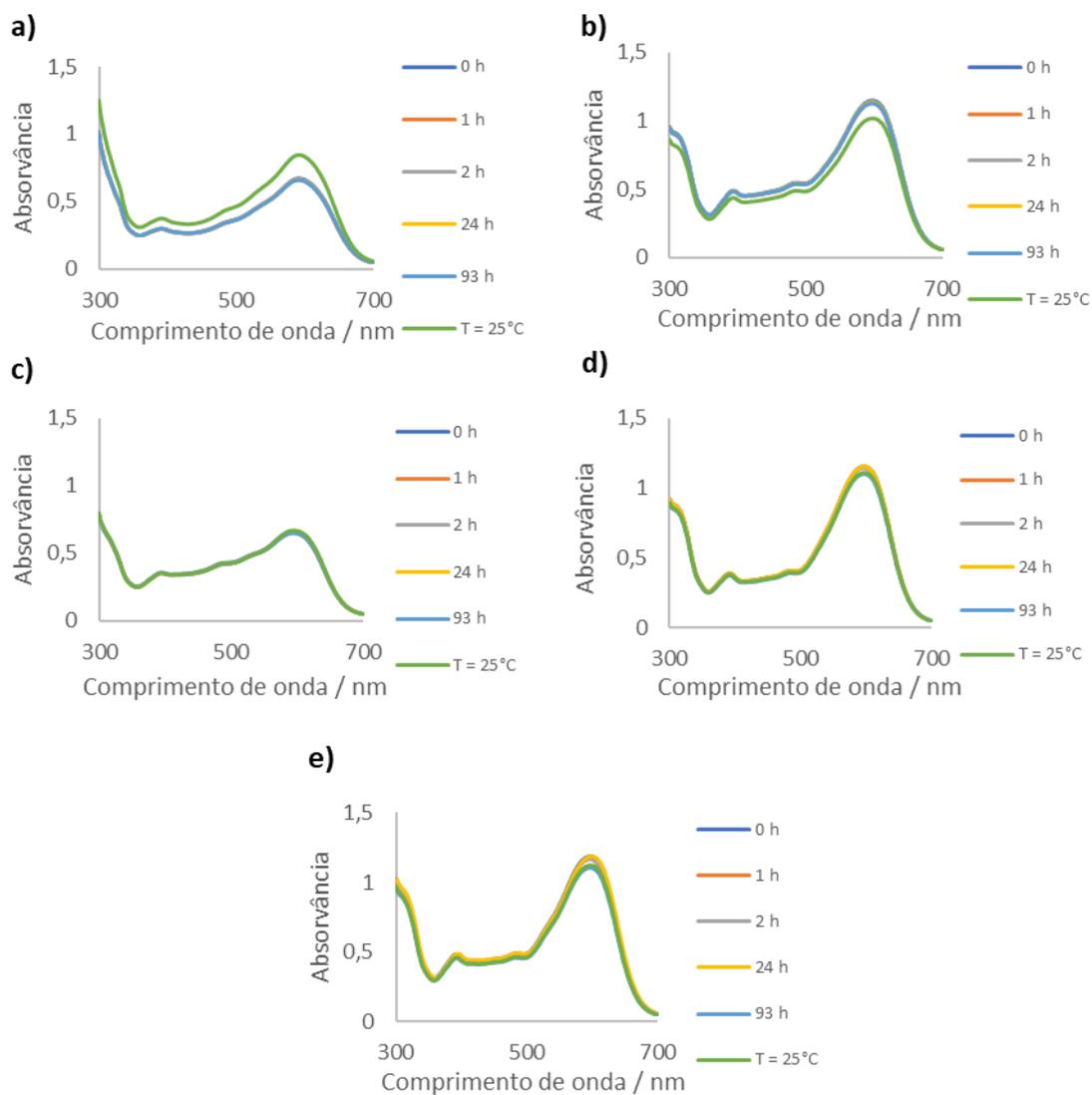
Adicionalmente, foi realizado o mesmo ensaio para as misturas 6, 7 e 8. Os valores das coordenadas de CMC encontram-se apresentados na Tabela 10 do Anexo 3. Através da análise dos resultados é possível verificar que ao longo dos 18 min de ensaio o valor de  $\Delta E$  vai aumentando, isto é, as amostras são gradualmente mais distintas da amostra tingida no momento da colocação do alcali na solução. Complementarmente, na mistura 6, a partir dos 6 min de contacto da mistura com o alcali as amostras apresentam metamerismo. Assim sendo, esta mistura de corantes só pode estar até 4 min em contacto com o alcali, visto que passado este tempo há uma alteração na cor final da

amostra tornando-a inviável, resultante de um aumento na diferença da luminosidade e da saturação. No que concerne à análise do efeito que o alcali tem na mistura de corantes 7, é possível averiguar que o aumento do tempo de contacto do alcali com o corante traduz-se num aumento gradual da diferença de cor das amostras, consequente do aumento da diferença dos três parâmetros do sistema CMC. Na mistura 8 é possível verificar um aumento gradual da diferença, devido a um aumento da diferença da luminosidade e da tonalidade, e verifica-se metamerismo a partir dos 4 min de contacto do alcali com a solução de água e corante. As diferenças de cor verificadas poderão dever-se ao fenómeno de hidrólise que ocorre entre os corantes e a água. A hidrólise poderá ocorrer em proporções gradualmente maiores ao longo do tempo de contacto da solução de corantes com o alcali.

#### **4.5. Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos - 40 °C**

O efeito do tempo de armazenamento dos corantes no banho de tingimento (com e sem alcali) foi também avaliado a 40 °C e comparado com o efeito a 25 °C. Esta análise foi suportada pelo estudo dos espectros de corantes isolados, em solução com e sem alcali, quando expostos a 25 ou 40 °C, apresentados no Anexo 4. Os resultados permitem verificar que quando os corantes, sem alcali, são colocados a 40 °C, o seu espectro não se altera. Nas soluções de corante contendo alcali, todos os espectros dos corantes isolados, sofrem alteração ao fim de 1 h de exposição a este meio e temperatura.

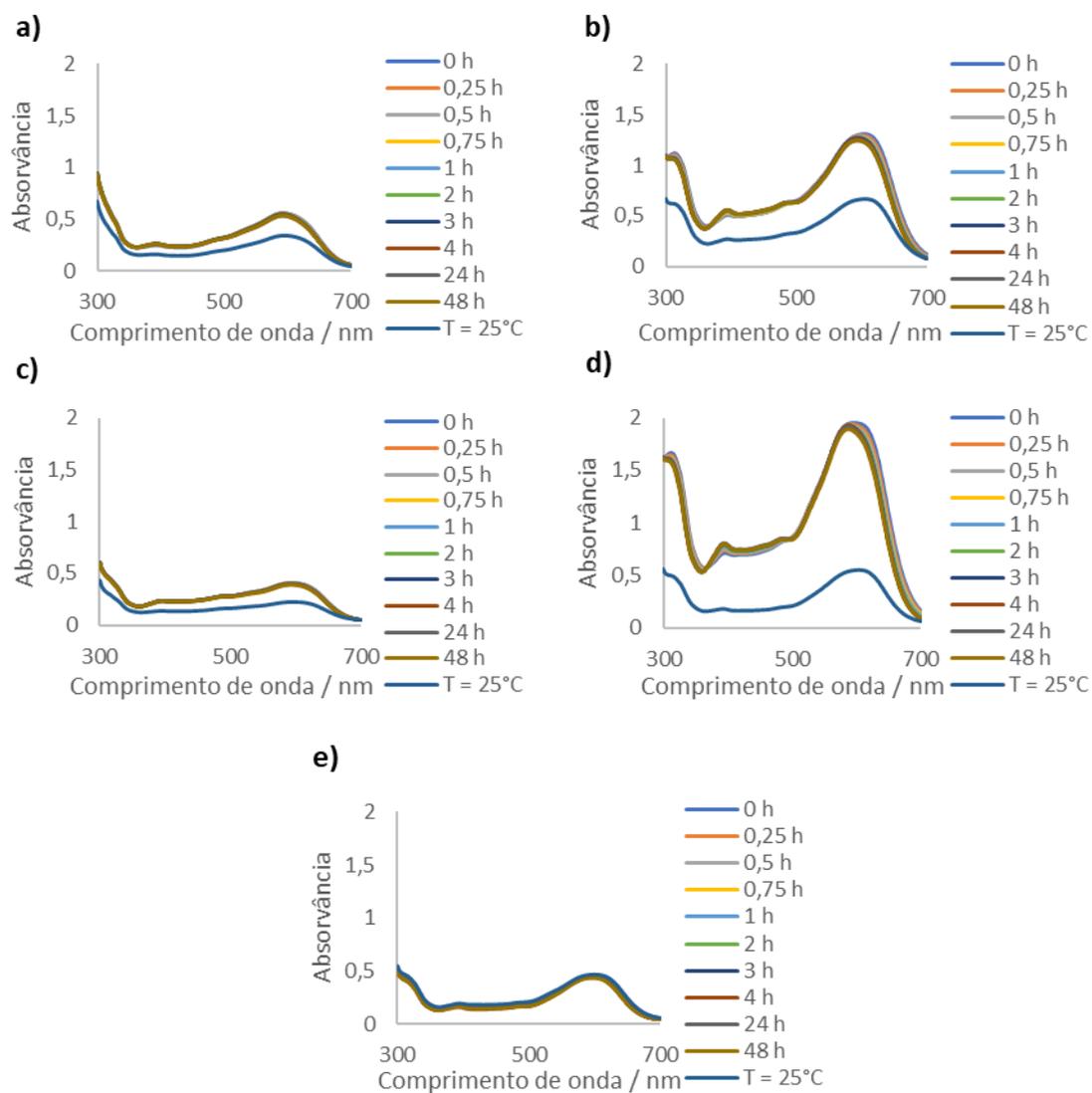
Na Figura 24 encontram-se apresentados os espectros das misturas de corantes, sem alcali, sob a influência da temperatura elevada, em comparação com o espectro a 25 °C.



**Figura 24** - Espectro da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, sem alcali, na zona do visível, a 40 °C, em comparação com o espectro a 25 °C.

Os espectros acima apresentados permitem inferir que todas as misturas são bastante estáveis, no período de tempo estudado, a temperaturas elevadas. Contudo a mistura 1 e 2 não devem ser armazenadas a 40 °C.

Na Figura 25 apresentam-se os espectros de absorção das misturas em solução com alcali.



**Figura 25** - Espectro da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, com alcali, na zona do visível, a 40 °C, em comparação com o espectro a 25 °C.

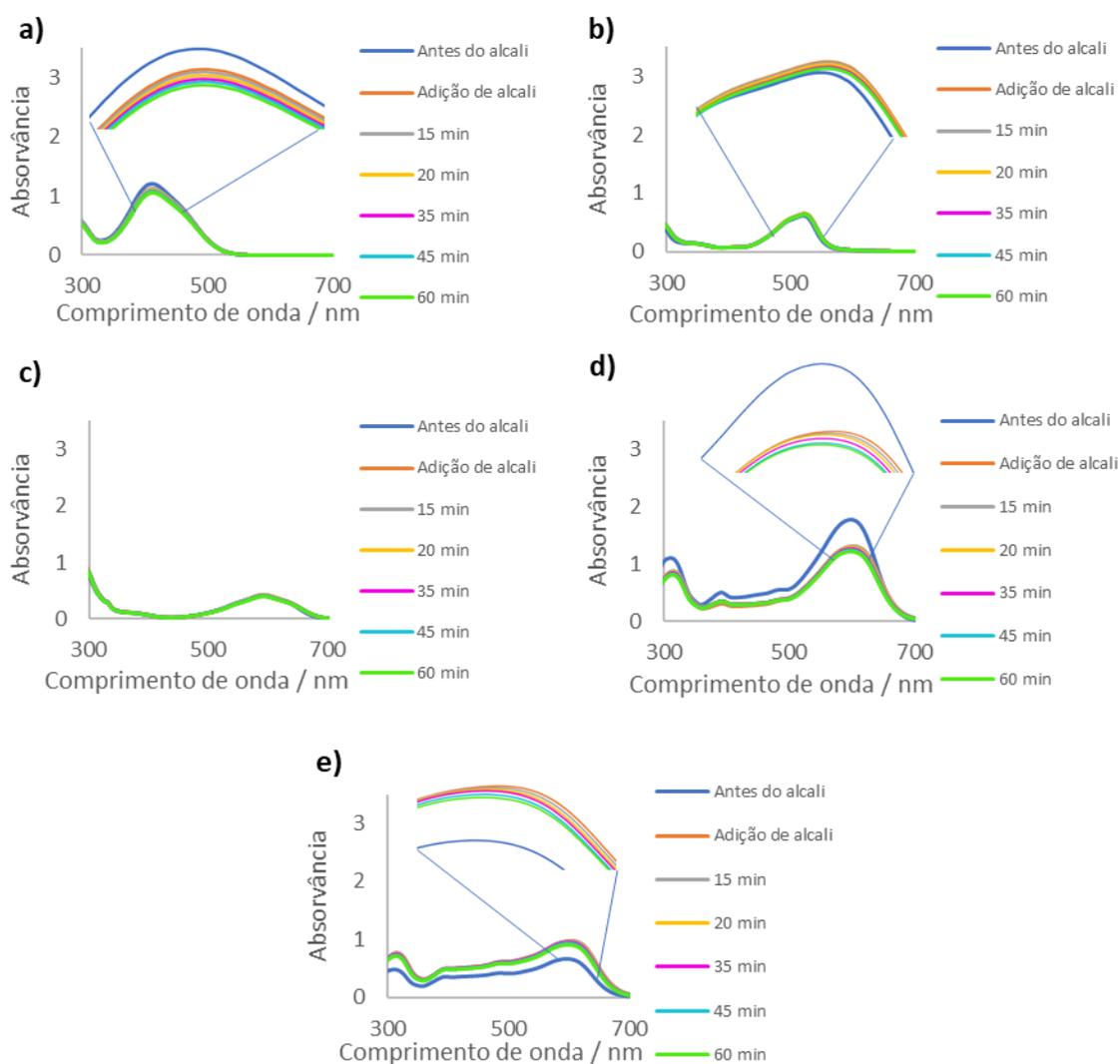
Pela análise dos resultados obtidos pode verificar-se que as misturas de corantes, em solução com água e alcali, não deverão estar mais de 15 min a 40 °C sem que possam sofrer alteração do espectro. Esta instabilidade é consequência da instabilidade de cada um dos corantes individuais, apresentada no Anexo 4, Figura 50.

O espectro dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %, Preto Sumifix B (A) 150 % e Preto Reavil F2N altera-se entre o momento de adição do alcali e os 15 min de

incubação. O espectro do Vermelho Remazol 3B e do Azul Brillhante Sumifix R. Esp. altera-se entre as 4 e as 24 h de ensaio.

#### 4.6. Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos, a 40 °C, em NIR

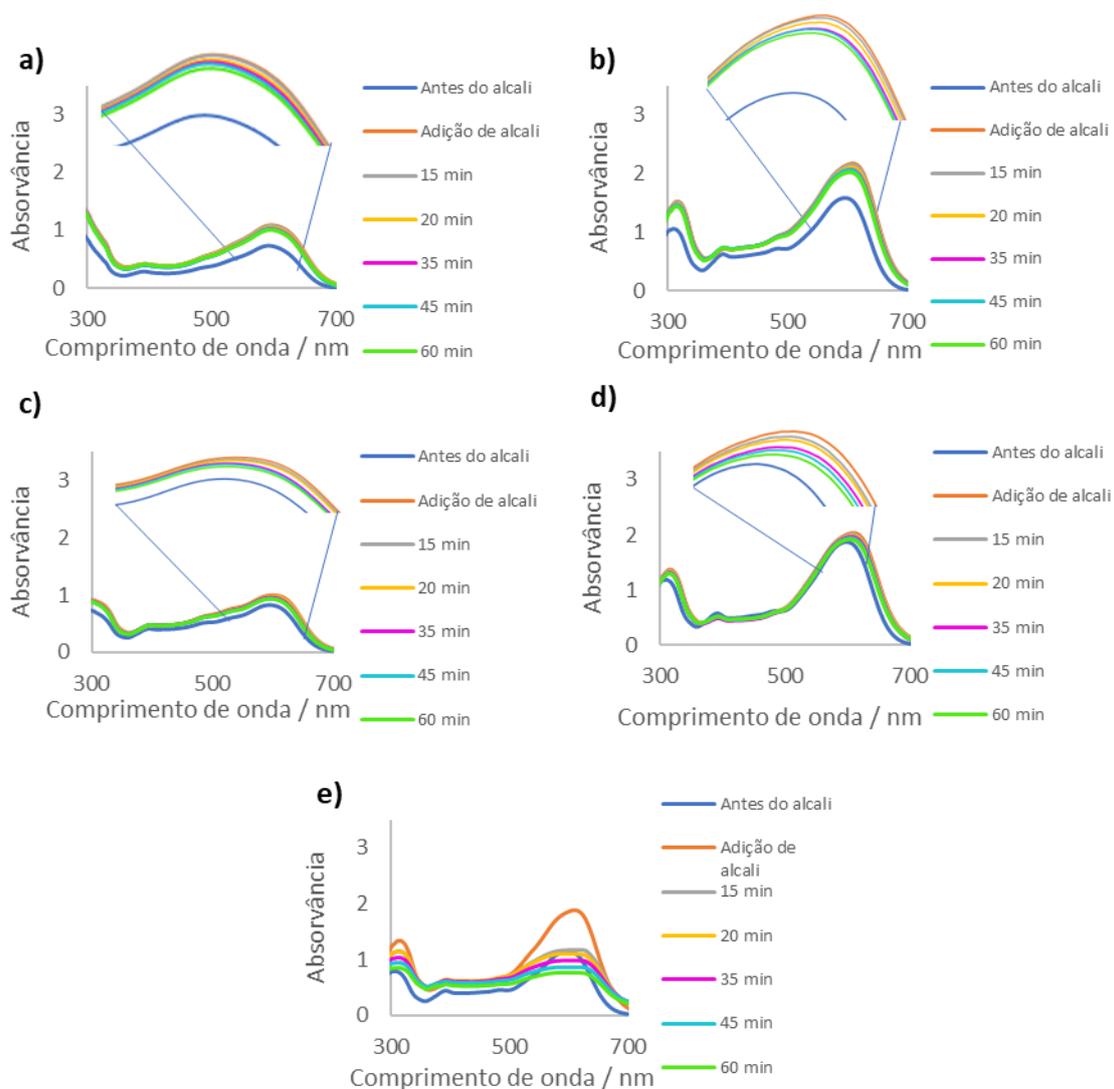
O mesmo estudo foi feito com os corantes a 40 °C. Os espectros isolados encontram-se na Figura 26.



**Figura 26** - Espectro do (a) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 %, (b) Vermelho Remazol 3B, (c) Azul Brillhante Sumifix R. Esp., (d) Preto Sumifix B (A) 150 % e (e) Preto Reavil F2N, com alcali, na zona do infravermelho, a 40 °C.

O corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % altera o seu espectro entre os 20 e os 35 min de ensaio. O Preto Sumifix B (A) 150 % e o Preto Reavil F2N alteram entre os 15 e os 20 min. Já o Vermelho Remazol 3B e o Azul Brillhante Sumifix R. Esp. não alteram o seu espectro no tempo de estudo. Este estudo confirmou os resultados obtidos, em espectrofotometria UV/Visível, para os corantes Azul, Vermelho, Preto Sumifix e Preto Reavil. Já o corante Amarelo pode-se afirmar que o seu limite de estabilidade é aos 15 min.

Na Figura 27 apresentam-se os espectros das cinco misturas de corantes, em solução com alcali, a 40 °C.



**Figura 27** - Espectro da (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, com alcali, na zona do infravermelho, a 40 °C.

Todas as misturas alteram o espectro, na zona do visível, durante o tempo estudado. As misturas 1, 2 e 3 alteram entre os 15 e os 20 min, já a 4 e a 5 alteram entre o momento de adição de alcali e os 15 min de ensaio. Este ensaio, de maior sensibilidade, permitiu definir um limite mais real para a manutenção da viabilidade dos corantes, no entanto não permitiu confirmar a ocorrência da hidrólise. No entanto as diferenças e a perda da viabilidade dos corantes podem-se dever à reação química entre os corantes e a água, inviabilizando-os.

#### 4.7. Efeito da temperatura no corante armazenado – contexto industrial

A Tabela 6 inclui os valores de  $\Delta E$  das amostras de tecido tingidas com banhos, misturas 1 a 5, armazenados durante diferentes períodos de tempo ( $t_a$ ) e a diferentes temperaturas ( $T_a$ ), 25 e 40 °C. Os valores das restantes coordenadas do Sistema CMC encontram-se apresentadas nas duas primeiras tabelas do Anexo 5.

**Tabela 6** – Valores de  $\Delta E$  das misturas 1, 2, 3, 4 e 5, de acordo com o tempo de armazenamento e a respetiva temperatura

$t_a/h - T_a/^\circ\text{C}$	$\Delta E$				
	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	Mistura 5
1 h – 25 °C	0,07 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,33 ± 0,03	0,23 ± 0,01	0,12 ± 0,02
2 h – 25 °C	0,13 ± 0,01	0,20 ± 0,05	0,34 ± 0,01	0,22	0,18 ± 0,04
24 h – 25 °C	0,25 ± 0,01	0,72 ± 0,04	0,59 ± 0,02	0,13	0,70 ± 0,02
0 h – 40 °C	0,41 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,57 ± 0,03	0,23 ± 0,07	0,33 ± 0,01
1 h – 40 °C	0,25 ± 0,03	0,24 ± 0,04	0,22 ± 0,03	0,59 ± 0,10	0,24 ± 0,03

<b>2 h – 40 °C</b>	0,33 ± 0,01	0,44 ± 0,02	0,48 ± 0,05	0,05	0,44 ± 0,02
<b>24 h – 40 °C</b>	0,48 ± 0,01	0,36 ± 0,03	0,46 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,33 ± 0,03

**Padrão:** Amostra tingida no momento imediato à elaboração da mistura e adição do alcali, a 25°C. O valor de  $\Delta E$  só se torna significativo para diferenças superiores a 0,50.

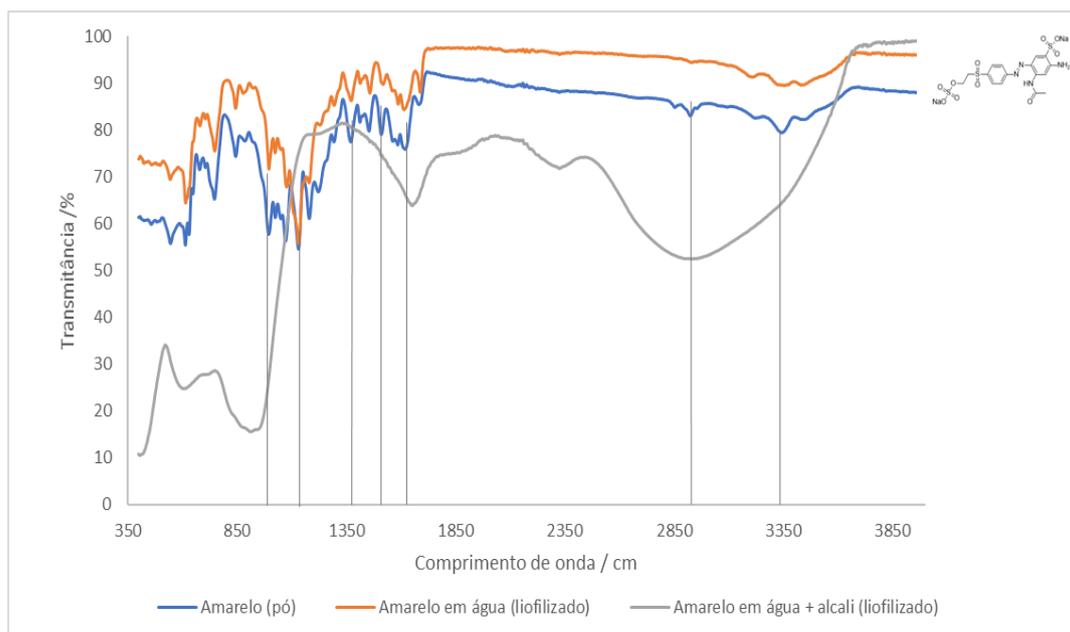
Os valores de  $\Delta E$  acima apresentados permitem inferir que todas as misturas, exceto a 3, podem ser armazenadas, em solução com água a temperaturas mais elevadas (40 °C). As diferenças verificadas devem-se à alteração da luminosidade e do contraste. Contudo no ensaio em espectrofotómetro verificou-se que apenas as misturas 1, 2 e 3 podem ser armazenadas a temperaturas mais extremas.

Os valores de  $\Delta E$ , da mistura 4 obtidos através da comparação das diferentes amostras de tecido com a amostra de tecido tingida no momento da adição da água ao corante, a 25 °C, permitem entender que não há nenhuma diferença significativa na luminosidade, na saturação e na tonalidade da amostra. O valor de  $\Delta E$  referente à amostra tingida ao fim de 1 h de armazenamento a 40 °C, está um pouco díspar dos restantes, o que se poderá dever a algum erro de pesagem dos corantes ou a algum erro no procedimento. Assim, o banho poderá ser armazenado entre 25 e 40 °C, durante pelo menos 24 h, sem que a cor final do tecido seja comprometida.

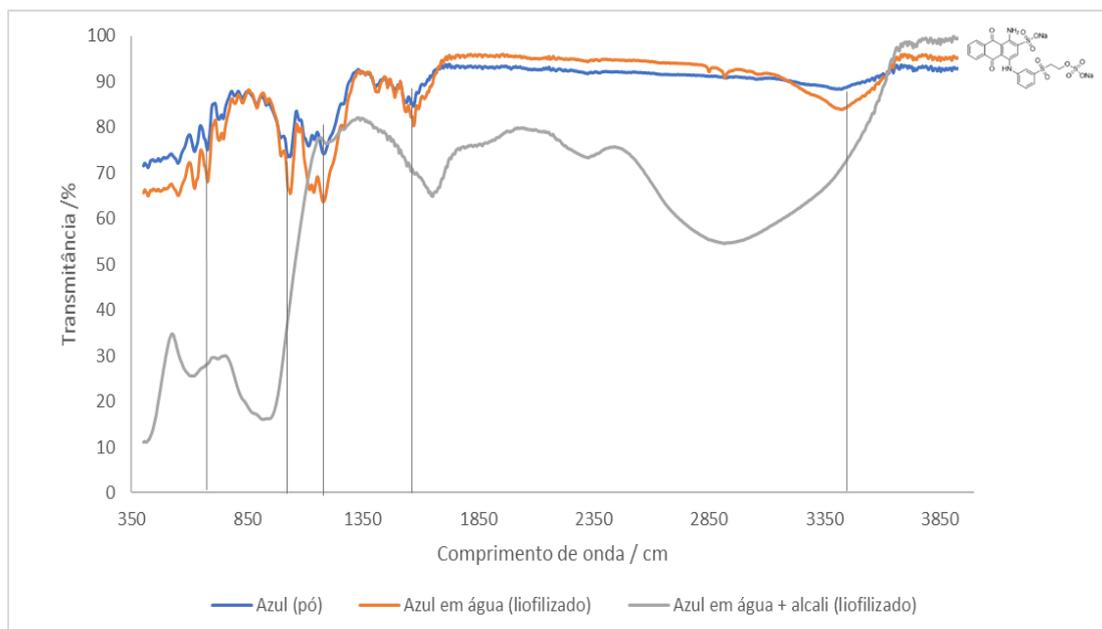
De forma a ter uma melhor perceção da influência das condições de armazenamento nos corantes, foram, ainda, analisadas as misturas 6, 7 e 8 de corantes (misturas muito usadas na empresa). Os valores das coordenadas do sistema CMC encontram-se apresentadas na Tabela 13 do Anexo 5. Os valores das coordenadas permitem verificar que estas misturas de corantes não devem ser armazenadas a temperaturas elevadas, próximas dos 40 °C, por muito tempo. Isto porque, na mistura 6 verifica-se uma alteração na luminosidade e na saturação. Já nas misturas 7 e 8 verificaram-se diferenças na saturação e na tonalidade final das amostras.

#### 4.8. Efeito da água e do alcali do banho na estrutura dos corantes reativos – avaliação por FTIR

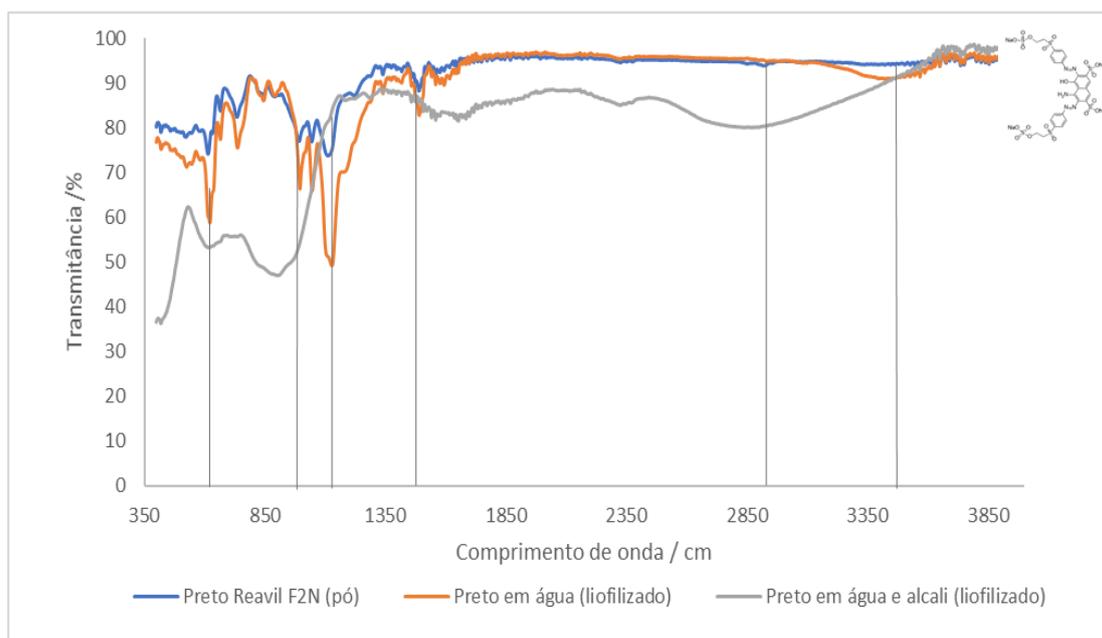
De forma a avaliar o efeito da água e do alcali na estrutura dos corantes, estes foram analisados por FTIR, quer isolados, quer nas misturas depois da adição de água e alcali. Em cada gráfico estão representados os espectros do corante (pó) original, do corante em água e do corante em água com adição de alcali.



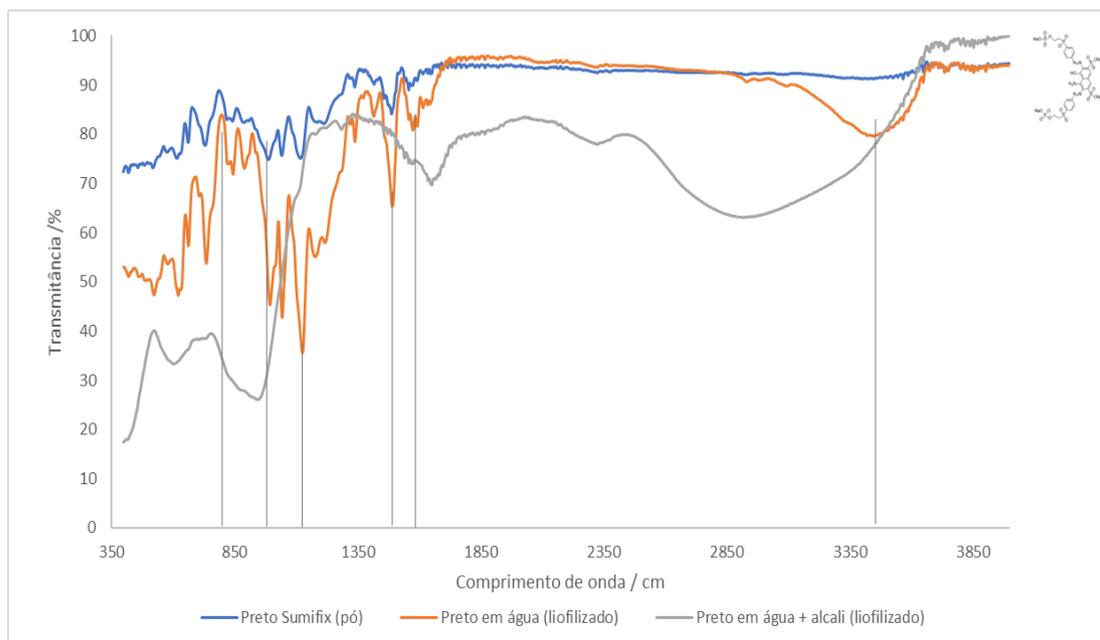
**Figura 28** - Espectros de FTIR do Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % (pó), Amarelo em água (líoofilizado) e Amarelo em água + alcali (líoofilizado).



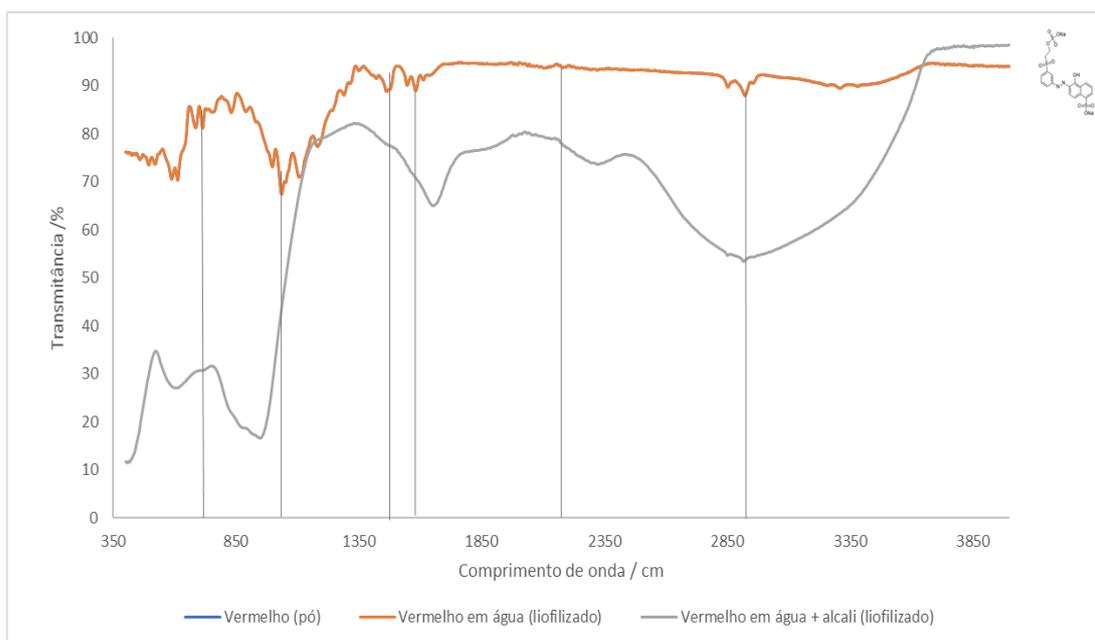
**Figura 29** - Espectros de FTIR do Azul Brillhante Sumifix R. Esp. (pó), Azul em água (liofilizado) e Azul em água + alcali (liofilizado).



**Figura 30** - Espectros de FTIR do Preto Reavil F2N (pó), Preto em água (liofilizado) e Preto em água + alcali (liofilizado).



**Figura 31** - Espectros de FTIR do Preto Sumifix B (A) 150 % (pó), Preto em água (liofilizado) e Preto em água + alcali (liofilizado).



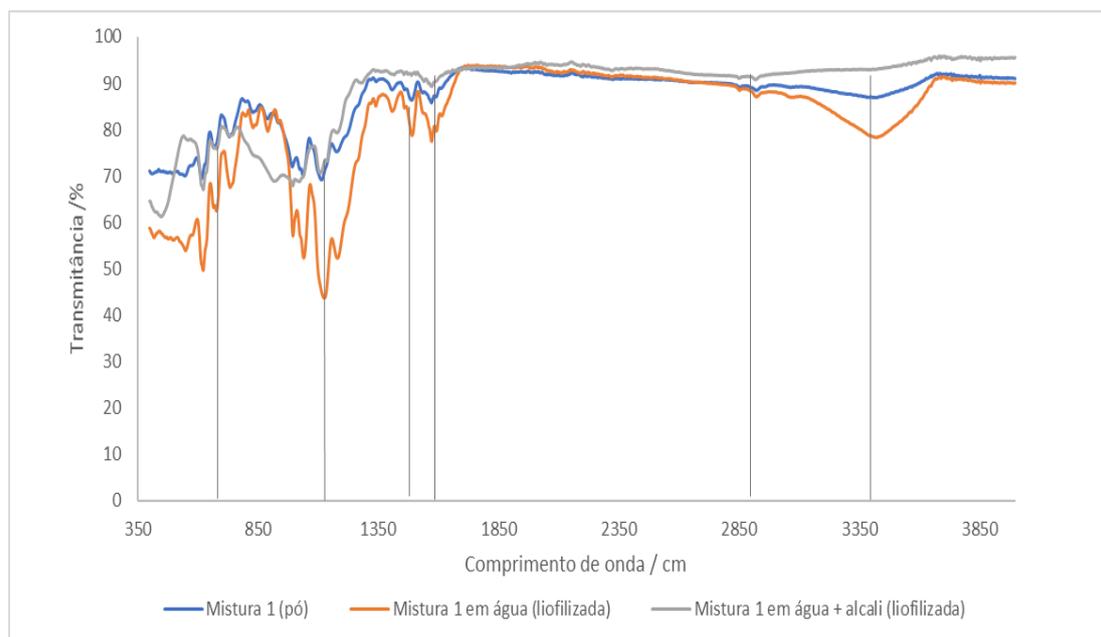
**Figura 32** - Espectros de FTIR do Vermelho Remazol 3B (pó), Vermelho em água (liofilizado) e Vermelho em água + alcali (liofilizado).

Os corantes em pó apresentam espectros de FTIR semelhantes aos corantes em solução aquosa. Nos espectros dos pretos e do azul é possível denotar um pico mais intenso na zona dos  $3300\text{ cm}^{-1}$ , que se deve a vestígios de água na amostra, após a liofilização.

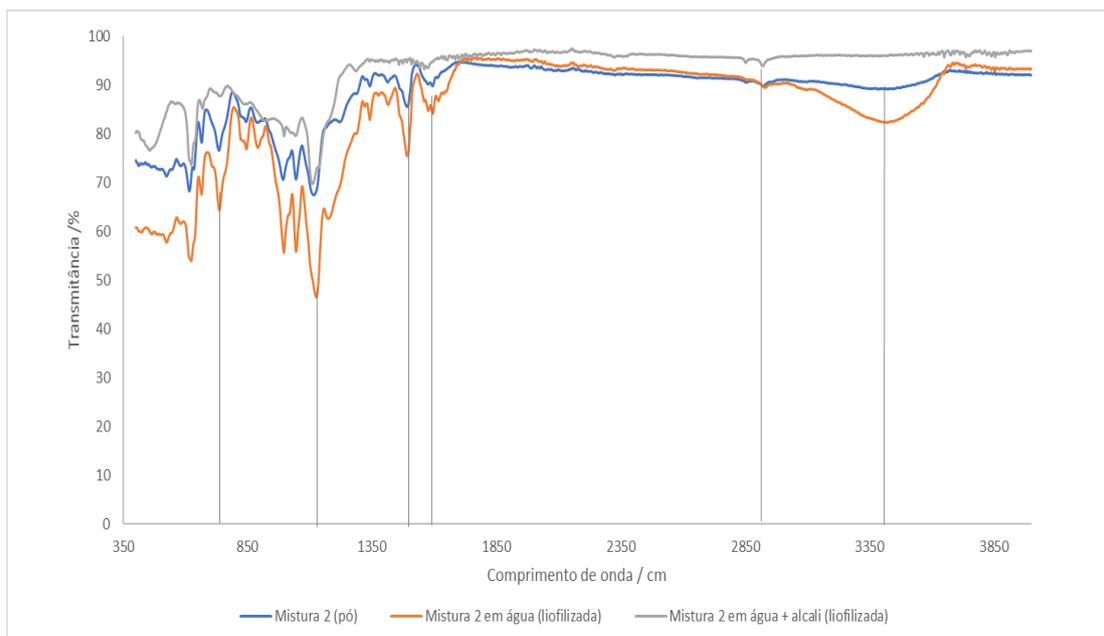
Todos os corantes apresentam picos característicos nas mesmas zonas do espectro, visto tratar-se do mesmo tipo de corante. Apresentam um pico na zona dos  $3300\text{ cm}^{-1}$ , que confirma a presença de uma ligação N-H, nos  $2900\text{ cm}^{-1}$  deteta-se a banda de estiramento característica da ligação C-H. Os picos na zona dos  $1600\text{ cm}^{-1}$  ilustram a presença do grupo característicos C=O. Aos  $1400\text{ cm}^{-1}$  destaca-se o pico da ligação azo, N=N, que está presente em todos, exceto no Azul Brillhante Sumifix R. Esp. Entre  $1200$  e  $100\text{ cm}^{-1}$  apresentam-se os grupos característicos dos grupos contendo enxofre. Há, adicionalmente, a confirmação dos anéis aromáticos na zona dos  $700\text{ cm}^{-1}$ .

Todos os corantes em solução aquosa e alcali, apresentam o mesmo perfil espectral. Apresentam picos na zona dos  $2900\text{ cm}^{-1}$ , nos  $1500\text{ cm}^{-1}$  e na zona dos  $900$  aos  $700\text{ cm}^{-1}$ .

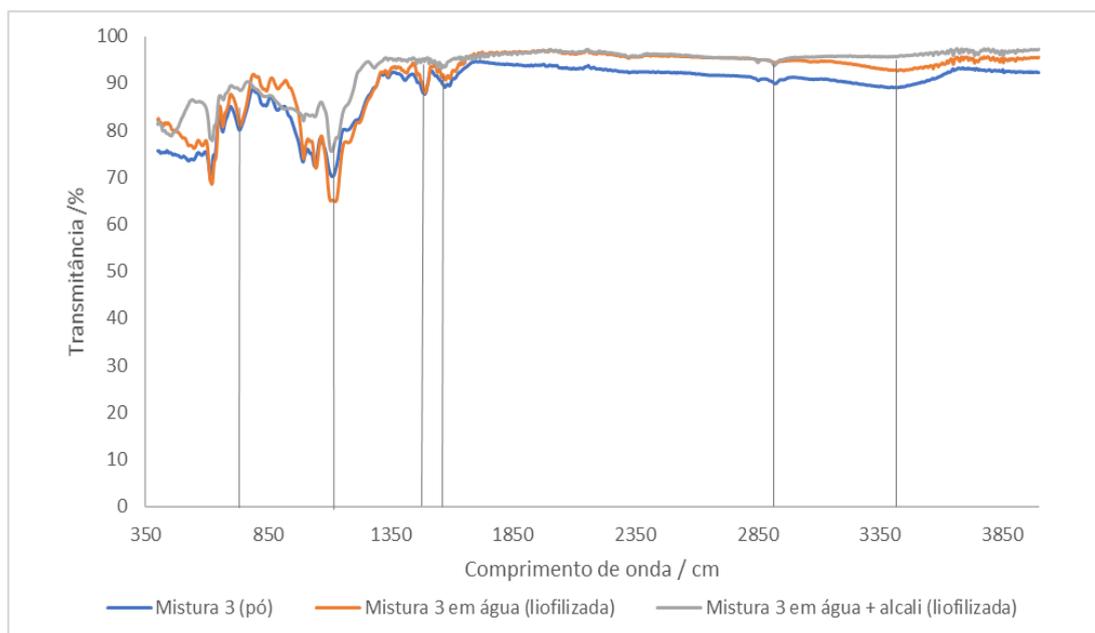
Nas seguintes Figuras apresentam-se os espectros de FTIR para as misturas de corantes, no estado sólido, em solução aquosa e solução aquosa + alcali.



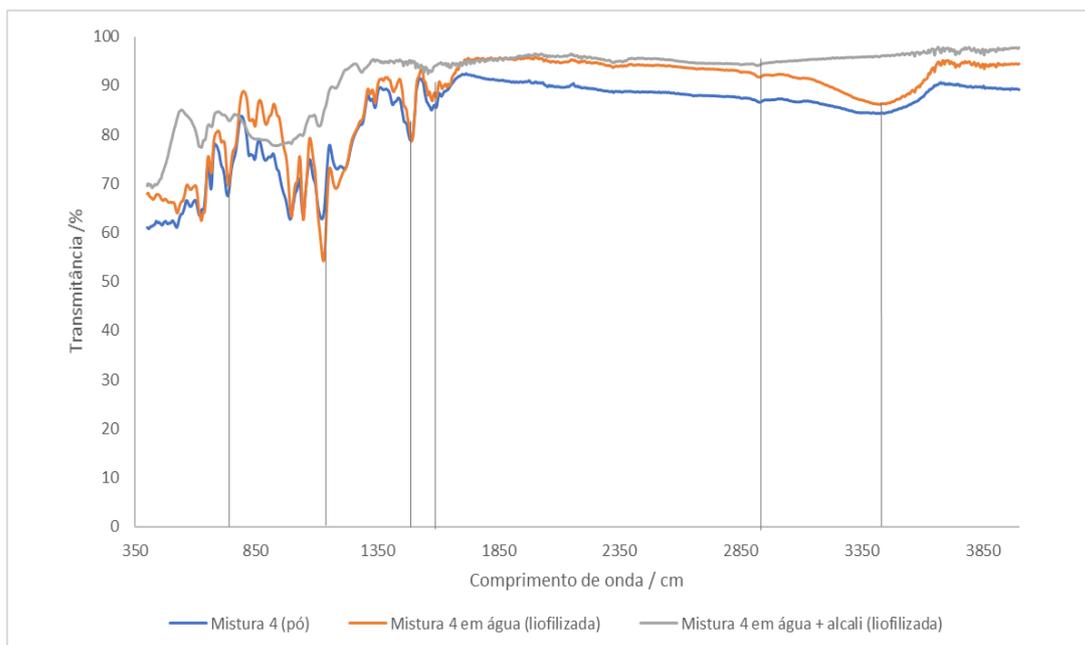
**Figura 33** - Espectros de FTIR da mistura 1 (pó), mistura 1 em água (liofilizado) e mistura 1 em água + alcali (liofilizado).



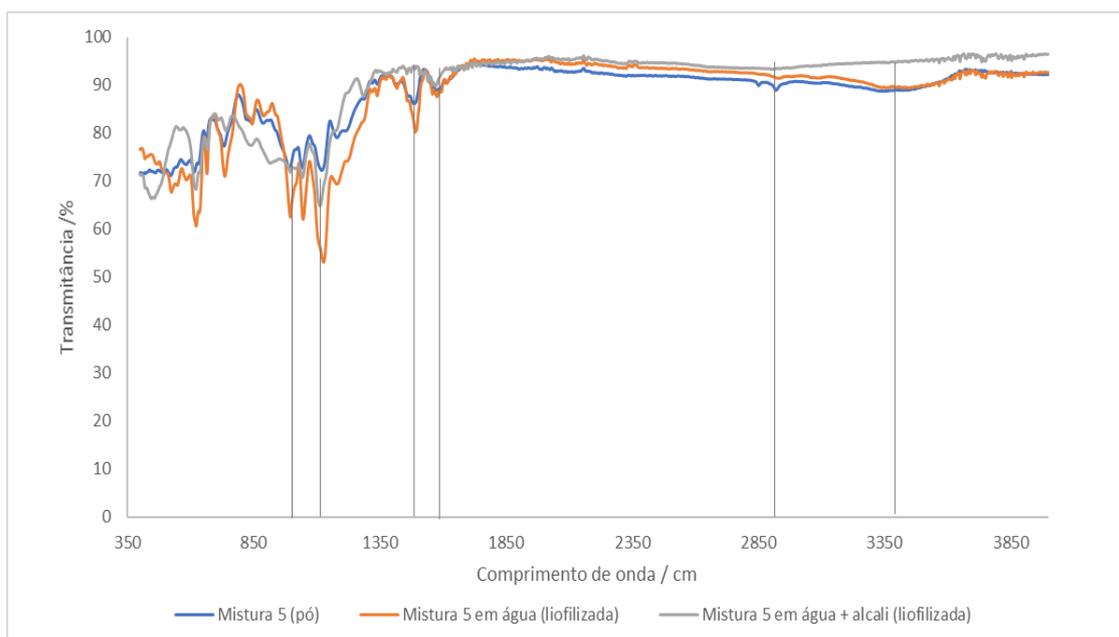
**Figura 34** - Espectros de FTIR da mistura 2 (pó), mistura 2 em água (liofilizado) e mistura 2 em água + alcali (liofilizado).



**Figura 35** - Espectros de FTIR da mistura 3 (pó), mistura 3 em água (liofilizado) e mistura 3 em água + alcali (liofilizado).



**Figura 36** - Espectros de FTIR da mistura 4 (pó), mistura 4 em água (liofilizado) e mistura 4 em água + alcali (liofilizado).



**Figura 37** - Espectros de FTIR da mistura 5 (pó), mistura 5 em água (liofilizado) e mistura 5 em água + alcali (liofilizado).

Os espectros de FTIR das misturas de corantes são idênticos entre si e entre a mistura original e a mistura liofilizada da solução aquosa. Estes espectros apresentam picos que confirmam a presença dos corantes estudados nas misturas. Em todos os espectros

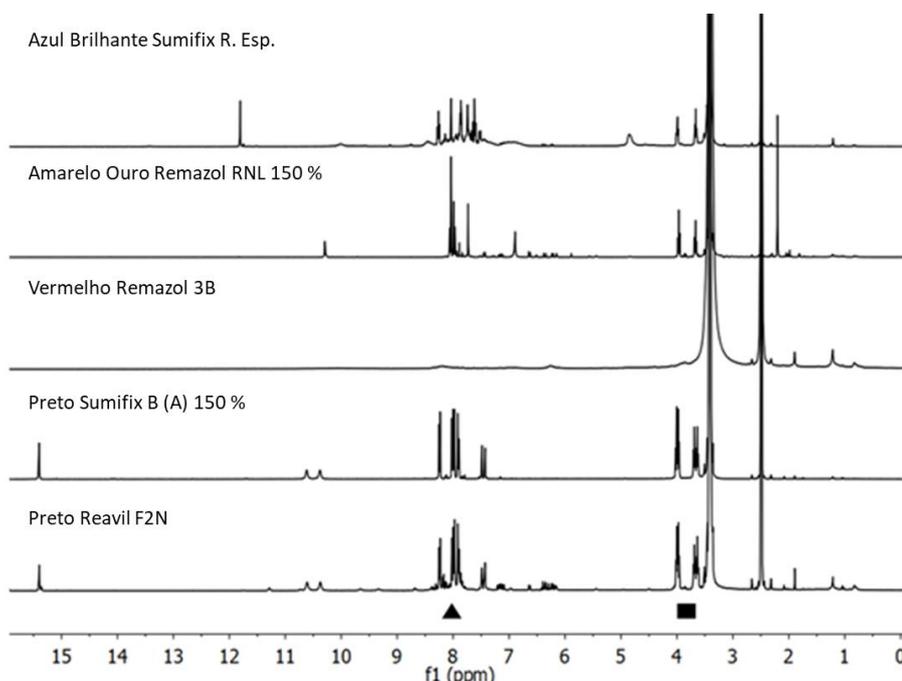
podemos verificar a presença de um pico na zona dos  $1400\text{ cm}^{-1}$ , independentemente da presença de azul, visto que existem sempre outros corantes azo na mistura.

No que concerne aos espectros de todos os corantes que estiveram em solução aquosa + alcali, estes apresentam todos os mesmos picos. Apresentam picos na zona dos  $2900\text{ cm}^{-1}$ , nos  $1500\text{ cm}^{-1}$  e na zona dos  $1000$  aos  $700\text{ cm}^{-1}$ .

## 4.9. Efeito do alcali e da água na hidrólise dos corantes reativos

### 4.9.1. Análise dos espectros de $^1\text{H}$ RMN dos corantes isolados

Todos os corantes foram analisados individualmente, utilizando  $\text{DMSO-d}_6$  como solvente deuterado. Na Figura 38, encontram-se os espectros dos corantes sobrepostos.



**Figura 38** - Espectros de  $^1\text{H}$  RMN dos corantes testados em  $\text{DMSO-d}_6$ . Zona aromática (▲) e zona alifática (■) onde se localiza o segmento  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  adjacente ao grupo reativo.

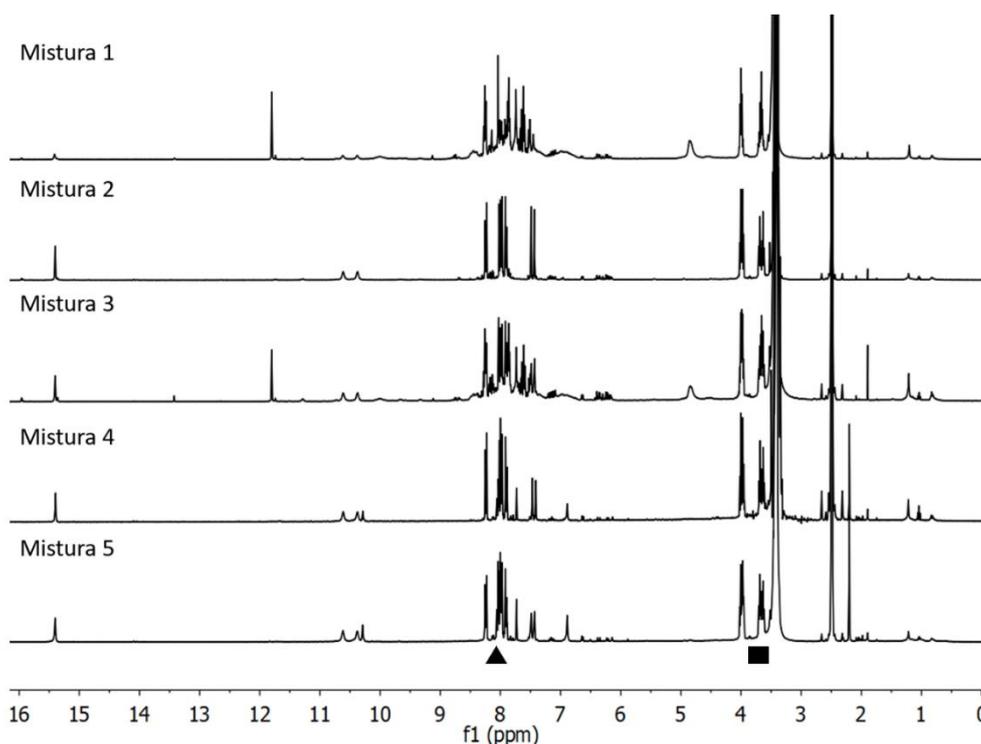
Analisando a Figura, é possível observar que o corante Vermelho Remazol 3B é o único cujo sinal aparece indefinido. É provável que a pureza deste corante seja bastante baixa, levando a uma fraca definição de sinal quando uma amostra deste corante é submetida para análise. Deste modo, mais nenhuma análise ao corante Vermelho foi realizada.

Ambos os corantes pretos (Preto Sumifix e Preto Reavil F2N) apresentam um espectro semelhante. O Segundo apresenta algumas impurezas comparativamente ao primeiro, que é o corante que demonstra maior grau de pureza. Todos os sinais de próton, relativos a ambos os corantes pretos, aparecem no mesmo desvio químico, e com a mesma multiplicidade. Pela análise de RMN, apesar dos corantes terem nomes comerciais diferentes, aparentam ser estruturalmente iguais.

Os espectros dos corantes estão coerentes com as estruturas previamente apresentadas. Sendo maioritariamente constituídos por anéis aromáticos, a maioria dos picos dos corantes estão localizados na zona aromática, entre os  $\delta_H$  7.0-8.5 ppm (▲). Os prótons localizados no segmento do grupo reativo são observados entre os  $\delta_H$  3.5-4.0 ppm (■). Cada  $CH_2$  é observado na forma de tripletos (Corantes Azul e Amarelo), ou como duplo tripletos (Corantes Pretos).

#### 4.9.2. Análise dos espectros de $^1H$ RMN das misturas

Na Figura 39 encontram-se os espectros das misturas. É possível verificar que os prótons adjacentes ao grupo sulfonato são observados no mesmo desvio químico que nos corantes isolados. Na zona aromática ( $\delta_H$  6.5-8.5 ppm, ▲), é possível identificar os diferentes corantes através do desvio químico dos sinais, comparando com os espectros dos corantes isolados.

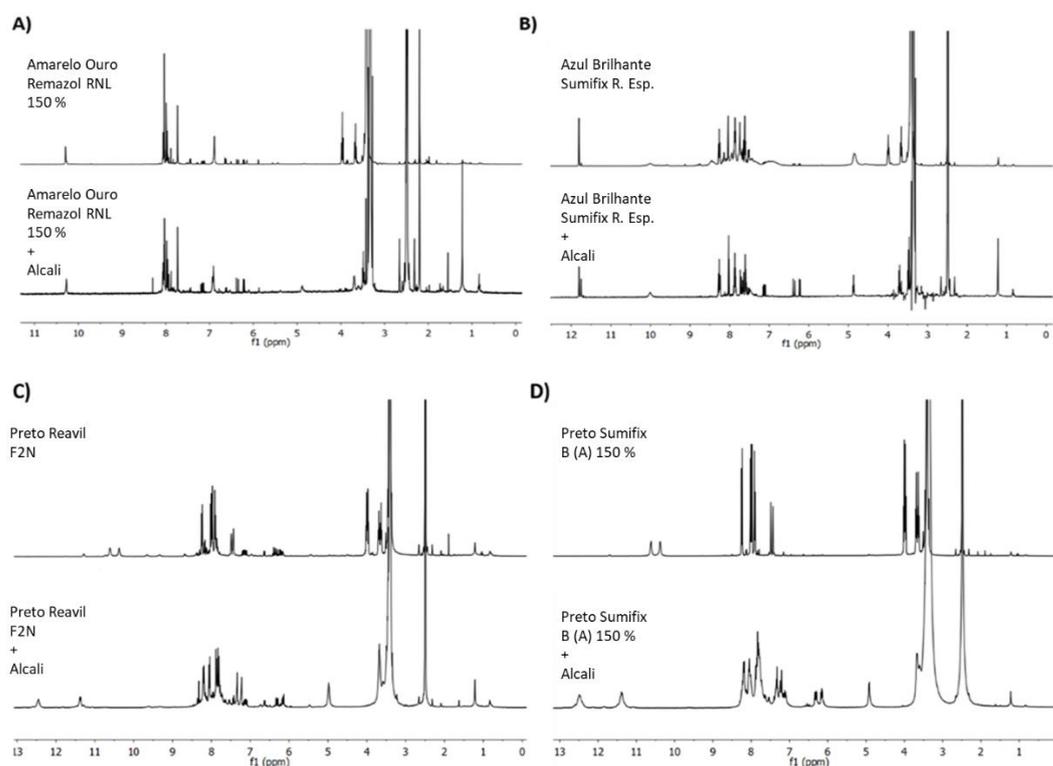


**Figura 39** - Espectros de  $^1\text{H}$  RMN das misturas em  $\text{DMSO-d}_6$ . Zona aromática (▲) e zona alifática (■) onde se localiza o segmento  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  adjacente ao grupo reativo.

#### 4.9.3. Efeito do alcali nos corantes isolados e misturas

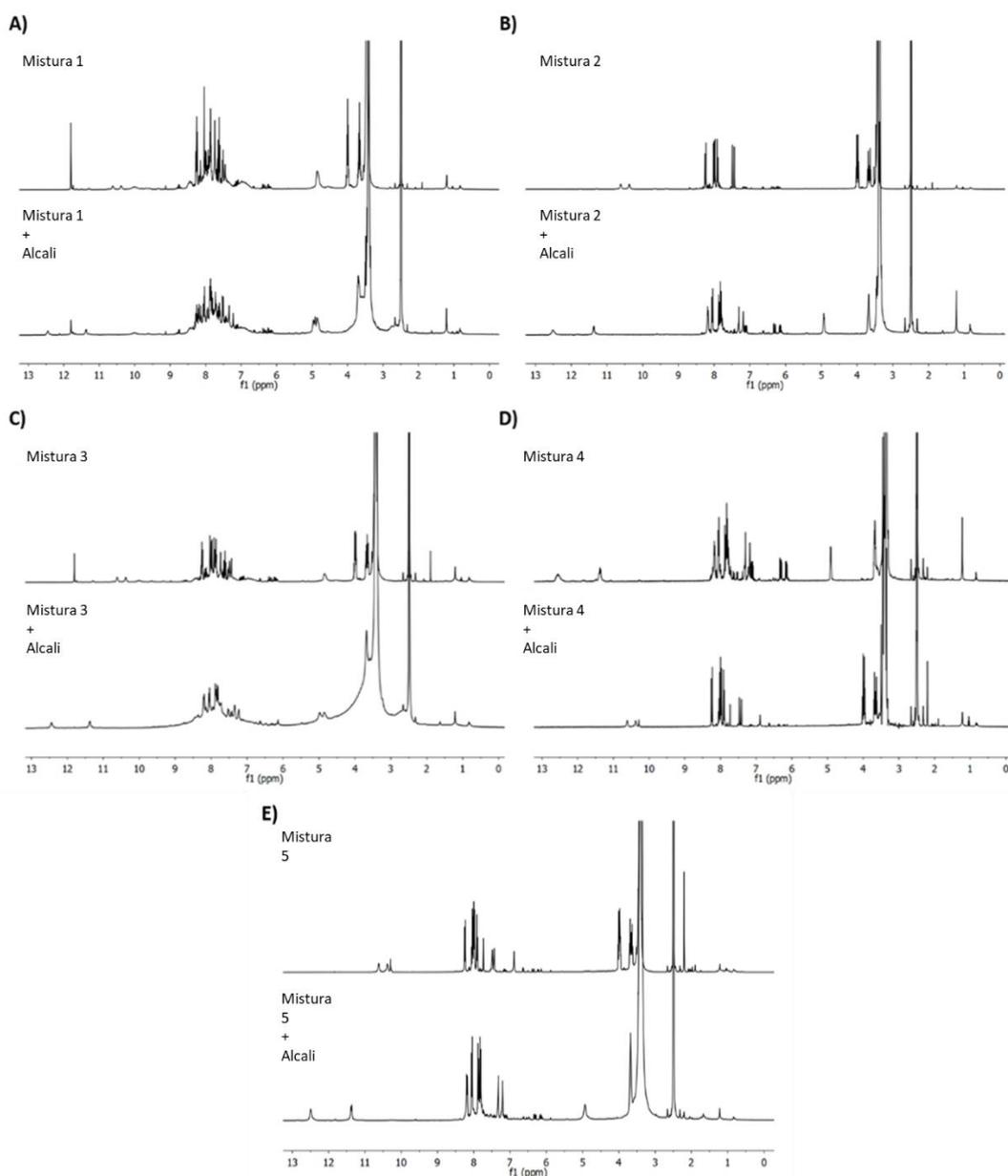
O efeito do alcali na estrutura dos corantes isolados e nas misturas foi estudado por RMN. Imediatamente após adição do alcali à solução de corante, uma alíquota é logo retirada e liofilizada para posterior análise. Ao fim de uma hora de contacto com o alcali, o mesmo procedimento é realizado.

Em todos os corantes isolados e respetivas misturas, verificou-se que ambos os picos dos  $\text{CH}_2$  localizados junto ao grupo reativo sofrem um desvio químico na presença do alcali. Os sinais previamente observados entre os  $\delta_{\text{H}}$  3.5-4.0 ppm passam a estar localizados entre os  $\delta_{\text{H}}$  3.45-3.75 ppm (Figura 40). Visto que o alcali é básico, o grupo reativo do corante é bastante suscetível à sua presença. A passagem dos sinais dos  $\text{CH}_2$  para desvios químicos ligeiramente mais baixos pode ser indicativo que o corante sofre hidrólise aquando a adição do alcali. Alguns prótons aromáticos localizados perto desse segmento também se deslocam ligeiramente para desvios químicos mais baixos (-0.1 ppm).



**Figura 40** - Espectros dos corantes isolados antes e após adição de alcali (0h) à temperatura ambiente: A) Corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % sem e com alcali; B) Corante Azul Brillhante Sumifix R. Esp. sem e com alcali; C) Corante Preto Reavil F2N sem e com alcali; D) Corante Preto Sumifix B (A) 150 % sem e com alcali.

Este fenômeno ocorre imediatamente após a adição do alcali, visto que os espectros ao tempo 0 e após 1 h são iguais. Nos espectros das misturas verifica-se que todos os componentes dessa mistura são afetados de igual forma pelo alcali (Figura 41), sendo observado exatamente o mesmo comportamento que nos espectros dos corantes isolados.



**Figura 41** - Espetros das misturas antes e após adição do alcali (0h) à temperatura ambiente: A) Mistura 1 sem e com alcali; B) Mistura 2 sem e com alcali; C) Mistura 3 sem e com alcali; D) Mistura 4 sem e com alcali; E) Mistura 5 sem e com alcali.

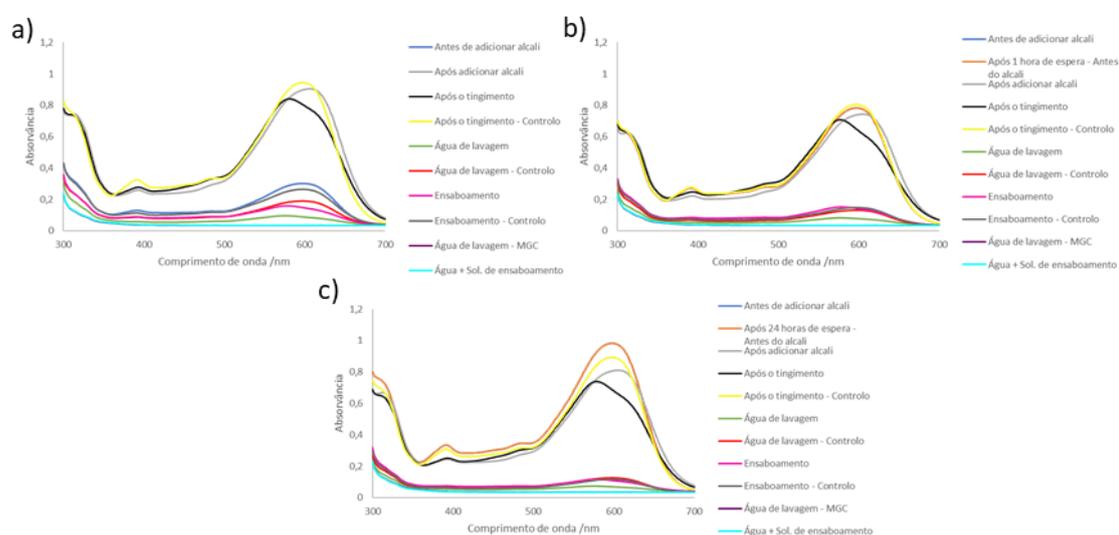
O mesmo procedimento foi realizado a uma temperatura mais elevada (40 °C), no qual foram obtidos exatamente os mesmos espetros que os realizados à temperatura ambiente, em ambos os tempos testados (0 e 1 h).

Este estudo permitiu, apenas, detetar que a reação de hidrólise ocorre, contudo não foi possível perceber em que proporções. Isto porque os corantes não são muito solúveis

no solvente utilizado, DMSO-d<sub>6</sub>, e como tal, apenas se analisou uma pequena fração do corante.

#### 4.10. Efeito do armazenamento dos corantes antes da adição do alcali no processo de tingimento

Na Figura 42 apresentam-se os espectros da solução da mistura de corantes 4, para cada um dos tempos de espera estudados, 0, 1 e 24 h, respetivamente. Neste estudo apresentam-se os espectros de antes da adição do alcali 8, de após a adição do alcali, de após o tingimento, da água de lavagem e da água com solução de ensaboamento.



**Figura 42** - Espectros de todas as etapas do processo de tingimento, para (a) 0 h, (b) 1 h e (c) 24 h de espera (Controlo é a solução de corante à qual não foi adicionado alcali).

Os espectros das soluções antes da adição do alcali mantêm a sua forma independentemente do tempo de espera dos banhos. No entanto, entende-se que com o aumento do tempo de espera há um aumento da intensidade de absorção, o que poderá resultar de fenómenos de evaporação. Adicionalmente é feita a análise dos espectros das soluções logo após o tingimento, em comparação com o momento da adição do alcali sendo, portanto, possível perceber que o tempo que o banho espera até a adição do alcali, não influencia o espectro da solução de tingimento. A etapa seguinte do processo de tingimento consistiu em passar por água a amostra de tecido. A análise da água de lavagem é crucial para entender se a água adquire o espectro dos corantes,

de forma a entender se há uma grande fração de corante que não reagiu com a fibra durante o tingimento. Esta fração de corante que não reagiu pode consistir numa fração do corante que sofreu hidrólise. O espectro da água utilizada para a lavagem do tecido adquire o mesmo espectro da mistura de corantes utilizada para tingir a fibra. Admite-se então que uma parte das moléculas de corante colocadas no banho, não reagem com a fibra, podendo se tratar das moléculas que sofreram hidrólise e/ou das moléculas que naturalmente já não reagiriam devido à saturação da fibra. Contudo não se verifica nenhuma diferença considerável entre os espectros dos três tempos de espera. Relativamente à solução de ensaboamento do tecido, esta foi analisada e percebeu-se que o espectro da solução aquosa de ensaboamento adquire o mesmo formato do espectro da mistura. No entanto não é possível detetar diferenças entre os espectros das diferentes condições.

Os valores de pH das soluções em cada uma das etapas e diferentes tempos de espera foram avaliados e encontram-se apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Valores de pH da solução de corante ao longo de todo o processo de tingimento

Etapa do Processo	Tempo de espera 0 h	Tempo de espera 1 h	Tempo de espera 24 h
Corante + água	6,086	6,086	5,584
Corante + água - Controlo	6,086	6,086	5,584
Corante + água após tempo de espera	-	6,133	5,694
Corante + água + alcali	13,200	13,675	13,740
Corante + água + alcali - após tingimento	13,683	13,526	13,723
Corante + água – controlo –após tingimento	5,975	6,797	5,715
Água de lavagem	10,619	10,739	10,548
Água de lavagem - Controlo	6,925	6,781	6,522
Água com solução de ensaboamento	5,172	5,156	4,678
Água com solução de ensaboamento - Controlo	4,871	4,952	4,498

**Controlo** – Solução de corante à qual não foi adicionado alcali.

Os valores de pH acima apresentados permitem confirmar que com a adição do alcali, o banho torna-se mais alcalino e que após o tingimento, e reação do corante com a fibra de algodão, não há uma variação do pH do banho, mantendo-se este semelhante. A água utilizada para lavar a amostra adquire um pH básico, no entanto não atinge os valores do banho. Após o ensaboamento, com uma solução ácida, a solução de lavagem adquire um pH que poderá se assemelhar ao pH da amostra.

#### 4.11. Efeito da proporção de banho fresco

O banho no balseiro vai sendo consumido ao longo do processo de tingimento e é imperativo que seja constantemente renovado. Assim sendo, entendeu-se que seria crucial avaliar esta situação e para tal, definiram-se três proporções de banho fresco, diferentes e aleatórias, para de alguma forma imitar grosseiramente aquilo que acontece na prática na MGC. De forma a avaliar o efeito da adição de banho fresco na cor final, procedeu-se ao tingimento do algodão com adição de diferentes percentagens de banho fresco e avaliaram-se as coordenadas de cor do tecido final. Na Tabela 8 estão apresentados os valores obtidos para o  $\Delta E$  das misturas 1 a 5. Os valores das coordenadas luminosidade, saturação e tonalidade encontram-se apresentados nas duas primeiras tabelas do Anexo 6.

**Tabela 8** - Valores de  $\Delta E$  das misturas 1, 2, 3, 4 e 5, de acordo com a fração de banho fresco no banho de tingimento

Banho utilizado no tingimento anterior Banho fresco	$\Delta E$				
	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	Mistura 5
$\frac{80\%}{20\%}$	0,77 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,34 ± 0,02	0,16	0,15 ± 0,03
$\frac{50\%}{50\%}$	0,79	0,87 ± 0,02	0,91 ± 0,02	0,21	0,53 ± 0,01
$\frac{20\%}{80\%}$	1,11 ± 0,02	0,48 ± 0,05	0,56 ± 0,06	0,28	0,83 ± 0,21

**Padrão:** Amostra tingida no momento imediato à elaboração da mistura e adição do alcali (100 % Banho fresco). O valor de  $\Delta E$  só se torna significativo para diferenças superiores a 0,50.

Todas as misturas, exceto a 1, apresentam um valor de  $\Delta E$  semelhante para o banho 100 % fresco e para o banho 80 %/20 %. Já quando o tingimento é realizado com 50 % de banho fresco ou com 80 %, todas as misturas demonstram uma diferença significativa, com exceção da mistura 4.

Adicionalmente foram analisadas mais três misturas de corantes, a mistura 6, 7 e 8. A Tabela 16 do Anexo 6, resume os valores das coordenadas do sistema CMC para essas misturas. Relativamente às misturas 6 e 7, não se denota nenhuma diferença significativa na cor das amostras tingidas com diferentes proporções de banho fresco. Como tal, o facto de no *foulard*, em cada instante, haver diferentes frações de banho renovado, não influencia a cor final do tecido.

Na mistura 8 verificou-se que quando o banho é composto maioritariamente por banho mais antigo o valor de  $\Delta E$  é um pouco alto, devido a uma ligeira diferença na tonalidade. No entanto, quando o banho contém 80 % de banho fresco e 20 % de banho antigo, a amostra assemelha-se à tingida com banho 100 % fresco, visto que o banho, apesar de já ter sido feito anteriormente, não tinha muito tempo de contacto entre os corantes, em solução com água, e o alcali. Adicionalmente, o banho fresco adicionado pode ter sido realizado com um menor erro.



## CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Terminado o presente trabalho, é possível afirmar que os principais objetivos definidos inicialmente foram atingidos, visto que foi possível recolher algumas conclusões relevantes sobre os problemas levantados pela MGC.

A MGC deparava-se com alguma falta de uniformidade e reprodutibilidade no tingimento de fibras de algodão com corantes reativos e como tal, foi crucial planificar uma série de estudos que permitissem, como um todo e individualmente, tirar conclusões acerca da estabilidade dos corantes e identificar o problema. Assim sendo, recorreu-se ao espectrofotómetro para averiguar se a estabilidade espectral dos corantes era afetada pela temperatura e pelo tempo de contacto dos corantes com a água e alcali. A técnica de NIR permitiu obter uma informação, mais sensível, da influência do tempo de contacto dos corantes com a água e com o alcali, mas também da temperatura de acondicionamento. Adicionalmente, estudou-se, por FTIR, se havia alguma alteração do espectro dos corantes caso estivessem em solução com água e alcali. Contudo nenhuma das técnicas anteriores permitiram determinar a ocorrência de hidrólise, apenas determinaram os pontos de viragem para a instabilidade dos corantes em estudo. Assim sendo, avaliaram-se os corantes, com recurso a RMN, estudando a influência da presença de alcali na solução a diferentes temperaturas.

Com recurso a RMN verificou-se que os corantes quando colocados em contacto com alcali sofrem um desvio químico dos picos dos  $\text{CH}_2$  localizados junto ao grupo reativo, o que se subentende que se trata da reação de hidrólise. Consequentemente, os corantes tornam-se indisponíveis para reagir com a fibra de algodão. A reação de hidrólise é favorecida pelo pH alcalino.

Comprovou-se, complementarmente, que os corantes quando colocados em solução com água à temperatura ambiente, nos balseiros, podem ficar no período estudado, 72 h, sem se alterarem. Contudo para misturas de corantes mais claras, como a mistura 6, 7 e 8, os banhos não devem permanecer mais de 24 h a temperaturas próximas dos 40 °C. Adicionalmente, estudou-se a estabilidade espectral dos corantes quando colocados em solução com alcali, e percebeu-se que estes alteram passado pouco

tempo de ensaio. Assim sendo, quando o banho de corante é misturado com o alcali, este deve ser rapidamente utilizado, visto que leva a uma alteração da cor final do tecido. Estas alterações, não ajudam a comprovar a ocorrência de hidrólise, no entanto é possível que ocorram devido a esta reação.

Estudou-se, ainda, diferentes condições de armazenamento tendo-se constatado que não se verifica nenhuma diferença estrutural nos corantes, caso sejam armazenados a 25, a 4 ou a -20 °C. Assim sendo, é mais prejudicial para a estrutura dos corantes se armazenados a altas temperaturas, próximo de 40 °C, do que quando armazenados a temperaturas negativas.

A análise realizada com recurso a FTIR tinha como intuito perceber se havia alguma alteração na estrutura química dos corantes quando estes eram colocados em solução com água e em solução com água e alcali, tendo-se verificado que a água não afeta a estrutura química de nenhum dos corantes. Contudo o estudo realizado para averiguar se o alcali afetava a estrutura não foi conclusivo, visto que todos os corantes apresentaram o mesmo espectro. Possivelmente devido à camuflagem do espectro do corante pelo espectro do alcali. Posto isto, não foi possível utilizar este método para comprovar a ocorrência de hidrólise, favorecida pelo pH alcalino.

O estudo que consistia em simular o processo de tingimento, englobando todas as etapas, desde a preparação do banho até ao ensaboamento, permitiu compreender e confirmar que quanto mais tempo o banho esperar para proceder à etapa de tingimento, maior será a capacidade de absorção da luz, possivelmente devido a fenómenos de evaporação. Como tal, os banhos devem ser armazenados em balseiros acondicionados.

No processo de tingimento, quando se inicia o tingimento da fibra de algodão, o banho é colocado no balseiro do *foulard*, onde se procede à mistura com alcali. Contudo com o início do tingimento o banho é gradualmente consumido havendo a necessidade de o repor, simultaneamente. Assim, simulou-se esta situação, tingindo 4 amostras de tecido com diferentes frações de banho fresco. Percebeu-se que, quando o banho é composto, unicamente por 20 % de banho fresco este assemelha-se ao banho 100 % fresco, porque é formado maioritariamente pelo banho utilizado no primeiro tingimento, exceto para

a mistura 1. Quando o tingimento é realizado com um banho que só contém 50 % de banho fresco as amostras apresentaram uma diferença de cor significativa, à exceção da mistura 4. O mesmo verificou-se para o tingimento efetuado com 80 % de banho fresco. Assim, é possível verificar que a adição de banho pode levar ao aparecimento de manchas no tecido tingido, a partir de 50 %.

Apesar dos excelentes resultados, futuramente, seria crucial realizar um estudo focado na reação de hidrólise e entender em que proporções esta ocorre, visto que neste trabalho apenas se constatou que esta acontece. Ainda, fazer um estudo idêntico ao realizado, mas para as restantes etapas do processo industrial de tingimento, maturação, lavagem e ensaboamento. Adicionalmente, seria interessante analisar outro conjunto de corantes, de forma a ter um estudo de cada um dos corantes reativos utilizados pela MGC.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, J. (2010). *Aplicação de técnicas de RMN em solução ao estudo de sistemas químicos e biológicos*. Universidade de Lisboa.
- Antunes, M. I. de S. (2019). *Hidrólise de Corantes Reativos*. Universidade do Minho.
- Beltrame, L. T. C. (2006). *Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Beninger. (2019). *Dyeing Solutions*. Beninger. [https://beningergroup.com/fileadmin/user\\_upload/downloads/textile\\_finishing/only\\_en/washing\\_en.pdf](https://beningergroup.com/fileadmin/user_upload/downloads/textile_finishing/only_en/washing_en.pdf)
- Broadbent, A. D. (2001). *Basic Principles of Textile Coloration*. Society of Dyers and Colourists.
- Cardoso, C. (2014). Portugal Global. *Portugal Global*, 113, 12–23.
- Carvalho, M. J. da S. (2004). *Tramas que o Design Tece*. Universidade do Porto.
- Chinta, S. K., & Vijaykumar, S. (2013). Technical Facts & Figures of Reactive Dyes Used in Textiles. *International Journal of Engineering and Management Sciences*, 4(3), 308–312.
- Direção Geral das Atividades Económicas. (2018). *Indústria Têxtil e Vestuário (Sinopse)*. República Portuguesa - Direção Geral das Atividades Económicas.
- Ferreira, C., & Costa, J. (2018). *Introdução ao processo de fabrico - Acabamento têxteis (MGC)*.
- Gamito, M. M. A. A. (2005). *A Cor na Formação do Designer*. Universidade Técnica de Lisboa.
- Gomes, J. I. N. R. (2000). *Química da cor e dos corantes*.
- Gonçalves, R. A. M. (2017). *Otimização do tingimento de fibras de algodão com corantes reativos bifuncionais*. Universidade do Minho.
- Menezes, J. C., Ferreira, A. P., Rodrigues, L. O., Brás, L. P., & Alves, T. P. (2009). Chemometrics Role within the PAT Context: Examples from Primary Pharmaceutical Manufacturing. *Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 4, 313–355.
- MINOLTA SENSING AMERICAS, INC., K. (2020). *Color Consistency with the CMC Tolerance System*.
- MIT. (2020). Fundamentals of spectroscopy. In *Introduction to Experimental Chemistry* (p. 8). Massachusetts Institute of Technology - Open Course Ware.
- Ojstršek, A., Doliška, A., & Fakin, D. (2008). Analysis of Reactive Dyestuffs and Their Hydrolysis by Capillary Electrophoresis. *Analytical Sciences*, 24(12), 1581–1587.
- Oleari, C. (2016). *Standard Colorimetry: Definitions, Algorithms and Software* (First edit).

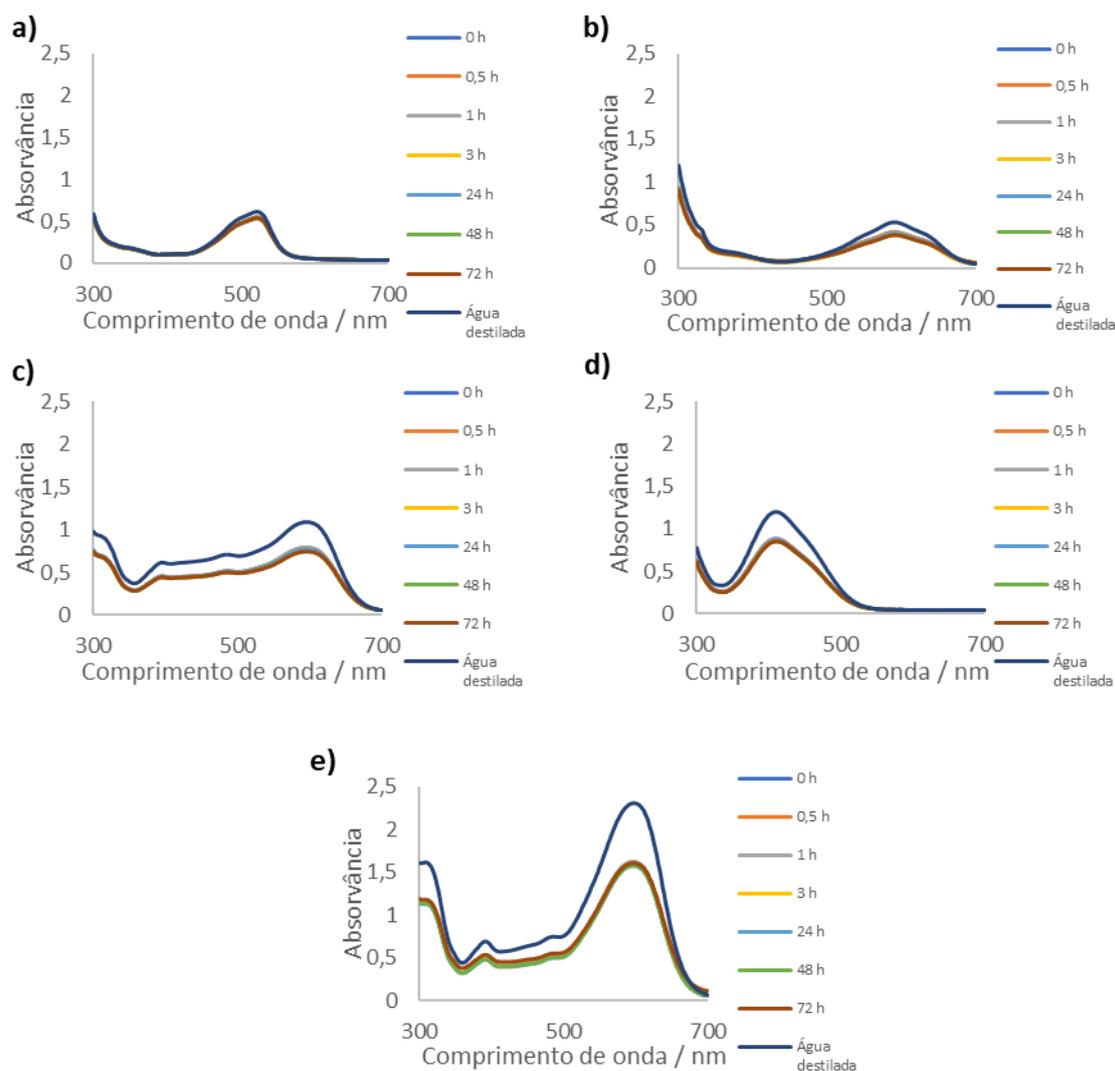
Wiley.

- Ozaki, Y., & Futami, Y. (2017). Near-Infrared Spectroscopy. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3, 40–49.
- Pevelen, D. D. Le, & Tranter, G. E. (2017). FT-IR and Raman Spectroscopies, Polymorphism Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3, 750–761.
- R., P., & E., G. (2013). The use of enzymatic techniques in the finishing of technical textiles. In *Woodhead Publishing* (Vol. 1). <https://www.sciencedirect.com/book/9780857094339/advances-in-the-dyeing-and-finishing-of-technical-textiles#book-info>
- Sá, M. M. A. M. de. (2008). *Aplicação de β-Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis*. Universidade do Minho.
- Salem, V. (2010). Tingimento Têxtil. In *Blucher: Golden Tecnologia*. Edgard Blücher Ltda.
- Shang, S. M. (2012). Process control in dyeing of textiles. In *Process Control in Textile Manufacturing* (pp. 300–338). Woodhead Publishing Limited.
- Silva, M. G. (2018). *Corantes Naturais no Tingimento e Acabamento Antimicrobiano e Anti-UV de Fibras Têxteis*. Universidade do Minho.
- Sindhu, R., Binod, P., & Pandey, A. (2015). *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*. Elsevier.
- Sousa, R. G. A. de. (2010). *Caracterização de produtos finais com diferentes especificações de qualidade nas diferentes fibras têxteis*. Instituto Politécnico de Bragança.
- Sousa, M. (2016). *Estudo da Reprodutibilidade Laboratorial no Processo de Tingimento Têxtil*. Universidade do Porto.
- Soutinho, H. F. da C. (2006). *Design funcional de vestuário interior*. Universidade do Minho.
- The Editors of Encyclopaedia Britannica. (1998). *Colorimetry*. Britannica; The Editors of Encyclopaedia Britannica.
- Thiagarajan, P., & Nalankilli, G. (2014). Effect of Reactive Dyes Structure on Light Fastness. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 3(2), 1593–1596.
- Vilela, A. P. P. (2018). *Otimização do processo de tingimento pós-confeção de artigos de algodão e linho com corantes reativos*. Universidade do Minho.

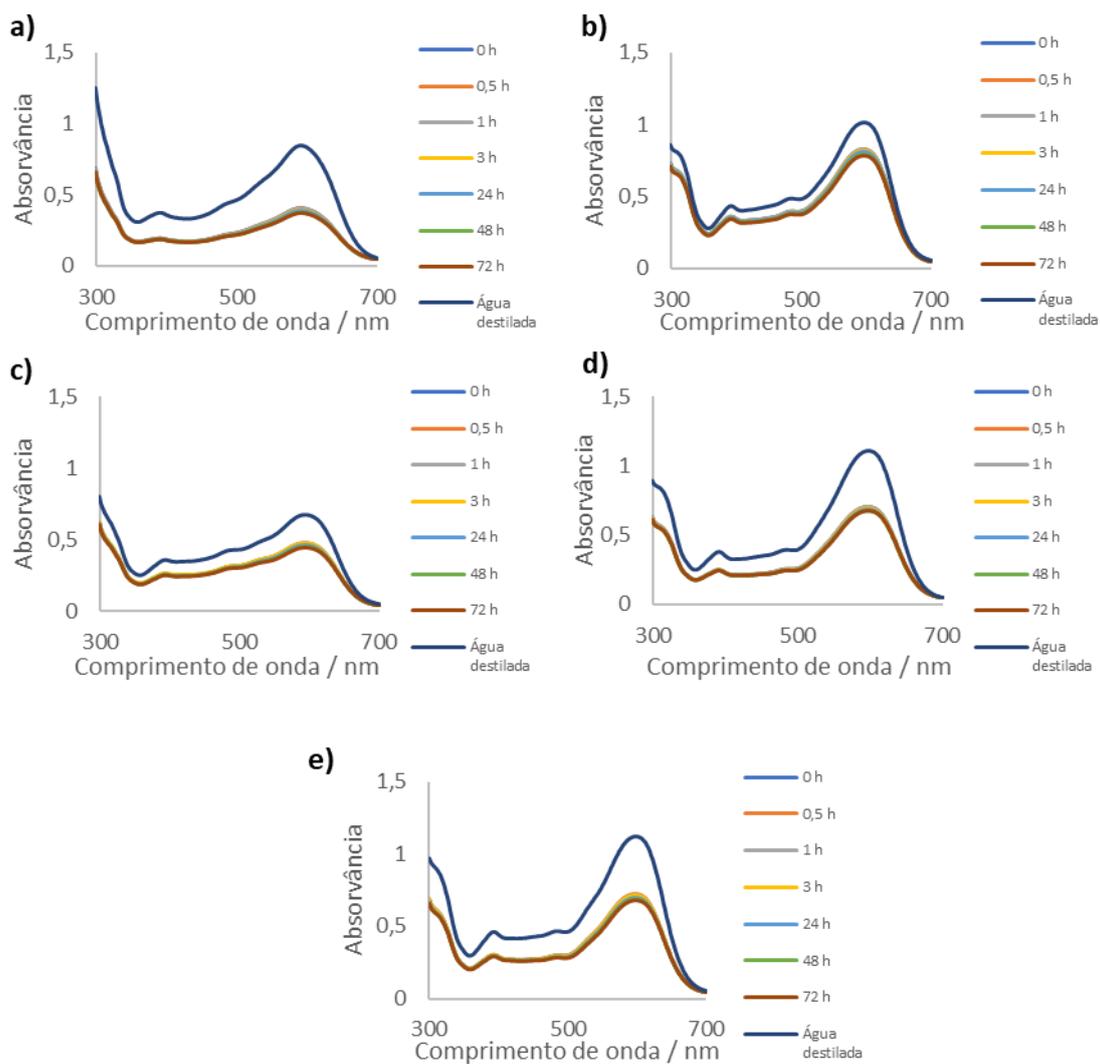
## ANEXOS

## Anexo 1 – Estudo dos corantes em solução com água do processo

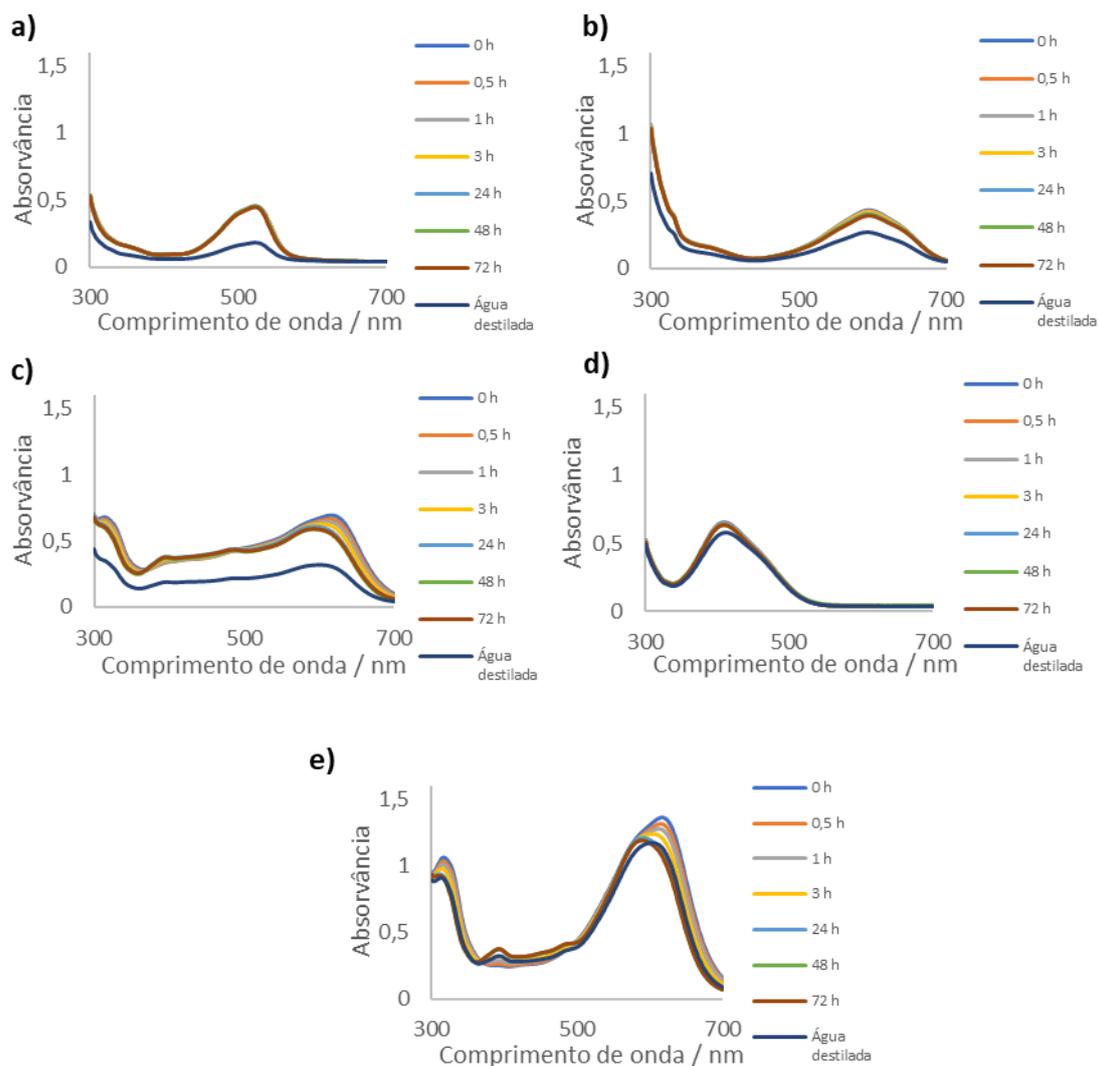
Nas seguintes Figuras encontram-se apresentados os espectros dos corantes isolados, com e sem alcali, e das misturas de corantes, com e sem alcali, ambos em solução com água do processo.



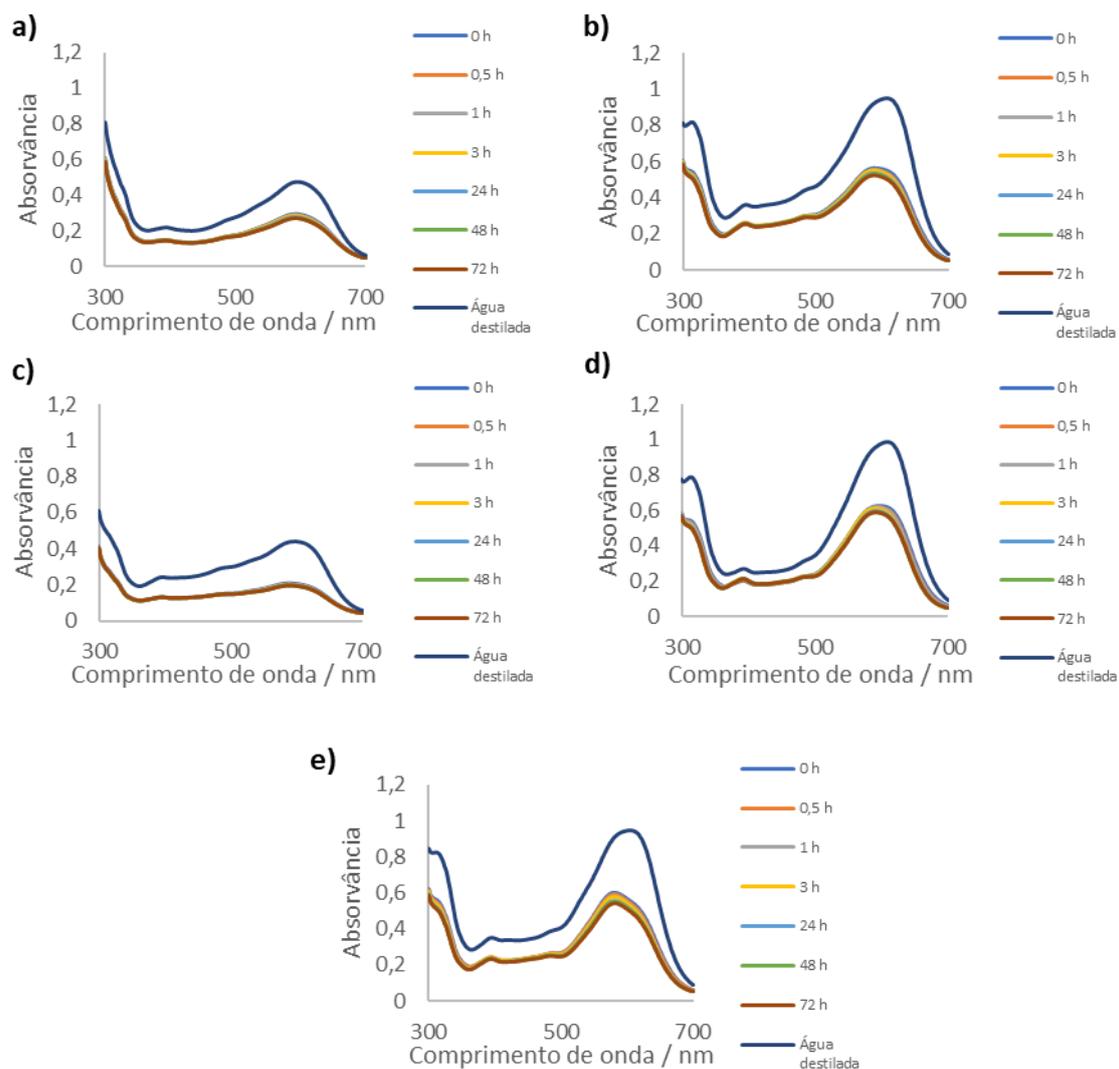
**Figura 43** - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, sem alcali em solução com água do processo, na zona do visível, a 25 °C.



**Figura 44** - Espectro do (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, sem alcali em solução com água do processo, na zona do visível, a 25 °C.



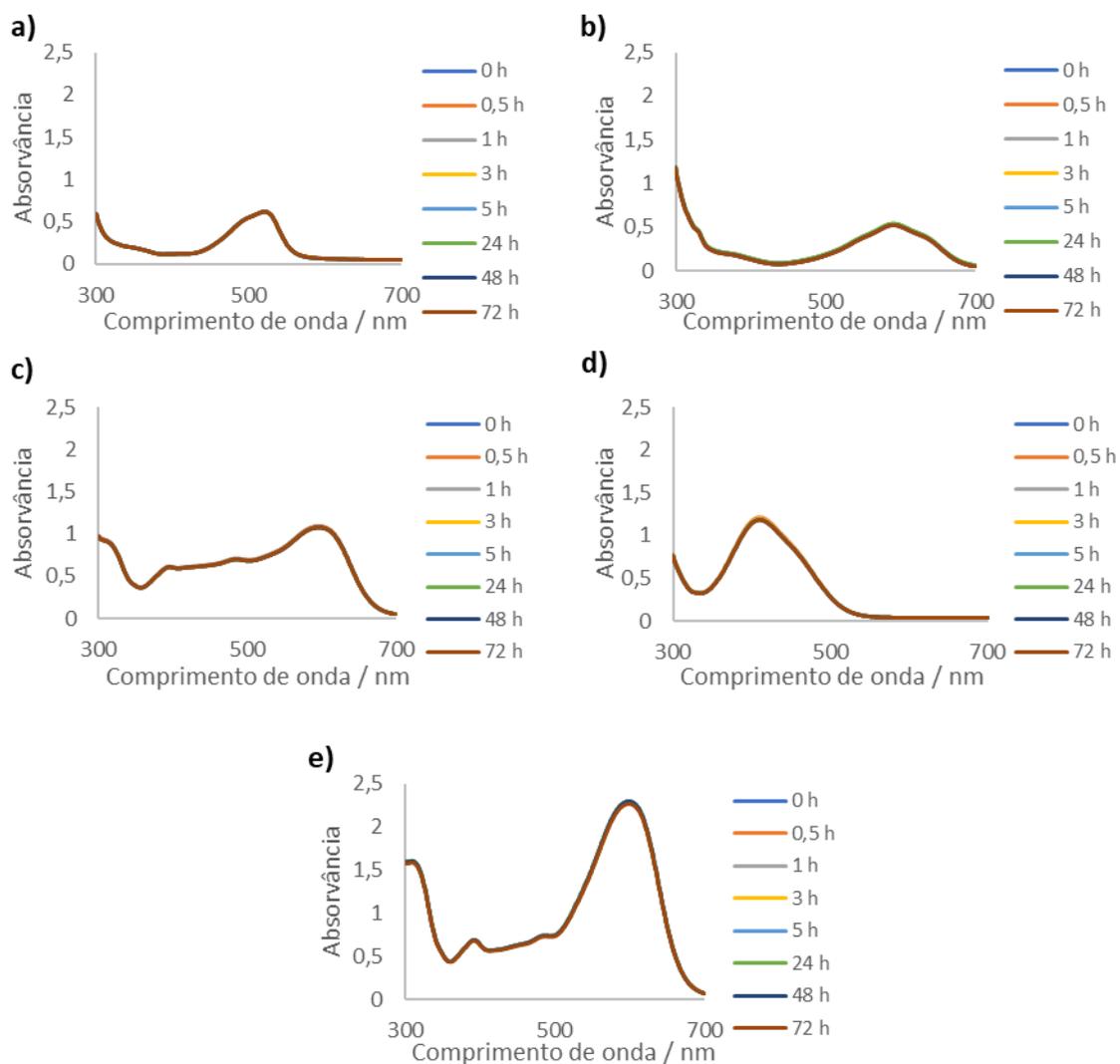
**Figura 45** - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, com alcali em solução com água do processo, na zona do visível, a 25 °C.



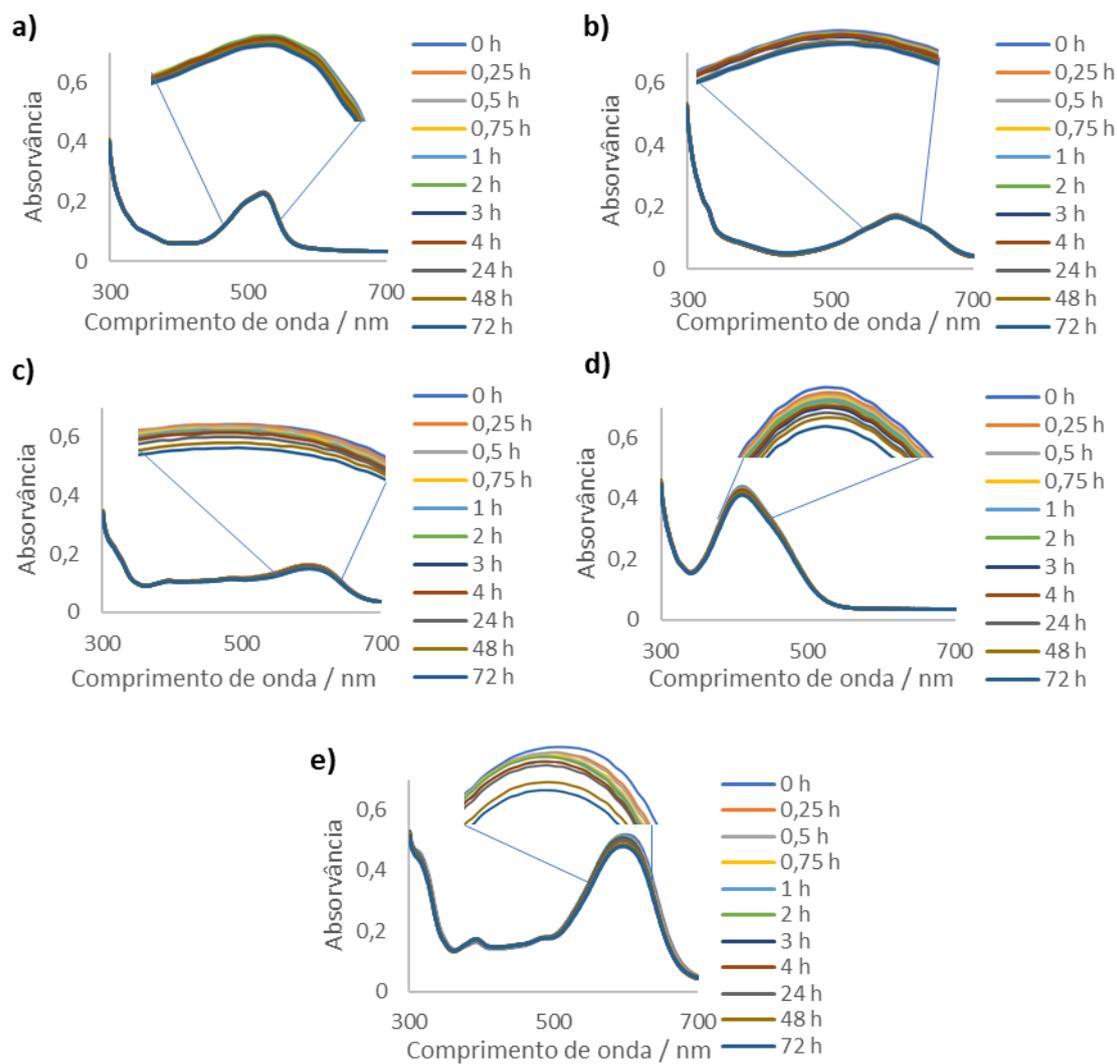
**Figura 46** - Espectro do (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3, (d) mistura 4 e (e) mistura 5, com alcali em solução com água do processo, na zona do visível, a 25 °C.

## Anexo 2 – Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na estabilidade dos corantes reativos – temperatura ambiente

Os espectros na zona do visível para corantes isolados, na ausência e na presença de alcali, encontram-se apresentados nas seguintes Figuras.



**Figura 47** - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, sem alcali, na zona do visível, a 25 °C.



**Figura 48** - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, com alcali, na zona do visível, a 25 °C.

### Anexo 3 – Efeito do tempo de contacto com alcali na viabilidade dos corantes reativos – temperatura ambiente

Na Tabela 9 estão apresentadas as coordenadas, luminosidade, saturação e tonalidade, do Sistema CMC para as misturas 1, 2, 3, 4 e 5, ao longo de 18 minutos de contacto do alcali ( $t_c$ ) com a solução de corante.

**Tabela 9** - Valores da luminosidade, saturação e tonalidade das misturas 1, 2, 3, 4 e 5 de acordo com o tempo de contacto com alcali

$t_c/\text{min}$	Mistura 1			Mistura 2			Mistura 3			Mistura 4			Mistura 5		
	$\Delta L^*$ /SL	$\Delta C^*$ / SC	$\Delta H^*$ / SH	$\Delta L^*$ / SL	$\Delta C^*$ / SC	$\Delta H^*$ / SH	$\Delta L^*$ / SL	$\Delta C^*$ / SC	$\Delta H^*$ / SH	$\Delta L^*$ / SL	$\Delta C^*$ / SC	$\Delta H^*$ / SH	$\Delta L^*$ /SL	$\Delta C^*$ / SC	$\Delta H^*$ / SH
2	-0,24 ± 0,01	-0,19 ± 0,01	0,03 ± 0,02	-0,47	-0,43 ± 0,02	0,14 ± 0,02	-0,41 ± 0,01	-0,24 ± 0,05	0,08 ± 0,04	-0,23	-0,06	0,15 ± 0,01	0,21	-0,02 ± 0,01	-0,03 ± 0,03
4	-0,52 ± 0,01	-0,29 ± 0,02	0,01 ± 0,02	-0,53	-0,16 ± 0,02	0,09 ± 0,02	-0,59 ± 0,01	-0,34 ± 0,02	0,10 ± 0,07	-0,36	0,01 ± 0,01	0,12	-0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,09 ± 0,01
6	-0,41 ± 0,01	-0,2 ± 0,02	-0,07 ± 0,01	-0,72 ± 0,01	-0,16	0,18 ± 0,01	-0,29 ± 0,01	-0,45 ± 0,06	0 ± 0,02	-0,54	-0,13 ± 0,01	0,1 ± 0,01	-0,08	0,06 ± 0,02	0,06 ± 0,04
8	-0,52 ± 0,01	-0,25 ± 0,01	0,05 ± 0,03	-0,69	-0,23 ± 0,01	0,13 ± 0,02	-0,07 ± 0,01	-0,31 ± 0,01	0,13 ± 0,01	-0,25	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,32 ± 0,01	-0,02 ± 0,04	0,07 ± 0,05

$t_c/\text{min}$	Mistura 1			Mistura 2			Mistura 3			Mistura 4			Mistura 5		
	$\Delta L^*$ /SL	$\Delta C^*$ / SC	$\Delta H^*$ / SH	$\Delta L^*$ / SL	$\Delta C^*$ / SC	$\Delta H^*$ / SH	$\Delta L^*$ / SL	$\Delta C^*$ / SC	$\Delta H^*$ / SH	$\Delta L^*$ / SL	$\Delta C^*$ / SC	$\Delta H^*$ / SH	$\Delta L^*$ /SL	$\Delta C^*$ / SC	$\Delta H^*$ / SH
<b>10</b>	-0,49 ± 0,01	-0,30 ± 0,01	0 ± 0,01	-0,60	0,17 ± 0,01	0,36 ± 0,02	-0,76 ± 0,01	-0,50 ± 0,03	0,16 ± 0,02	-0,33	0,04	0,06 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,08 ± 0,03	0,16 ± 0,03
<b>12</b>	-0,46 ± 0,01	-0,24 ± 0,01	-0,03 ± 0,01	-0,61	0,15 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,51 ± 0,01	-0,05 ± 0,05	0,02 ± 0,01	-0,41	0,01	0,11	-0,21 ± 0,01	0,08 ± 0,03	0,23 ± 0,03
<b>14</b>	0,6 ± 0,01	-0,21 ± 0,01	0,09 ± 0,02	-0,71	-0,14 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,37 ± 0,01	-0,27 ± 0,12	0,11 ± 0,03	-0,4 ± 0,01	-0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,19	0,09 ± 0,01	0,19 ± 0,01
<b>16</b>	-0,68 ± 0,01	-0,19 ± 0,03	0,1 ± 0,05	-0,74 ± 0,01	-0,06 ± 0,02	0,29 ± 0,03	0,37 ± 0,03	-0,27 ± 0,01	0,14 ± 0,02	-0,39	-0,05 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,35 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,25 ± 0,03
<b>18</b>	0,65 ± 0,01	-0,02 ± 0,01	-0,03 ± 0,02	-0,79	-0,01 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,44 ± 0,01	-0,2 ± 0,01	0,17 ± 0,04	-0,57	-0,07	0,13 ± 0,01	0,61 ± 0,01	0,55 ± 0,05	0,20 ± 0,05

**Padrão:** Amostra tingida no momento imediato à elaboração da mistura e adição do alcali. O valor de  $\Delta E$  só se torna significativo acima de 0,50.

Na Tabela 10 estão apresentadas as coordenadas do Sistema CMC para as misturas 6, 7 e 8, ao longo de 18 minutos de contacto do alcali ( $t_c$ ) com a solução de corante.

**Tabela 10** - Sistema CMC das misturas 6, 7 e 8 de acordo com o tempo de contacto com alcali

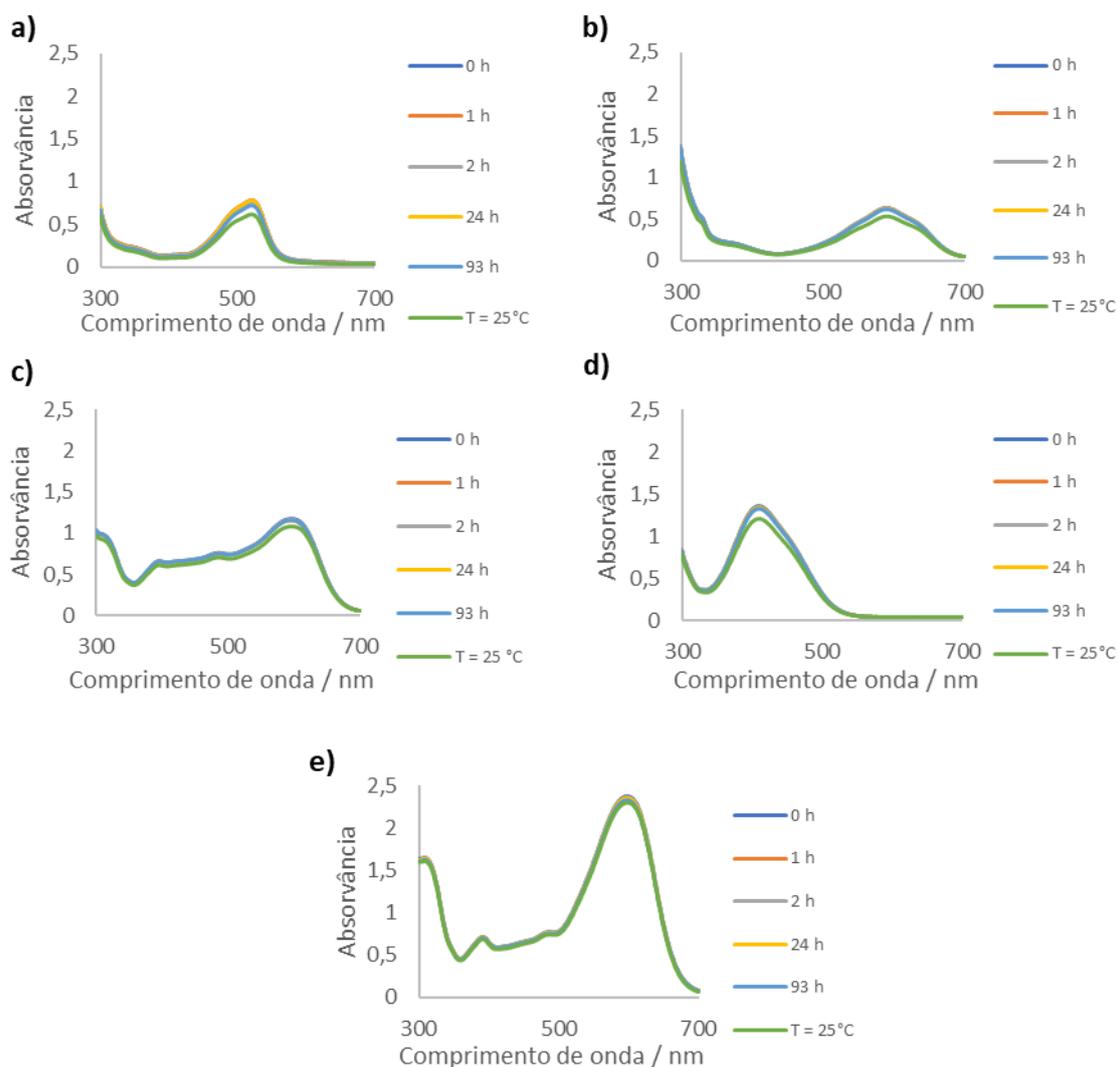
$t_c/\text{min}$	Mistura 6				Mistura 7				Mistura 8			
	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$
<b>2</b>	0,35	-0,18	0,24	$-0,18 \pm 0,01$	0,23	-0,07	$-0,05 \pm 0,05$	$-0,21 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,03$	0,06	$0,11 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,01$
<b>4</b>	$0,71 \pm 0,01$	-0,11	$0,69 \pm 0,01$	$-0,15 \pm 0,01$	0,78	0,15	$-0,27 \pm 0,07$	$-0,42 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,06$	0,14	$-0,05 \pm 0,01$	0,77
<b>6</b>	$1,18 \pm 0,02$	0,14	1,10	$-0,39 \pm 0,05$	1,08	0,18	$-0,32 \pm 0,07$	$-0,41 \pm 0,03$	$0,55 \pm 0,06$	0,27	$-0,18 \pm 0,01$	1,03
<b>8</b>	$1,36 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	$1,31 \pm 0,01$	$-0,34 \pm 0,02$	$1,40 \pm 0,01$	0,17	$-0,31 \pm 0,07$	$-0,59 \pm 0,04$	$0,69 \pm 0,06$	0,39	$-0,19 \pm 0,01$	$1,33 \pm 0,01$
<b>10</b>	1,86	0,72	1,72	$0,01 \pm 0,02$	1,48	0,21	$-0,39 \pm 0,06$	$-0,66 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,05$	0,52	$-0,31 \pm 0,02$	$1,36 \pm 0,01$
<b>12</b>	$2,40 \pm 0,02$	0,63	$2,32 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02$	1,74	0,46	$-0,68 \pm 0,06$	$-0,91 \pm 0,03$	$1,22 \pm 0,06$	0,61	$-0,24 \pm 0,01$	$1,62 \pm 0,01$

$t_c/\text{min}$	Mistura 6				Mistura 7				Mistura 8			
	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$
14	2,66 ± 0,02	0,55	2,60 ± 0,02	0,11 ± 0,02	1,79 ± 0,01	0,55	-0,84 ± 0,06	-1,10 ± 0,03	1,49 ± 0,07	0,4	-0,18 ± 0,01	1,73
16	2,80	0,48	2,75	0,02	1,91	0,6	-0,98 ± 0,05	-1,46 ± 0,03	1,86 ± 0,04	0,43	-0,25 ± 0,01	1,84
18	3,29 ± 0,02	0,90	3,16 ± 0,02	0,21 ± 0,04	2,01	0,78	-1,17 ± 0,07	-1,53 ± 0,04	2,08 ± 0,07	0,57	-0,31 ± 0,01	1,90

**Padrão:** Amostra tingida no momento imediato à elaboração da mistura e adição do alcali. O valor de  $\Delta E$  só se torna significativo acima de 0,50.

### Anexo 4 – Efeito do tempo de armazenamento dos banhos na viabilidade dos corantes reativos – 40 °C

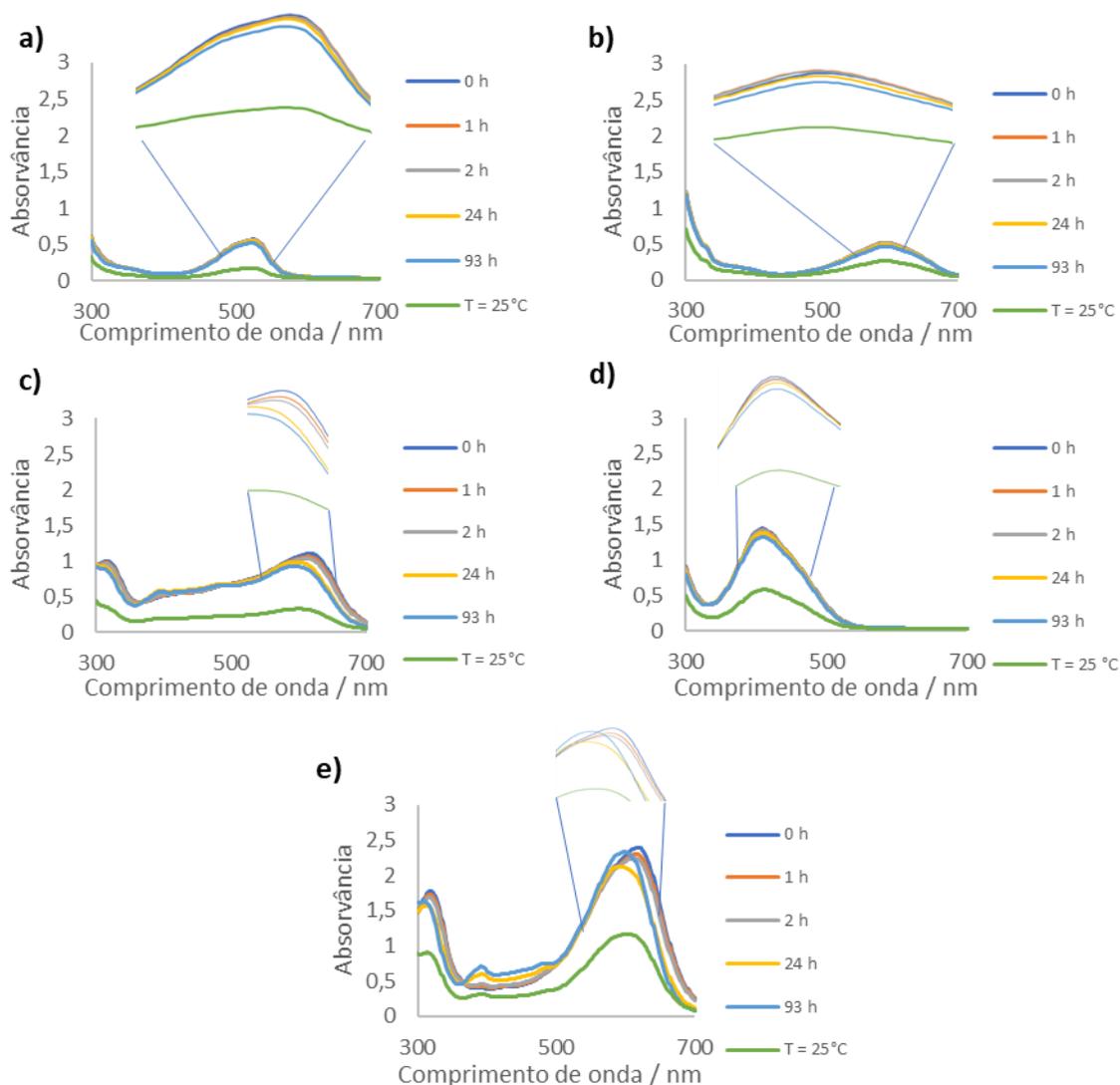
Na Figura 49 encontram-se apresentados os espectros, na zona do visível, dos corantes isolados em solução com água, a 40 °C. Adicionalmente apresenta-se a comparação com o espectro do mesmo corante em solução com água, mas à temperatura ambiente (25 °C).



**Figura 49** - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brilhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, sem alcali, na zona do visível, a 40 °C.

Os corantes isolados em solução com água, a 40 °C, apresentam estabilidade durante o tempo estudado, 93 h e podem ser armazenados a esta temperatura sem sofrerem alguma alteração espectral.

Na Figura 50 encontram-se apresentados os espectros, na zona do visível, dos corantes isolados em solução com água e alcali, a 40 °C. Adicionalmente apresenta-se a comparação com o espectro do mesmo corante em solução com água e alcali, mas à temperatura ambiente (25 °C).



**Figura 50** - Espectro do (a) Vermelho Remazol 3B, (b) Azul Brillhante Sumifix R. Esp., (c) Preto Reavil F2N, (d) Amarelo Ouro Remazol RNL 150 % e (e) Preto Sumifix B (A) 150 %, com alcali, na zona do visível, a 40 °C.

Os corantes isolados em solução com água e alcali, a 40 °C, alteram o seu espectro ao fim de 1 h expostos a estas condições

### Anexo 5 – Efeito da temperatura no corante armazenado

Na Tabela 11 apresentam-se os valores de luminosidade, saturação e tonalidade, do sistema CMC para as misturas 1, 2, e 3, que permitem averiguar se as condições de armazenamento, tempo ( $t_a$ ) e temperatura ( $T_a$ ), influenciam a cor das amostras.

**Tabela 11** - Valores da luminosidade, saturação e tonalidade das misturas 1, 2, e 3 de acordo com o tempo de armazenamento e a respetiva temperatura

$t_a/h - T_a/^\circ\text{C}$	Mistura 1			Mistura 2			Mistura 3		
	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$
1 h – 25 °C	-0,02 ± 0,01	0 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,09 ± 0,03	0,07 ± 0,02	0,04 ± 0,06	0,29 ± 0,01	0,01 ± 0,12	0,09 ± 0,04
2 h – 25 °C	0,04 ± 0,01	-0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,09 ± 0,35	0,1 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,14 ± 0,02
24 h – 25 °C	-0,13 ± 0,01	-0,04 ± 0,03	0,2 ± 0,01	0,68 ± 0,02	0,07 ± 0,03	0,22 ± 0,02	0,28 ± 0,01	0,51 ± 0,02	0,06 ± 0,04
0 h – 40 °C	-0,36 ± 0,01	-0,17 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,19 ± 0,03	0,22 ± 0,02	0,02 ± 0,02	0,43 ± 0,01	0,33 ± 0,05	-0,17 ± 0,01
1 h – 40 °C	0,05 ± 0,02	0,06 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,16 ± 0,01	0,08 ± 0,05	0,05 ± 0,01	0,12 ± 0,05	0,17 ± 0,01
2 h – 40 °C	-0,28 ± 0,01	-0,11 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,23 ± 0,01	0,38 ± 0,02	-0,08 ± 0,03	0,10 ± 0,01	0,46 ± 0,04	0,08 ± 0,01
24 h – 40 °C	-0,42	-0,06 ± 0,01	0,21 ± 0,03	-0,34 ± 0,02	-0,04 ± 0,04	0,12 ± 0,03	0,45 ± 0,01	0,10 ± 0,06	0,01 ± 0,04

**Padrão:** Amostra tingida no momento imediato à elaboração da mistura e adição do alcali, a 25 °C. O valor de  $\Delta E$  só se torna significativo acima de 0,50.

Na Tabela 12 apresentam-se os valores de luminosidade, saturação e tonalidade, do sistema CMC para as misturas 4 e 5, que permitem determinar se as condições de armazenamento, tempo ( $t_a$ ) e temperatura ( $T_a$ ), influenciam a cor das amostras.

**Tabela 12** - Valores da luminosidade, saturação e tonalidade das misturas 4 e 5 de acordo com o tempo de armazenamento e a respetiva temperatura

$t_a/h - T_a/^\circ\text{C}$	Mistura 4			Mistura 5		
	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$
<b>1 h – 25 °C</b>	0,13 ± 0,04	0,17 ± 0,01	0,06 ± 0,03	0,06 ± 0,01	0,09 ± 0,03	0,04 ± 0,05
<b>2 h – 25 °C</b>	0,22 ± 0,01	-0,02	-0,03 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,08 ± 0,04	0,09 ± 0,02
<b>24 h – 25 °C</b>	-0,1 ± 0,01	-0,06	-0,05 ± 0,01	0,67 ± 0,01	0,09 ± 0,04	0,19 ± 0,05
<b>0 h – 40 °C</b>	0,17 ± 0,07	0,11 ± 0,04	-0,10 ± 0,02	0,25 ± 0,01	0,22 ± 0,01	-0,01 ± 0,03
<b>1 h – 40 °C</b>	0,51 ± 0,10	0,29 ± 0,03	0,01 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,07 ± 0,04
<b>2 h – 40 °C</b>	0,03	0,04 ± 0,01	0 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,36 ± 0,03	-0,06 ± 0,05
<b>24 h – 40 °C</b>	-0,03 ± 0,01	-0,10 ± 0,01	-0,08 ± 0,02	-0,30 ± 0,02	-0,04 ± 0,04	0,10 ± 0,05

**Padrão:** Amostra tingida no momento imediato à elaboração da mistura e adição do alcali, a 25 °C. O valor de  $\Delta E$  só se torna significativo acima de 0,50.

Na Tabela 13 apresentam-se as coordenadas do sistema CMC para as misturas 6, 7 e 8, para determinar a influência das condições de armazenamento, tempo ( $t_a$ ) e temperatura ( $T_a$ ).

**Tabela 13** - Sistema CMC das misturas 6, 7 e 8 de acordo com o tempo de armazenamento e a respetiva temperatura

$t_a/h - T_a/^\circ\text{C}$	Mistura 6				Mistura 7				Mistura 8			
	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$
<b>1 h – 25 °C</b>	1,63 ± 0,02	-0,35	1,59 ± 0,02	-0,01 ± 0,03	0,59 ± 0,05	0,38	0,16 ± 0,07	0,41 ± 0,04	0,82	0,17	0,51	0,63
<b>2 h – 25 °C</b>	1,58	0,46 ± 0,02	1,51 ± 0,01	-0,09 ± 0,05	0,65 ± 0,07	0,30	0,28 ± 0,08	0,50 ± 0,04	0,42 ± 0,02	0,09	0,39 ± 0,02	0,13 ± 0,01
<b>24 h – 25 °C</b>	1,66 ± 0,02	0,53 ± 0,05	1,52 ± 0,02	0,39 ± 0,01	0,75 ± 0,05	0,12 ± 0,02	0,53 ± 0,04	0,51 ± 0,02	0,55 ± 0,01	0,09	0,54 ± 0,01	0
<b>0 h – 40 °C</b>	1,51 ± 0,02	-0,47 ± 0,12	1,43 ± 0,06	0,04 ± 0,03	0,46 ± 0,08	0,06	-0,10 ± 0,09	-0,44 ± 0,06	0,42 ± 0,01	0,11	0,41 ± 0,02	0 ± 0,01

$t_a/h - T_a/^\circ\text{C}$	Mistura 6				Mistura 7				Mistura 8			
	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$
<b>1 h - 40 °C</b>	2,76 ± 0,05	-0,13	2,74 ± 0,04	0,28 ± 0,02	0,24 ± 0,03	0,14	-0,03 ± 0,07	0,19 ± 0,04	0,55 ± 0,01	0,09	0,09 ± 0,01	0,53 ± 0,01
<b>2 h - 40 °C</b>	2,33 ± 0,04	-0,49	2,28 ± 0,04	0 ± 0,04	0,84 ± 0,04	0,06	-0,06 ± 0,07	-0,83 ± 0,04	0,73 ± 0,01	-0,06	0,63 ± 0,02	-0,37 ± 0,02
<b>24 h - 40 °C</b>	2,23 ± 0,03	-0,43	2,17 ± 0,03	0,31 ± 0,02	0,68 ± 0,03	0,24	0,53 ± 0,06	0,37 ± 0,03	0,78	0,18	0,31	-0,70 ± 0,01

**Padrão:** Amostra tingida no momento imediato à elaboração da mistura e adição do alcali, a 25 °C. O valor de  $\Delta E$  só se torna significativo acima de 0,50.

### Anexo 6 – Efeito da proporção de banho fresco

Na Tabela 14, apresentam-se os valores das coordenadas do sistema CMC, luminosidade, saturação e tonalidade, para as misturas 1, 2, e 3.

**Tabela 14** - Valores da luminosidade, saturação e tonalidade das misturas 1, 2, e 3 de acordo com a fração de banho fresco no banho de tingimento

Banho utilizado no tingimento anterior Banho fresco	Mistura 1			Mistura 2			Mistura 3		
	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$
$\frac{80\%}{20\%}$	$-0,72 \pm 0,05$	$-0,22 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,02$	$0 \pm 0,02$
$\frac{50\%}{50\%}$	$-0,75 \pm 0,01$	$-0,22 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,04$	$-0,15 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,05$	$-0,15 \pm 0,02$
$\frac{20\%}{80\%}$	$-1,07 \pm 0,02$	$-0,26 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,06$	$-0,08 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,08$	$-0,09 \pm 0,01$

**Padrão:** Amostra tingida no momento imediato à elaboração da mistura e adição do alcali (100 % Banho fresco). O valor de  $\Delta E$  só se torna significativo acima de 0,50.

Na Tabela 15, apresentam-se os valores das coordenadas do sistema CMC, luminosidade, saturação e tonalidade, para as misturas 4 e 5

**Tabela 15** - Valores da luminosidade, saturação e tonalidade das misturas 4 e 5 de acordo com a fração de banho fresco no banho de tingimento

<b>Banho utilizado no tingimento anterior</b> <b>Banho fresco</b>	<b>Mistura 4</b>			<b>Mistura 5</b>		
	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$
$\frac{80\%}{20\%}$	$-0,08 \pm 0,01$	-0,14	$0,01 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,03$	$-0,02 \pm 0,05$
$\frac{50\%}{50\%}$	$-0,18 \pm 0,01$	-0,10	-0,05	$-0,5 \pm 0,01$	$-0,1 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,02$
$\frac{20\%}{80\%}$	0,26	$0,09 \pm 0,01$	$-0,06 \pm 0,03$	$-0,51 \pm 0,01$	$-0,3 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,06$

**Padrão:** Amostra tingida no momento imediato à elaboração da mistura e adição do alcali (100 % Banho fresco). O valor de  $\Delta E$  só se torna significativo acima de 0,50.

Na Tabela 16, apresentam-se os valores das coordenadas do sistema CMC para as misturas 6, 7 e 8.

**Tabela 16** - Sistema CMC das misturas 6, 7 e 8 de acordo com a fração de banho fresco no banho de tingimento

Banho utilizado no tingimento anterior Banho fresco	Mistura 6				Mistura 7				Mistura 8			
	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$	$\Delta E$	$\Delta L^*/SL$	$\Delta C^*/SC$	$\Delta H^*/SH$
$\frac{80\%}{20\%}$	0,30 ± 0,01	-0,09	0,25 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	-0,07	0 ± 0,04	-0,13 ± 0,02	0,37 ± 0,01	0,08	0,01 ± 0,01	0,36 ± 0,01
$\frac{50\%}{50\%}$	0,35	0,25	-0,25	-0,01 ± 0,04	0,25 ± 0,04	-0,10	-0,10 ± 0,05	-0,20 ± 0,03	0,55 ± 0,01	0,20	-0,12 ± 0,01	0,50 ± 0,02
$\frac{20\%}{80\%}$	3,84 ± 0,02	0,65	2,72 ± 0,02	2,63 ± 0,01	0,22	-0,21	-0,05 ± 0,03	0,03 ± 0,02	0,13	-0,05	0,09 ± 0,02	-0,07 ± 0,01

**Padrão:** Amostra tingida no momento imediato à elaboração da mistura e adição do alcali (100 % Banho fresco). O valor de  $\Delta E$  só se torna significativo acima de 0,50.