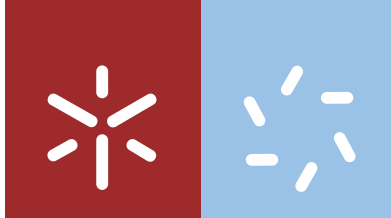


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Patricia Maria Silva Rodrigues

Redução do consumo de água na tinturaria



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Patrícia Maria Silva Rodrigues

Redução do consumo de água na tinturaria

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Catedrático Michael John Smith
Universidade do Minho
e de
Carlos José Gomes de Carvalho
Carvema Têxtil Lda

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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

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

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

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



**Atribuição
CC BY**

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

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho apenas foi possível graças à gerência da Carvema Têxtil Lda., por todo o apreço demonstrado, por toda a orientação prestada nos diversos obstáculos durante este percurso. Em especial, ao Sr. Carlos José Carvalho, pela orientação e conhecimento.

Ao Doutor Eduardo Branca, responsável pela tinturaria, por todo o conhecimento partilhado nos diversos processos relacionados com o tema.

À D. Lurdes Carvalho, socia – gerente, e à Ana Rego, responsável pelo laboratório químico, por todo o conhecimento e apoio nos diversos momentos e nos diversos obstáculos encontrados.

À Eng. Cristina, responsável pelo laboratório de controlo de qualidade, pelo fornecimento de dados necessários à conclusão deste trabalho.

Ao professor Michael John Smith, como coorientador e representante da Universidade do Minho, por toda a disponibilidade, por toda a prontificação, compreensão e por todo o conhecimento demonstrado e partilhado durante este percurso.

Um agradecimento muito especial aos meus pais, pois sem eles não seria capaz de concluir este trabalho, por toda a ajuda ao longo deste percurso e na vida. Ao meu filho, Martim, por o pequeno sorriso que faz com que tudo valha a pena. À minha irmã, por todo o apoio e me mostrar muitas vezes de que realmente era capaz. Sem o vosso apoio e carinho não seria capaz.

Ao meu namorado, por acreditar em mim, por todos os conselhos, por todas as conversas, por todo o apoio incondicional em todos os momentos.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte deste percurso,

Obrigada!

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

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

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

Redução do consumo de água na tinturaria

RESUMO

A indústria têxtil caracteriza-se por ser uma das indústrias que mais utiliza um recurso tão importante à vida de todos os seres vivos como a água. Esta indústria encontra-se em evolução constante no sentido da redução do consumo deste recurso, ou seja, cada vez mais há a inquietação na redução do consumo de água. Ainda assim, o gasto de água em tinturaria revela ser um aspeto importante consequência dos vastos consumos durante os processos envolventes.

O processo de tingimento têxtil define-se por ser um processo de coloração de fibras têxteis capazes de formar ligações com os corantes mediante o tipo de fibra e o corante que mais se adequa. Este processo tem de obedecer a um conjunto de fatores fundamentais de forma que o produto final tingido esteja de acordo com parâmetros – padrão.

O trabalho apresentado teve como objetivo a redução do consumo de água nos processos de tingimento em tinturaria e para isso foram realizadas várias análises de soluções de corante em produção. As análises realizadas incorporaram diversas gamas de corante utilizadas na empresa, como Remazol, Everzol, Avitera, Novacron e Drimaren, que pertencem ao grupo de corantes reativos indicados para fibras celulósicas.

A técnica utilizada foi espectrofotometria UV – Vis através da equação Beer – Lambert, mas também a equação de espaço de cores recomendada pelo Comité de Combinação de Cores da Sociedade de Tintureiros e Coloristas, que permitiu testar alguns tipos de malhas.

Palavras-chave: água , cor, corante, fibra, tingimento

Reduction of water consumption in dyeing

ABSTRACT

The textile industry is characterized as one of the manufacturing sectors that uses large volumes of water, a resource that is of extreme importance for all living beings. This industrial sector is undergoing continuous change in the sense that a permanent effort is being made to reduce water consumption. Even still, the consumption of water continues to be a matter of great concern, because of the vast quantities that are involved.

Textile dyeing is defined as a process in which the color of fibers is changed through the application of dyes to fibers using a procedure that involves the formation of bonds between the dye and the fiber. This procedure must obey a set of fundamental rules so that the final product is in accordance with industrial reference standards.

The objective of the work presented in this monography was to reduce the consumption of water in the dyeing process and to attain this objective, various analyses were carried out on solutions of production dyes. The analyzes carried out incorporated several ranges of dyes used in company, such as, Remazol, Everzol, Avitera, Novacron and Drimaren, which belong to the group of reactive dyes indicated for cellulosic fibers.

The technique used was spectroscopy in the UV/visible region with application of the Beer-Lambert law, but also using the color space equation recommended by the Society of Dyers and Colorists Color Matching Committee, to characterize various classes of textile samples.

Keywords: water, color, colorant, fiber, dyeing

ÍNDICE

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS.....	ii
Agradecimentos	iii
DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE	iv
Resumo	v
Abstract.....	vi
índice	vii
Índice de figuras.....	x
Índice de tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas/Glossário.....	xiii
1 Apresentação da empresa e enquadramento do tema	1
2 Introdução Teórica	3
2.1 <i>Impacto Ambiental</i>	3
2.2 <i>Fibras Têxteis</i>	4
2.2.1 Fibras Naturais	4
2.2.1.1 Algodão	5
2.2.1.2 Fibras de Lã	7
2.2.2 Fibras Químicas	10
2.2.2.1 Fibras sintéticas.....	10
2.2.2.2 Fibras regeneradas	11
2.3 <i>Corantes</i>	12
2.3.1 Classificação de corantes	14
2.3.1.1 Classificação de corantes por método de aplicação	15
2.3.1.2 Classificação de corantes de acordo com a sua estrutura química	18
2.4 <i>Interação corante – fibra</i>	21
2.4.1 Interações intermoleculares	21
2.4.1.1 Interações Iónicas.....	22
2.4.1.2 Interações de Van der Waals	22
2.4.1.3 Interações por Pontes de Hidrogénio	22
2.4.1.4 Interações Covalentes	22
2.4.2 Cinética do tingimento	23

<i>2.5 Tinturaria e Acabamentos</i>	25
2.5.1 Laboratório Químico.....	28
2.5.1.1 Colorimetria.....	28
2.5.2 Tratamentos Prévios	32
2.5.2.1 Meia Branqueação/neutralização.....	33
2.5.2.2 Anti óleo	33
2.5.2.3 Anti-pilling.....	33
2.5.2.4 Tratamento redutor.....	33
2.5.2.5 Desencolado.....	34
2.5.3 Tingimento.....	34
2.5.3.1 Tingimento Direto	35
2.5.3.2 Tingimento Reativo	36
2.5.3.3 Tingimento de Cuba.....	37
2.5.3.4 Tingimento Disperso	37
2.5.3.5 Tingimento Ácido.....	37
2.5.4 Tratamentos Mecânicos	38
2.5.5 Laboratório de Controlo de Qualidade.....	38
2.5.5.1 Solidez dos tintos das malhas à lavagem.....	39
2.5.5.2 Solidez dos tintos das malhas à ação dos suores ácidos e alcalinos.....	40
2.5.5.3 Solidez dos tintos das malhas à ação da água	40
2.5.5.4 Solidez dos tintos das malhas à fricção em seco e em húmido	40
3 Procedimento experimental	41
3.1 Espectroscopia UV – Vis.....	41
3.1.1 Lei de Beer – Lambert	41
3.2 Corantes utilizados.....	41
3.3 Produtos auxiliares ao tingimento	42
3.4 Equipamento utilizado.....	43
3.4.1 Espectrofotómetros	43
3.4.2 Equipamento laboratorial de tingimento.....	44
3.4.3 Equipamento de remoção de água das malhas.....	44
3.4.4 Caixa de luz	44
3.5 Preparação de amostras	44

3.5.1 Otimização das condições de diluição de banho de tingimento.....	44
3.6 Acompanhamento do laboratório químico.....	45
3.7 Recolha de amostras de produção.....	50
4 Resultados e Discussão	51
4.1 Teste comparativo de absorção	51
4.2 Curva de calibração do corante Remazol Preto SAM	57
4.3 Acompanhamento dos processos em produção	59
4.4 Estação de tratamento de águas residuais	77
5 Conclusão	79
6 Referências Bibliográficas.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fibras têxteis tingidas pela empresa Carvema, adaptado de [7]	4
Figura 2 - Planta que origina o algodão.	5
Figura 3 - Estrutura linear (a) e estrutura em anel fechado (b), do açúcar β -D-glucose, adaptado de [10].	6
Figura 4 - Estrutura química utilizada da β -D-glucopiranoose, adaptado de [10].....	6
Figura 5 - Estrutura química da celulose, adaptado de [10]	6
Figura 6 - Fórmula geral de aminoácido presente na fibra de lã [10].....	7
Figura 7 - Ligações dissulfeto na cadeia de queratina, adaptado de [10].	8
Figura 8 - Tipos de ligações presentes na lã, adaptado de [11].	9
Figura 9 - Fotografia de microscópio eletrónico da estrutura da lã, adaptado de [10].	9
Figura 10 - Ilustração do esquema de classificação dos dois tipos de fibras sintéticas, adaptado de [7].	10
Figura 11 - Espectro eletromagnético, adaptado de [15].	13
Figura 12 - Radiação absorvida e cores perceptíveis apresentada por banda de λ de radiação, adaptado de [13].	14
Figura 13 - Reação nucleofílica entre um corante reativo e a fibra celulose[19]	17
Figura 14 - Estrutura química do corante Azo Direct Yellow 22 [14]	19
Figura 15 - Estrutura química do corante Diazo Direct Red 75 [14].	19
Figura 16 - Estrutura química do corante Triazo Direct Blue 78 [14]	19
Figura 17 - Estrutura química do corante Poliazo Direct Orange 39 [14]	19
Figura 18 - Estrutura química do corante antraquinona C.I Acid Blue 25[14].	20
Figura 19 - Transferência das moléculas da solução de corante para a fibra, em que: (A) é a transferência das moléculas para a superfície da fibra; (B) é a absorção das moléculas de corante na superfície da fibra; (C) é a difusão das moléculas de corante para a matriz da fibra; adaptado de [10].	23
Figura 20 - Difusão das moléculas de corante para o substrato da fibra, em que (a) e (b) representam o modelo dos poros e (c) e (d) representam o modelo da mobilidade segmentar, adaptado de [10].	24
Figura 21 - Etapas/processos que as fibras têxteis sofrem na Carvema	26
Figura 22 - Espectrofotómetro Datacolor 650, Carvema.	28
Figura 23 - Sistema de cor de A.H Munsell, adaptado de [10]	29
Figura 24 - Espaço de cor da fórmula CIELAB, adaptado de [10]	30

Figura 25 - Proporções do elipsoide de tolerância da aceitabilidade de uma cor padrão, adaptado de [10].	31
Figura 26 - Limites de tolerância de cor em elipse da fórmula CMC, adaptado de [10].	32
Figura 27 - Ilustração de uma máquina JET típica, adaptado de [13].	35
Figura 28 - Exemplo de um tipo de pantone utilizado por clientes.	45
Figura 29 - Máquinas de pipetar corantes e produtos auxiliares do laboratório químico da Carvema, Lda.	46
Figura 30 - Máquina de tingimento do laboratório da Carvema, Lda.	47
Figura 31 - Equipamento designado como hidro que retira a água em excesso, por rotação, dos ensaios de cor.	48
Figura 32 - Caixa de luz de avaliação dos ensaios de cor.	49
Figura 33 - Exemplo de um cartaz enviado para os clientes.	50
Figura 34 - Ilustração do processo de análise de amostras retiradas do equipamento JET.	51
Figura 35 - Malhas utilizadas no teste.	52
Figura 36 - Amostras da replicação do processo de ensaboamento.	54
Figura 37 - Análise espectrofotométrica à amostra de ARG.CO.	55
Figura 38 - Análise espectrofotométrica à amostra de JER.CO/LYO.	56
Figura 39 - Análise espectrofotométrica à amostra de JER.VIS/LY.	56
Figura 40 - Análise espectrofotométrica à amostra de JER.MOD/LY.	56
Figura 41 - Análise espectrofotométrica à amostra de JER.CO.	57
Figura 42 - Análise espectrofotométrica à amostra de RIB.CO.	57
Figura 43 - Curva de calibração obtida a partir dos padrões da tabela 4.5.	58
Figura 44 - Distinção entre de como as fibras entram no JET até saírem tingidas.	60
Figura 45 - Ilustração das várias soluções de corante residual da fase de ensaboamento de um tingimento.	60
Figura 46 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor AZ22721.	61
Figura 47 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor AZ25773.	62
Figura 48 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor GOTS AZ24650.	63
Figura 49 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VD15416.	64
Figura 50 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VD12465.	65
Figura 51 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VD15810.	67
Figura 52 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VD15378.	68

Figura 53 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VM9941.	69
Figura 54 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VM9959.	70
Figura 55 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor GOTS RX5278.	71
Figura 56 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor PT1309.	72
Figura 57 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor PT3748.	73
Figura 58 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor GOTS CZ7357.	75
Figura 59 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor LR5664.	76
Figura 60 - Esquema do processo de tratamento de água na empresa.	77
Figura 61 - Fotografia panorâmica da ETAR da empresa Carvema.	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação de corantes de acordo com o seu uso, adaptado de [20].	20
Tabela 2.2 - Testes de controlo de qualidade realizados na empresa de acordo com a norma.	39
Tabela 3.1 - Corantes utilizados na empresa.	42
Tabela 3.2 - Produtos auxiliares utilizados na empresa Carvema.	43
Tabela 4.1 - Correspondência dos tipos de malha, em que a amostra A é Jersey Algodão, B é Jersey Viscose/Lycra, C é Jersey Modal/Lycra, D é Jersey Algodão/Lyocel, E é Argola Algodão e por fim a F é Rib Algodão.	52
Tabela 4.2 - Corantes utilizados no teste das malhas, assim como a concentração de cada um dos corantes.	53
Tabela 4.3 - Resultados das análises espectrofotométricas dos banhos de tingimento.	53
Tabela 4.4 - Valores de absorvância das várias etapas de acordo com o tipo de malha analisado.	55
Tabela 4.5 - Concentrações das soluções padrão utilizados na curva de calibração e respetivos valores de absorvância.	58
Tabela 4.6 - Valores de absorvância obtidos por análises espectrofotométricas e a sua concentração associada.	59
Tabela 4.7 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor AZ22721.	61
Tabela 4.8 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor AZ25773.	62
Tabela 4.9 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor GOTS AZ24650.	63
Tabela 4.10 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VD15416.	65
Tabela 4.11 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VD12465.	66
Tabela 4.12 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VD15810.	67
Tabela 4.13 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VD15810.	68
Tabela 4.14 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VM9941.	69
Tabela 4.15 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VM9959.	70
Tabela 4.16 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor GOTS RX5278.	71
Tabela 4.17 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor PT1309.	72
Tabela 4.18 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor PT3748.	73
Tabela 4.19 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor GOTS CZ7357.	75
Tabela 4.20 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor LR5664.	76

LISTA DE ABREVIATURAS/GLOSSÁRIO

ARG.CO – Argola Algodão;

CCD – Dispositivo de Carga Acoplada;

Cozinha – dispensador automático de corantes/produtos auxiliares e sódicos;

CTW – Clear to wear, certificado do grupo Inditex;

DQO – Demanda Química de Oxigénio;

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais;

GOTS – Global Organic Textile Standard;

JET – Máquina de tingimento de malha;

JER.CO – Jersey Algodão;

JER.CO/LYO – Jersey Algodão Lyocel;

JER.VIS/LY – Jersey Viscose Lycra;

JER.MOD/LY – Jersey Modal Lycra;

LED – Díodo Emissor de luz;

PME – Pequenas Médias Empresas;

PA – Poliamida;

Rpm – Rotações por minuto;

UV – Vis – Ultravioleta – Visível;

WO – Lã.

1 Apresentação da empresa e enquadramento do tema

A Carvema Têxtil, Lda. é uma empresa que contribui desde há 47 anos no setor industrial de tingimento e acabamento de malhas. Emprega cerca de 150 trabalhadores e tem a capacidade de produção de 15 toneladas/dia de malha acabada. Detém grande versatilidade no tratamento dos mais diversos artigos, desde fibras mais tradicionais como algodão e poliéster, até às mais delicadas como poliamidas, fibras de celulose regenerada ou em misturas de fibras com propriedades diferentes como por exemplo a lycra. A diversidade de produtos é consequência de possuir uma variada gama de máquinas de tingimento e acabamento de malhas.

No setor do acabamento de malhas a empresa tem máquinas de calandrar, sanforizar, ramular e compactar em aberto, o que permite o tratamento de quase todo o tipo de artigos e alcançar os mais diversos aspetos nas malhas.

A Carvema Têxtil, Lda. detém o Certificado de Qualidade de acordo com a Norma de Qualidade ISO 9001, desde 1993. Foi a primeira unidade deste setor a receber a certificação ISO 9001 do Instituto Português de Qualidade do seu sistema de qualidade.

É detentora também da certificação de acordo com a norma *Oeko Tex Standard 100*, classe I, a reconhecer o cumprimento dos requisitos relativos à economia humana exigidos pela norma para artigos em contacto com a pele, incluindo em particular os artigos para infantes.

Em 2018, recebeu a distinção de PME Excelência 2018, atribuído pelo IAPMEI, mas também pelo Turismo de Portugal em parceria nacional e com Sociedades de Garantia Mútua. Esta distinção tem como objetivo reforçar a notoriedade das PME através do seu reconhecimento, mérito e contribuição para a economia nacional.

Por último, a empresa obteve também o Certificado GOTS (Global Organic Textile Standard) 6.0, para operar no mercado têxtil.

Desde 1988 a Carvema assumiu como fator competitivo a preocupação na área ambiental e possui então, desde 1992, a sua própria estação de tratamento de águas residuais (ETAR), e desde há alguns anos, cumpre na íntegra todas as normas ambientais impostas pelo ministério da tutela, mais precisamente as diretivas relacionadas com emissões atmosféricas, e a deposição de resíduos industriais banais e lamas de tratamento de efluentes em aterro. A recolha, armazenamento e posterior envio para reciclagem dos resíduos de papel e cartão faz parte desta estratégia ambiental.

Assim, pode-se afirmar que a Carvema Têxtil, Lda. está certificada para praticamente todos os principais tipos de artigos, ou seja, superfícies brancas e tingidas, celulósicas, celulósicas/poliéster,

poliamidas, poliéster e respectivas misturas com lycra. Ainda assim, considerando a obtenção de um produto final tingido que obedeça a um conjunto de parâmetros padrão, entre os resultados obtidos no laboratório químico e os resultados obtidos na área de produção das tinturarias existe ainda diferenças, que consequentemente altera a produtividade das mesmas[1].

A primeira fase do estágio descrito neste documento foi dedicada ao conhecimento geral de todos os processos nos vários departamentos de forma a melhorar a perceção do funcionamento e dinâmica da empresa. Posteriormente foi dada a devida atenção ao estudo no que respeita à recolha de dados nas tinturarias.

2 Introdução Teórica

Neste capítulo irão ser apresentados diversos conceitos importantes relacionados com a indústria têxtil, tais como o tipo de fibras e o tipo de corantes que melhor se relaciona com a fibra, processos de tingimento assim como os tipos de maquinaria necessária para cada processo, mas também testes de controlo de qualidade que verificam se as fibras adquiriram características específicas quando requisitadas. Este capítulo tem como propósito adquirir o conhecimento teórico suficiente sobre a área têxtil e ser mais fácil a realização dos testes e compreensão de resultados.

2.1 Impacto Ambiental

Desde meados do séc. XX, os incidentes ambientais têm sido cada vez mais recorrentes e desconcertantes, principalmente com o aumento contínuo e descontrolado da população e à intensidade aumentada de atividade industrial [2]. A indústria têxtil sempre foi caracterizada pelo consumo de grandes quantidades de água nas várias etapas do processo produtivo. Na sua maioria os líquidos resultantes acabam por ser águas residuais, que antes de serem libertados para o ambiente são tratados numa ETAR[3]. O setor da indústria têxtil é responsável por cerca de 15% do consumo industrial de água no país. Assim, como setor apresenta baixos aproveitamentos de insumos, que se caracteriza por ser uma combinação de fatores indispensáveis para a produção, e consequentemente gere grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e coloração intensa [4]. Estima-se que o consumo médio de água, em volume, utilizada para cada tonelada de tecido seja 100 m³, o que resulta numa grande carência química de oxigénio (DQO)[5]. Os corantes utilizados no tingimento têxtil, caracterizam-se por serem muitas vezes tóxicos, cancerígenos, teratogénico ou de outra maneira prejudicial para a saúde humana. A elevada turbidez por parte deste tipo de corantes, pode reduzir a capacidade dos peixes e outros animais aquáticos de absorver o oxigénio dissolvido. A remoção dos corantes utilizados pela indústria têxtil deve ser uma preocupação para todas as empresas deste setor, antes de descarregarem as águas residuais resultantes nas correntes de água naturais [6]. A cor é apenas um dos problemas dos resíduos dos banhos de tingimento descarregados, problemas mais graves são associados à toxicidade dos componentes e grupos cromóforos de alto peso molecular existentes nesse meio, mas é o primeiro passo para a descontaminação do efluente têxtil[5].

2.2 Fibras Têxteis

As fibras têxteis têm sido alvo de muitos estudos devido à sua intrigante e excitante ciência nos mais diversos ramos, como as suas propriedades, as suas fontes, os processamentos e a utilização das mesmas. As fibras têxteis estão definidas como todas as que possam ser fiadas em um fio, transformando-se em tecido entrelaçado, a partir de uma variedade de máquinas que inclui tecelagem, tricô, trança, etc[7].

A classificação das fibras têxteis apresentada seguidamente na Figura 1, é organizada de acordo com a sua natureza e origem.

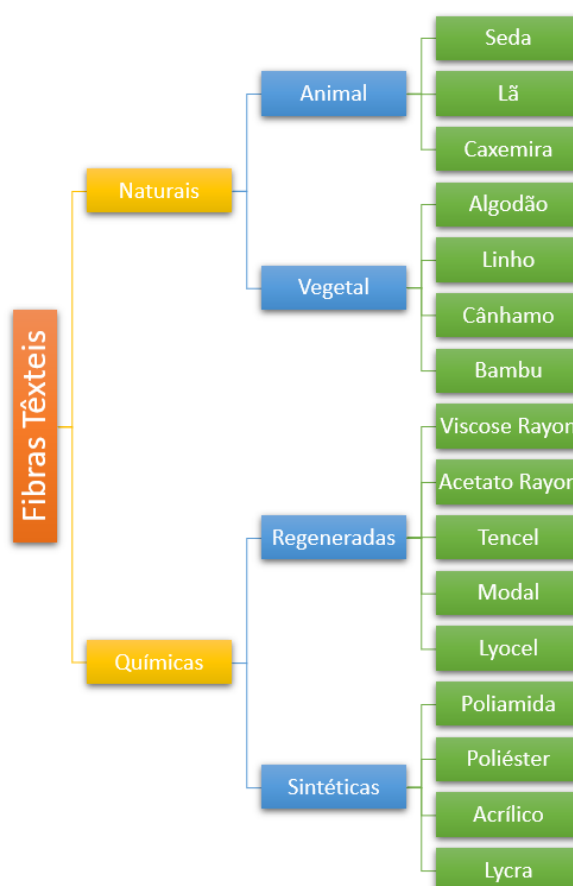


Figura 1 - Fibras têxteis tingidas pela empresa Carvema, adaptado de [7]

2.2.1 Fibras Naturais

As fibras naturais caracterizam-se por serem fibras disponíveis na natureza e ainda são de grande importância na indústria das fibras mundial. Apesar da introdução nos mercados das fibras químicas, o algodão continua a ser o “rei” e a seda a “rainha” do mercado têxtil. De acordo com historiadores, a Índia foi o primeiro país a cultivar e tecer tecidos de algodão, o conhecimento de algodão dos indianos é de um tempo imemorial[7].

A abundância destas fibras está relacionada com a quantidade de plantação que o próprio homem faz, ou seja, quantas mais plantações existirem mais a abundância deste tipo de fibra. No caso de produção de animais, a criação destes encontra-se na mesma situação das plantações, pois quantos mais animais forem produzidos maior abundância de fibras produzida. Este tipo de fibras possui propriedades únicas que superam as fibras químicas em alguns aspetos; algumas fibras são bastante fáceis de tingir e a baixo custo de produção; absorvem facilmente a transpiração, oferecem um bom conforto corporal, são mecanicamente resistentes, não geram cargas estáticas durante o processamento e não são prejudiciais dermatologicamente na pele humana; por último são fáceis de costurar e as costuras são bem vinculadas. Apesar de todas as vantagens oferecidas, as fibras naturais também têm desvantagens. Primeiramente apresentam baixa tenacidade, ou seja, as fibras naturais apresentam baixa resiliência quando comparadas com as fibras químicas, há uma menor recuperação nas rugas. O controlo da qualidade e quantidade das fibras pode estar dependente de fatores externos como catástrofes naturais que provocam flutuações de preços desde a produção das fibras até a todos os tratamentos necessários à sua conclusão; a disponibilidade limitada de terras para cultivo das fibras, devido à produção também em massa de produtos agropecuários e mesmo para construções antrópicas, tem de ser equilibrada, logo a produção de fibras naturais está limitada nesse sentido. Por último as fibras naturais são menos uniformes nos fios quando comparadas com as fibras químicas[7].

2.2.1.1 Algodão

A fibra de algodão (CO) pertence à classe de fibras naturais que derivam de sementes de plantas do género *Gossypium*[8]. Esta subclasse de fibra ainda detém um lugar de destaque económico no mercado têxtil[9]. Na Figura 2 está representada uma imagem da que produz o algodão.



Figura 2 - Planta que origina o algodão.

É constituído essencialmente por celulose que deriva do açúcar simples β -D-glucose, que pode ser representada em cadeia linear, figura 3(a), ou em estrutura de anel fechado[10], Figura 3(b).

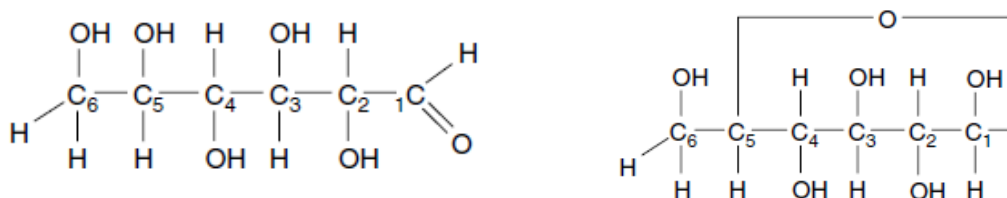


Figura 3 - Estrutura linear (a) e estrutura em anel fechado (b), do açúcar β -D-glucose, adaptado de [10].

A estrutura de anel fechado designa-se como β -D-glucopirranose, com estrutura química apresentada na Figura 4 e seguidamente, na Figura 5, a estrutura química da celulose que se traduz em duas fases, primeiro há a formação de celobiose pela combinação de duas glucoses β -D-glucopirranose pela perda de uma molécula de água e posteriormente por um processo similar há a perda dos grupos -OH como unidades de celobiose combinadas[10].

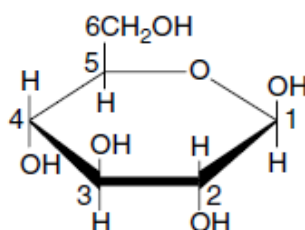


Figura 4 - Estrutura química utilizada da β -D-glucopirranose, adaptado de [10]

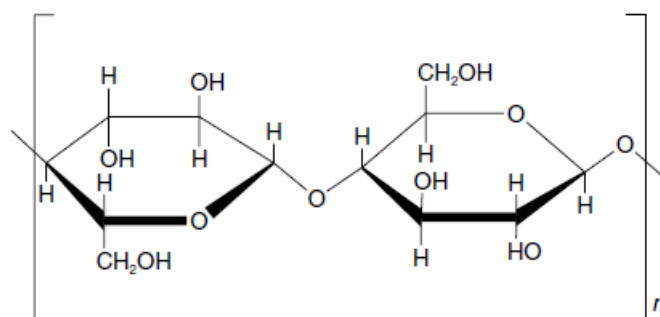


Figura 5 - Estrutura química da celulose, adaptado de [10]

Neste tipo de fibras, as moléculas de celulose estão estendidas na sua totalidade alinhadas de modo a permitir que a cristalização ocorra dentro da matriz polimérica. O material cristalino é difícil de deformar em conjunto com as moléculas poliméricas já estendidas, acrescentam dificuldades no alongamento das fibras de algodão. É estável a soluções alcalinas, mas facilmente degradado com condições ácidas. Possui ligações muito fortes entre as cadeias poliméricas da celulose, estas quebram quando a temperatura atinge um nível que poderiam ser separados e formar um líquido. Pode ser lavado em água a ferver e passado a ferro com temperaturas até 200°C, mas como a celulose consiste em átomos de carbono, oxigénio e hidrogénio o algodão é inflamável e por este motivo em alguns casos é necessário um tratamento extra com um agente à prova de chama. Todos os processos devem ser realizados a húmido, desde a desmineralização, limpeza, branqueamento até ao tingimento e com pH superior ou igual a 7 [10].

O algodão é uma fibra muito popular pela sua natureza, devido a ser macio e absorvente acrescentando um custo relativamente baixo e elevada disponibilidade. É utilizado nas mais diversas áreas do têxtil tal como roupa interior, *jeans*, camisas, vestidos, malhas, roupa desportiva, roupa de lazer, roupa de trabalho e roupa de criança, assim como em artigos de lar, como toalhas, cortinas e roupa de cama. Pode misturar-se com outros tipos de fibras tais como poliéster, lycra e viscose[10].

2.2.1.2 Fibras de Lã

A fibra de lã (WO) é derivada de células especializadas designadas como folículos presentes em animais da família *Caprinae*, principalmente a ovelha. Esta fibra distingue-se por possuir qualidades distintas das restantes fibras derivadas de animais, é frisada, tem uma textura diferente, é elástica e cresce em aglomerados[7].

Este tipo de fibra caracteriza-se por ser uma fibra proteica, e assim a sua estrutura química baseia-se em aminoácidos como monómeros[10], na Figura 6 está representado um aminoácido presente na fibra de lã.

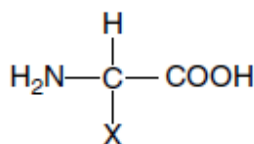


Figura 6 - Fórmula geral de aminoácido presente na fibra de lã [10].

Os monómeros de aminoácidos consistem essencialmente num átomo central de carbono (C), que está ligado um grupo amino ($-\text{NH}_2$), um grupo ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), um átomo de hidrogénio (H) e um grupo X. O grupo X pode ser um de 18 grupos químicos diferentes, pois há 18 grupos diferentes de aminoácidos na queratina, em que 7 são hidrocarbonetos, não polares, 3 contêm o grupo hidroxilo que conferem ligação com a água que ocorre na cadeia e 4 contêm grupos ácidos. Os 18 aminoácidos presentes não estão presentes em quantidades semelhantes, há alguns tipos de aminoácidos que se encontram em quantidades muito pequenas. Um aminoácido que é bastante importante na fibra de lã é a cistina, que contém o grupo $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$. A importância destas ligações adjacentes ao canal de queratina, derivam destas providenciarem estabilidade à estrutura da fibra e podem ser expostas a condições quentes e húmidas em meio alcalino com condições controladas, pois quando as condições não são controladas a fibra fica danificada. As ligações designam-se como ligações dissulfeto, representadas na Figura 7, e na Figura 8 estão representadas as várias ligações presentes na fibra de lã.

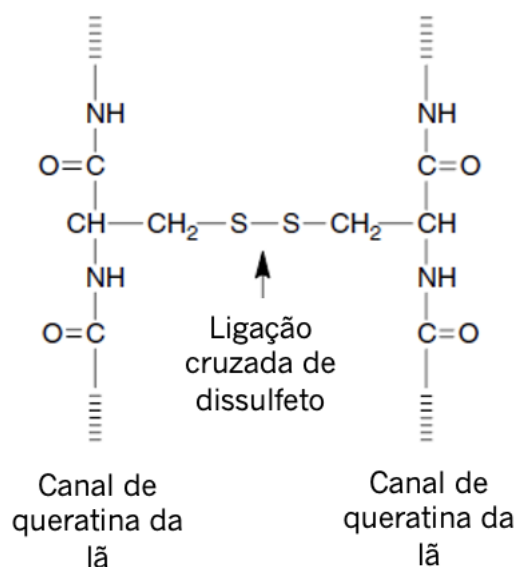


Figura 7 - Ligações dissulfeto na cadeia de queratina, adaptado de [10].

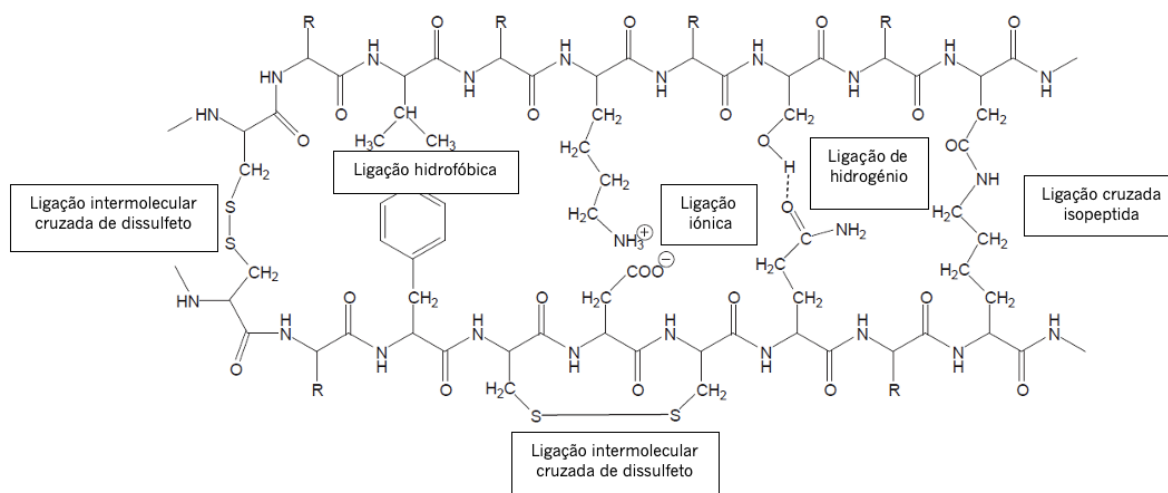


Figura 8 - Tipos de ligações presentes na lã, adaptado de [11].

A estrutura morfológica da lã é bastante complexa, em que as escalas externas da lã sobrepõem-se na direção da ponta da fibra como pode ser observado na Figura 9, mas também pela complexidade química das moléculas constituintes.

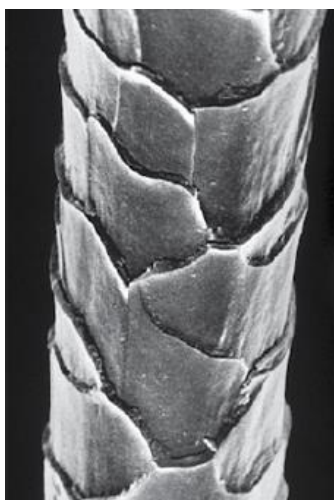


Figura 9 - Fotografia de microscópio eletrônico da estrutura da lã, adaptado de [10].

As ligações que a fibra de lã forma com o corante geralmente são facilmente quebradas, mas também facilmente reformadas, pois o tingimento ocorre por migração. Esta característica nota-se vantajosa devido ao fácil alcance de tingimento. Como consequência tem baixa solidez nos tratamentos húmidos e qualquer lã que não esteja tingida, durante a lavagem pode ficar manchada. Isto é evidente principalmente em corantes com peso molecular baixo, pois em corantes de maior peso a solidez à lavagem melhora substancialmente. Os corantes de maior massa molecular conseguem ligar-se à fibra

não só por ligações iónicas, mas também por interações não-polares de Van der Waals exercidas entre os aniões do corante hidrofóbico e as regiões hidrofóbicas da fibra de lã. Nesta situação a força destas interações é proporcional à área de contacto entre o corante e a fibra[12].

2.2.2 Fibras Químicas

Os materiais designados por fibras químicas podem ser subdivididas em dois subgrupos: as fibras sintéticas (como poliéster e poliamida) e as fibras de celulose regenerada (como a viscose e Lyocel)[7]. Na secção seguinte serão apresentados os dois tipos de fibras químicas separadamente, com exemplos de cada subgrupo.

2.2.2.1 Fibras sintéticas

As fibras sintéticas são produzidas a partir de produtos químicos orgânicos simples obtidos maioritariamente de petróleo, e ao contrário das fibras naturais os compostos retirados para o fabrico das fibras, não são reutilizáveis e não-biodegradáveis. O processo de tingimento deste tipo de fibras é um pouco diferente do que é realizado nas fibras naturais e para cada tipo de fibra sintética foram desenvolvidos processos de tingimento diferentes[10][13].

A produção deste tipo de fibras é por polimerização e este processo pode ser por condensação ou por adição, o que resulta na subclassificação de fibras em dois grupos de fibras sintéticas. As fibras poliamida (PA) e poliéster (PES) são exemplos de polimerização por condensação e o acrílico é exemplo de polimerização por adição[10]. Na figura 10 apresenta-se o esquema de classificação dos dois tipos de fibras sintéticas.

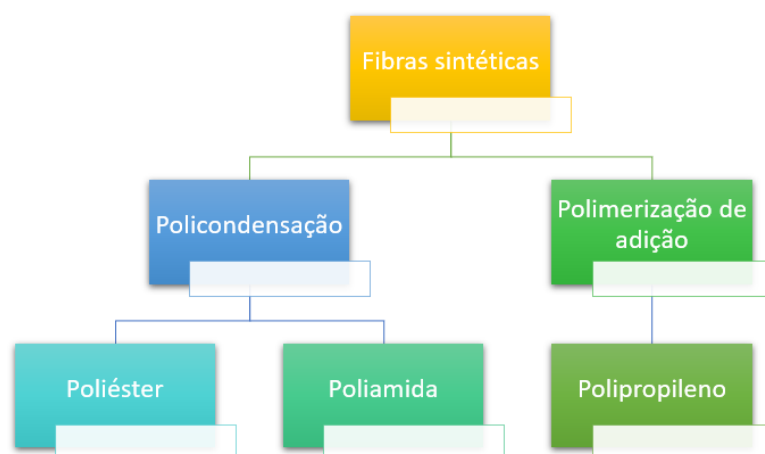


Figura 10 - Ilustração do esquema de classificação dos dois tipos de fibras sintéticas, adaptado de [7].

Poliamida

A poliamida é um produto da reação do ácido dicarboxílico com uma diamina. Esta reação ocorre diversas vezes e a cadeia polimérica vai aumentando até os reagentes eventualmente esgotarem. É necessário um controlo do crescimento desta cadeia devido ao peso que ela pode atingir, pois se a cadeia for pequena esta torna-se fraca e inútil para têxteis, já quando a cadeia é demasiado longa esta torna-se pouco manejável e não pode ser derretida a uma temperatura baixa o suficiente com a finalidade de evitar a decomposição durante a fiação por fusão. O controlo de crescimento é realizado a partir da adição de uma amina monofuncional ou de um ácido carboxílico[10].

O nome poliamida deriva da junção regular de aminas à cadeia polimérica e é representada quimicamente como: $\text{HO}[-\text{OC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COHN}-(\text{CH}_2)_y-\text{NH}-]_n\text{H}$, em que o que se encontra dentro dos parênteses retos designa-se como unidade de repetição[10].

A poliamida 6.6 é assim designada devido aos 6 carbonos do ácido carboxílico assim como os 6 carbonos presentes na diamina. Este polímero é considerado como a melhor poliamida para a produção de fibra pelos 10 grupos metileno na unidade de repetição, que conferem um equilíbrio entre o carácter hidrofóbico e o carácter hidrofílico dos grupos amida. O tingimento deste tipo de fibra é feito com corantes dispersos, ácidos ou reativos[10]. O tipo de corante utilizado depende se a poliamida é tingida quando é 100% poliamida ou em misturas de várias fibras.

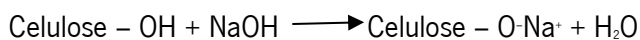
2.2.2.2 Fibras regeneradas

As fibras regeneradas quando comparadas com as fibras naturais são consideradas fibras recentes, pois as naturais foram utilizadas durante centenas de anos em exclusivo [7].

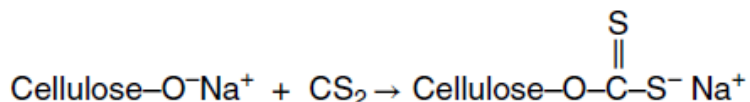
As fibras regeneradas são todas as fibras que são fibras produzidas a partir de fonte natural como base e posteriormente quimicamente moldadas para formar filamentos. A primeira fibra regenerada foi designada como rayon, ainda no séc. XIX. Nos dias de hoje há uma grande variedade de fibras regeneradas assim como outras fibras produzidas pelo homem. Neste tipo de fibras a fibra mais produzida é a viscose, em cerca de 80%, seguido do acetato, 16% e por último o cupramónio, 4% [7].

Viscose

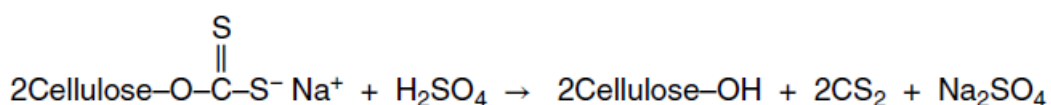
A viscose é uma fibra regenerada de base celulósica de árvores, essencialmente de faia, e são obtidas a partir de florestas gerenciadas. A extração da celulose inicia-se na madeira e posteriormente dissolve-se a celulose em uma solução de hidróxido de sódio que reage com o grupo $-\text{OH}$ do anel da celulose e forma “celulose soda”, traduzida pela equação:



Posteriormente é adicionado dissulfeto de carbono (CS_2), que forma uma solução viscosa complexa designada por xantato de celulose de sódio, com uma coloração laranja vivo. Esta reação é representada pela equação:



Esta solução deve ser deixada em repouso durante 1-3 dias para que atinja a viscosidade correta para a fiação e de seguida é centrifugada em banho ácido. A reação é representada pela equação:



A fibra produzida é designada por viscose e tem características soberbas de toque, brilho, suavidade e absorção. Consequência destas características interessantes para o mercado têxtil é que ainda é produzida em grande escala, mesmo com as restrições e parâmetros rígidos exigidos às empresas em consideração ao ambiente. O CS_2 é um líquido explosivo, altamente tóxico e com um odor bastante desagradável, e por estas razões desenvolveram-se processos sofisticados para a recuperação do reagente no fim do processo industrial[10].

Os corantes utilizados no tingimento de viscose podem ser os mesmos que se utiliza para tingir algodão, no entanto, a quantidade de corante necessário para tingir a viscose não é a mesma para quando se tinge algodão, pois a viscose apresenta uma afinidade maior com os corantes logo, haverão mais ligações entre a fibra e o corante[13].

2.3 Corantes

Genericamente os corantes podem ser definidos como substâncias naturais ou sintéticas capazes de atribuir ou alterar cor a uma grande variedade de materiais tem-se mostrado ser muito importante para os humanos desde os primórdios da história. Podem ser aplicados nos mais diversos materiais, tais como tecidos para tingir, couro, plástico, papel, produtos alimentícios, cosméticos, etc., e particularmente para produzir tintas e cores artísticas[13].

Os corantes são moléculas complexas orgânicas insaturadas, que podem absorver ou refletir radiação da zona visível-ultravioleta do espectro. Este composto é tipicamente constituído por três grupos

fundamentais na sua estrutura, são eles: o cromóforo, o auxocromo e a matriz, em que a parte ativa da molécula é o cromóforo. Os cromóforos consistem em grupos de átomos em que os mais comuns são: nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), tiocarbonil ($-\text{C}=\text{S}$), carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) assim como alquenos ($-\text{C}=\text{C}-$), que tem a capacidade de absorver parte do espectro visível, a cor é o resultado da reflexão da luz não absorvida pelo corante. A presença de ligações duplas conjugadas ou anéis aromáticos conferem uma estrutura química favorável à absorção de radiação. A possibilidade de tingimento é apenas possível pela presença de outro grupo de átomos, os auxocromos, estes permitem a fixação do corante e podem alterar a cor do mesmo. Podem ser ácidos, (RCOOH , SO_3 e OH), ou básicos, (NH_2 , NHR e NR_2). Os restantes átomos da molécula correspondem à matriz, a terceira parte do corante. Os corantes caracterizam-se por serem capazes de absorver radiação luminosa no espectro visível (intervalo de comprimento de onda (λ) de 380 até 750 nm)[14]. Na Figura 11 está representado o espectro eletromagnético com realce para os comprimentos de onda (λ) da zona do visível destacada.

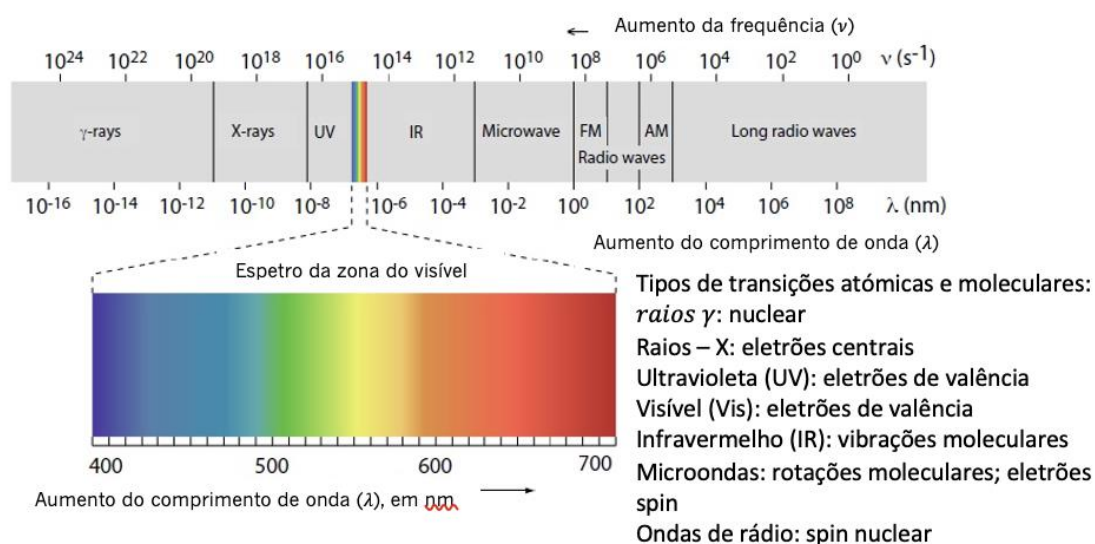


Figura 11 - Espectro eletromagnético, adaptado de [15].

A molécula de corante é detentora de grupos cromóforos que através da absorção seletiva de energia consegue transformar a luz branca em luz colorida pela reflexão seletiva num corpo, ou pela transmissão. A cor de substâncias diferentes está relacionada com a sua constituição química, até porque o corante é uma substância capaz de absorver apenas certas gamas de radiação e depois refletir ou transmitir a cor complementar da radiação absorvida[14], como pode ser notado na Figura 12.

Luz absorvida pelo material		
Intervalo de comprimento de onda (nm)	Cor da luz absorvida	Cor perceptiva da luz refletida
400-440	Violeta	Amarelo-Esverdeado
440-480	Azul	Amarelo
480-510	Azul-Verde	Laranja
510-540	Verde	Vermelho
540-570	Amarelado-Verde	Magenta
570-580	Amarelo	Azul
580-610	Laranja	Azul ciano
610-700	Vermelho	Azul-Verde

Figura 12 - Radiação absorvida e cores perceptíveis apresentada por banda de λ de radiação, adaptado de [13].

Em virtude da necessidade de coloração, no caso do têxtil, e para garantir todas as propriedades necessárias e exigidas pelos diversos clientes, muitos milhares de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados e aplicados nos últimos 100 anos[16].

Com a finalidade de facilitar a classificação e o conhecimento de cada composto, a nomenclatura designada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), ser complexa e extensa, a *Society of Dyers and Colourists* (SDC) e *American Association of Textile Chemists and Colourists* (AATCC), criaram um sistema simplificado mas detalhado de cores dos produtos comerciais disponíveis no mercado com a referência do *Color Index* (CI)[17]. Este sistema consiste na atribuição de um nome genérico, que contém o tipo de aplicação, a cor/matiz e um número de identificação. Por exemplo, o nome IUPAC para *Reactive Red 22* é: *Sodium (Z)-2-((3-((1-hydroxy-5-sulfonatophthalen-2-yl) diazenyl)-4-methoxyphenyl) ethylsulfate*, (introduzir uma figura com a estrutura química do corante) que tem nomes comerciais como *Remazol Red B*, *Celmazol Red B* ou *Sumifix Red B*, dependendo da empresa que o comercializa[18].

2.3.1 Classificação de corantes

Nas subsecções seguintes serão apresentadas as classificações dos corantes de acordo com a natureza do processo da sua aplicação ao substrato têxtil e com a sua estrutura química.

2.3.1.1 Classificação de corantes por método de aplicação

A classificação de corantes pelo método de aplicação está relacionado com o processo de fixação à fibra[16]. Seguidamente serão apresentados os principais grupos de corantes pela classificação do método de aplicação do mesmo.

Corantes ácidos

Os corantes ácidos são utilizados para tingir fibras como a poliamida, lã, seda, acrílico modificado e fibras de polipropileno, como também misturas das fibras mencionadas anteriormente assim como com outras fibras, algodão, *rayon*, poliéster, acrílico comum, etc[12]. São caracterizados por serem corantes aniônicos portadores de um, dois ou três grupos sulfônicos ($-SO_3H$), que tornam o corante solúvel em água e são muito importantes no método de aplicação do corante em fibras proteicas[16]. A maioria dos membros desta classe de corantes contém grupos azo, antraquinona, trifenilmetano, nitro e nitroso, azina, xanteno como grupos cromóforos, que originam uma vasta gama de cor e variado grau de fixação [18],[16].

Os grupos sulfônicos presentes estão carregados negativamente que permite a formação de ligações iônicas com grupos amina que em meio ácido adquirem carga positiva[12]. Quando presente no processo de tintura, o corante é previamente neutralizado, com uma solução de cloreto, acetato ou hidrogenossulfato, que se liga à fibra envolvendo uma troca iônica de eletrões livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas, na forma não-protonada[16]. Em casos de corantes com dimensões moleculares mais pequenas, como os monoazo e os de antraquinona, a migração é facilitada de umas zonas para as outras e consequentemente é obtido um tingimento mais uniforme. No entanto, quando se trata de corantes como os diazo e triazo torna-se mais difícil o tingimento uniforme, mas a sua solidez à lavagem é melhor, assim como a solidez à luz. Esta alteração acontece porque a sua dimensão molecular é maior quando comparado com corantes monoazo[12].

Corantes de Cuba

Os corantes de cuba são corantes insolúveis em água, designam-se por corantes devido ao seu comportamento em solução alcalina que através de uma redução química converte o pigmento em uma forma *leuco* solúvel em água com substantividade para algodão[18].

A maioria deste tipo de corantes são moléculas com cromóforos de antraquinona e normalmente nos carbonos 1 e 4 grupos amina como auxocromos. A sua estrutura pode ser simples, apenas há uma

molécula de antraquinona, ou então grandes estruturas com várias moléculas de antraquinona sem grupos auxocromos e a cor é formada devido à grande quantidade da conjugação existente nos vários anéis aromáticos[12].

No tingimento com esta classe de corantes há três passos essenciais, eles são: reduzir o pigmento para um composto solúvel *leuco*, a absorção do composto anterior pelo algodão durante o tingimento e por fim a oxidação do composto leuco absorvido no algodão fixando o composto insolúvel no interior da fibra[13].

Corantes Diretos

Os corantes diretos são caracterizados por serem solúveis em água, aptos para tingir fibras de celulose, como algodão, viscose, etc. Ligam-se à fibra por interações de Van Der Waals e a afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra[16]. Os grupos cromóforos presentes nestes corantes podem ser azo, *stibene*, *oxazine* e ftalocianina, com alguns complexos corantes azo de cobre e tiazol[14]. O banho de tingimento é aquecido gradualmente, normalmente até à fervura com adições de sal que promovem o tingimento. Além disso, comparativamente com os corantes reativos, estes corantes tem uma taxa alta de exaustão, ou seja, as fibras são tingidas em menor período de tempo e com menor quantidade de eletrólito. Possuem ainda uma massa molecular bastante alta, comparado com as restantes classes de corantes, que consequentemente promove a agregação do corante e substantividade para com a fibra. A alta substantividade destes corantes deve-se não só à sua alta taxa de exaustão, mas curiosamente também tem boa reprodutibilidade de cores e no tratamento de águas, as lamas ativadas tem maiores taxas de adsorção[18].

Corantes dispersos

Os corantes dispersos são na sua grande maioria de estrutura azo, contudo, cores como azul-violeta são obtidas a partir de derivados de antraquinona. São corantes insolúveis, ou moderadamente solúveis, em água, têm carácter não-iónico e são aplicados em fibras hidrofóbicas em banho aquoso disperso. São aplicados essencialmente em fibras de poliéster, pois é nesta fibra que o corante consegue alcançar maior solidez, mas podem também ser aplicados em nylon, acetato celulósico e fibras acrílicas, embora as propriedades de solidez aos tintos à lavagem seja fraca nestas fibras[12],[14].

No processo de tingimento, o corante sofre hidrólise, um processo em que a forma inicial insolúvel precipita lentamente na forma dispersa, distribuindo-se sobre a fibra de acetato de celulose[16].

Corantes Reativos

Os corantes reativos são um subgrupo de compostos que contêm um grupo eletrofílico, ou seja, um grupo reativo, que é capaz de formar uma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Há uma grande variedade de corantes reativos, contudo os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clortriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos[16]. São corantes muito utilizados devido à sua alta solidez contra a humidade, brilho e alargada variedade de tons[18]. Esta classe de corantes, estabelece ligações covalentes e estas ligações dependem do processo de tingimento, da sua solidez, da sua reatividade e da estabilidade da ligação com a fibra. (explicar um bocado mais). Têm a particularidade de reagirem por mecanismos de adição, enquanto que outros corantes reagem por substituição[19]. Seguidamente será apresentado um exemplo de como funcionam as reações corante – fibra, quando o corante utilizado é reativo.

O processo de ligação entre um corante reativo de base triazina e a fibra celulose, num meio de pH alcalino, é uma reação do tipo SN2, isto é, uma reação de substituição nucleofílica[19]. Na Figura 13, está representado um esquema da reação referida anteriormente.

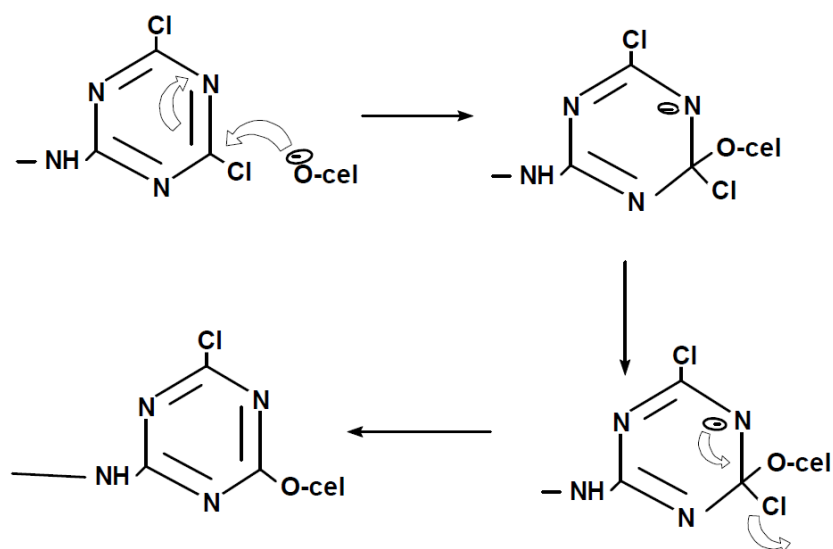


Figura 13 - Reação nucleofílica entre um corante reativo e a fibra celulose[19]

Esta reação é um ataque de um nucleófilo a um carbono que se encontra deficiente em elétrons em consequência do efeito indutivo do cloro e dos azotos no anel. É importante perceber que este tipo de reações não ocorre a 100%, há reações secundárias que são prejudiciais, tal como a que ocorre entre o corante e a água em meio alcalino. Esta reação designa-se como *hidrólise* devido à presença de iões hidróxido, e este processo desencadeia uma competição de iões celulose e os iões hidróxido. O corante hidrolisado, produto resultante da reação com água, não se liga à fibra por ligações covalente, mas apenas por ligações menos intensas do tipo *Van der Waals* e por pontes de hidrogénio. A consequência é que o corante não tem boa solidez no produto tingido e uma certa percentagem do produto aplicado sai facilmente na lavagem doméstica[19].

Alguns corantes reativos incluem metais pesados como cobre, cromo e níquel na sua estrutura, que na sua eventual decomposição ou eliminação por lavagem originam metais pesados tóxicos no ambiente recetor e acabam na cadeia alimentar[14].

2.3.1.2 Classificação de corantes de acordo com a sua estrutura química

Cada corante têxtil tem uma estrutura única, que lhe confere uma cor única, consequência da presença do grupo ativo da molécula, o cromóforo[14]. Assim, de acordo com a natureza do cromóforo associado é possível classificar os corantes como: corante azo, antraquinona, nitro e nitroso.

Corantes Azo

Os Azo corantes constituem o grupo mais vasto dos corantes sintéticos, abrangem cerca de 70% da produção anual de corantes sintéticos[14], e são predominantes nas aplicações no domínio têxtil. Estes corantes contêm pelo menos uma ligação dupla nitrogénio-nitrogénio ($N=N$)[18]. A existência de mais de um grupo Azo no corante atribui-se a designação de diazo, no caso de dois grupos, triazo, no caso de três e poliazo quando se trata de quatro ou mais grupos presentes na molécula de corante[19]. O grupo azo está ligado a dois outros grupos, em que normalmente pelo menos um é aromático, e em muitos casos ambos os grupos são aromáticos[18]. Os grupos substituintes nos anéis aromáticos estendem a deslocalização de elétrons e consequentemente permitem acesso a uma grande variedade de gama de cores. Por ser um grupo de corantes extenso, possui uma variedade de tonalidades muito grande, que inclui o amarelo, muitos laranjas e vermelhos, azuis, marinhos, violeta e preto[19]. Nas figuras 14, 15, 16 e 17 estão representados exemplos de estruturas químicas de corantes monoazo, diazo, triazo e poliazo, respetivamente, com os nomes atribuídos de acordo com C.I.

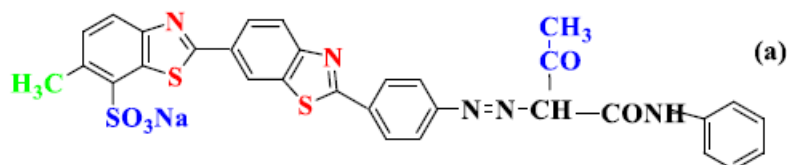


Figura 14 - Estrutura química do corante Azo Direct Yellow 22 [14]

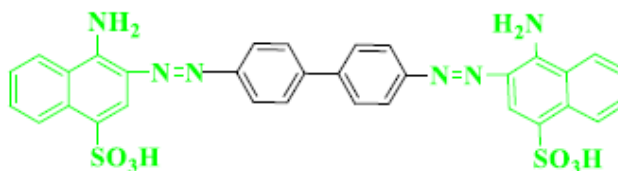


Figura 15 - Estrutura química do corante Diazo Direct Red 75 [14]



Figura 16 - Estrutura química do corante Triazo Direct Blue 78 [14]

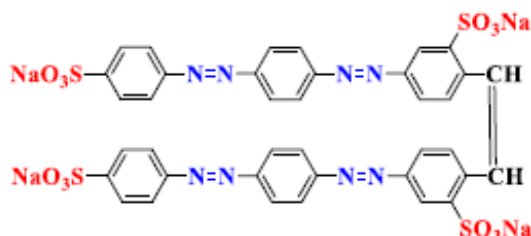


Figura 17 - Estrutura química do corante Poliazo Direct Orange 39 [14]

Corante antraquinona

Os corantes antraquinona são o segundo maior grupo de corantes, depois dos corantes azo. São também os corantes mais antigos, pois foram descobertos há 4000 anos e usados para tingir as ligaduras aplicadas no envolvimento de múmias. Tem vantagens importantes incluindo o brilho e boas propriedades de solidez. Ao contrário dos corantes azo, que são totalmente sintéticos, os corantes antraquinona podem ser obtidos a partir de bactérias, fungos, líquenes e plantas[18].

O cromóforo destes corantes é constituído por grupos carbonilo (C=O) ligados a um sistema conjugado de dois anéis de benzeno. Também estes corantes necessitam de grupos substituintes nos

anéis aromáticos de modo a aumentar a deslocalização de eletrões e intensificar a cor, tal como acontece no corante azo. Há, entretanto, uma diferença, a antraquinona apenas precisa de grupos dadores, pois os grupos carbonilo estão dispostos nas únicas posições para interagir com grupos capazes de aceitarem eletrões para atuar. Estes grupos dadores devem estar localizados nas posições α . Abrangem muitas tonalidades como azuis, particularmente o azul *royal*, que completa o amarelo e o vermelho nas tricromias das classes de corantes muito utilizadas, como os corantes ácidos, para lã e poliamida, os corantes reativos para algodão e os dispersos para poliéster[19]. A seguir, na figura 18, está ilustrado um exemplo da estrutura química de um corante antraquinona.

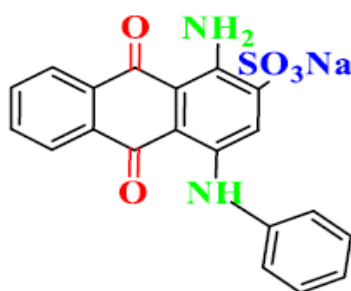


Figura 18 - Estrutura química do corante antraquinona C.I Acid Blue 25[14].

A Tabela 2.1 é um resumo da classificação de corantes, tanto a classificação de acordo com o método utilizado assim como a cromóforo presente em cada um deles.

Tabela 2.1 - Classificação de corantes de acordo com o seu uso, adaptado de [20].

Classe	Substratos principais	Método de aplicação	Grupos Químicos
Ácidos	<i>Nylon</i> , lã, seda, papel, tintas e couro	Normalmente de banhos neutros a ácidos	Azo, antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso
Branqueadores fluorescentes	Sabões e detergentes, todas as fibras, óleos, tintas e plásticos	A partir de solução, dispersão ou suspensão em massa	Estilbeno, pirazóis, cumarina e naftalimidas
Diretos	Algodão, <i>rayon</i> , papel, couro e <i>nylon</i>	Aplicado com banhos neutros ou minimamente alcalinos contendo eletrólitos adicionais	Azo, ftalocianina, estilbeno e oxazina

Dispersos	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico e plásticos	Dispersões aquosas finas geralmente aplicadas por métodos de suporte de altas temperaturas/pressões ou baixa temperatura; o corante pode ser acolchoado e assado no pano ou termofixado	Azo, antraquinona, estil, nitro e benzodifuranona
Mordante	Lã, couro e alumínio anodizado	Aplicado em conjunto com sais de crómio	Azo e antraquinona
Reativos	Algodão, lã, seda e <i>nylon</i>	O cromóforo reage com o grupo funcional da fibra através de interações covalentes, com influência do calor e do pH (alcalino)	Azo, antraquinona, ftalocianina, formazan, oxazina e básico
Cuba	Algodão, <i>rayon</i> e couro	Corantes insolúveis em água, solubilizados por redução de hidrogenossulfito de sódio, esgotados nas fibras e reoxidados	Antraquinona, inclui quinonas policíclicas, e indigos

2.4 Interação corante – fibra

Neste subcapítulo o objetivo é abordar os aspetos essenciais da interação do corante com a fibra e de que modo cada fator influencia no tingimento.

Quando as fibras são expostas à solução de corante, o corante espontaneamente transfere-se da fase aquosa para a fase da fibra. Para o tintureiro, o principal objetivo é transferir a maior quantidade de corante transferida da solução de corante para a fibra durante um intervalo razoável de tempo e obter um tingimento mais uniforme possível[10].

2.4.1 Interações intermoleculares

As moléculas de corante podem interagir com a fibra de quatro formas diferentes, interações iónicas, interações por pontes de hidrogénio, interações de Van der Waals e por interações covalentes [16]. Em geral, à medida que a coplanaridade molecular aumenta, a energia de interação também aumenta com uma intensificação das ligações entre o corante e a fibra e um aumento de solidez. [21].

2.4.1.1 Interações Iônicas

Estas interações baseiam-se em tingimentos que com interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Fibras como a lã, seda e poliamida, são exemplos característicos deste tipo de interação[10].

2.4.1.2 Interações de Van der Waals

O tingimento resultante das interações de Van der Waals baseiam-se na interação resultante da aproximação máxima das orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são fixadas sobre a fibra por um processo de afinidade, sem que haja realmente uma ligação. Este tipo de interações acontece especialmente quando o corante apresenta uma estrutura linear/ longa para ser possível uma aproximação eficaz da molécula à fibra. Os corantes com muita afinidade por celulose apresentam estas características quando tingem fibras como a lã e poliéster[10].

2.4.1.3 Interações por Pontes de Hidrogénio

O tingimento por interações por pontes de hidrogénio é proveniente da ligação entre átomos de hidrogénio covalentemente ligados no corante e pares e eletrões livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Esta situação acontece no tingimento de lã, seda ou fibras sintéticas como o acetato de celulose[10].

2.4.1.4 Interações Covalentes

As interações covalentes diferem dos restantes tipos de interações porque neste caso não há transferência de eletrões de um átomo para outro. Nestas interações não há transferência, mas sim a partilha de dois eletrões por parte de dois átomos[10].

Este tipo de interações é característico do tingimento reativo, pois os tingimentos por estas interações acontecem por formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo o grupo reativo (grupo eletrófilo) e resíduos nucleófilos da fibra, este tipo de interações são características no tingimento da fibra de algodão[16]. Um exemplo deste tipo de interações são os corantes azo que apresentam grupos químicos capazes de fazer estas interações com o substrato da fibra, em que a energia necessária para a rutura destas ligações é semelhante para degradar o próprio corante[22].

2.4.2 Cinética do tingimento

Para a transferência das moléculas de corante do banho de tingimento para a fibra são necessárias três etapas:

- A. A transferência das moléculas de corante do banho de tingimento para a superfície da fibra, que é influenciado pela solubilidade do corante e o fluxo da diluição entre a fibra. Este processo depende do período de tempo que a fibra demora a tingir, e, naturalmente da estrutura química da fibra;
- B. A adsorção das moléculas de corante na superfície da fibra é influenciada por fatores como a natureza química da fibra, as interações químicas entre corante e fibra, a temperatura, o pH, a presença de produtos auxiliares e a concentração de corante;
- C. A difusão das moléculas de corante da superfície da fibra para o interior da fibra que está dependente a dimensão de molecular do corante, da estrutura da fibra e da temperatura.

Comparando as três etapas, a etapa (b) é a mais rápida e no caso da etapa (a) apenas é rápida se o fluxo da diluição for eficiente[10]. Na Figura 19 estão representadas as três fases com a finalidade de ilustrar os processos que acontecem nestas fases.

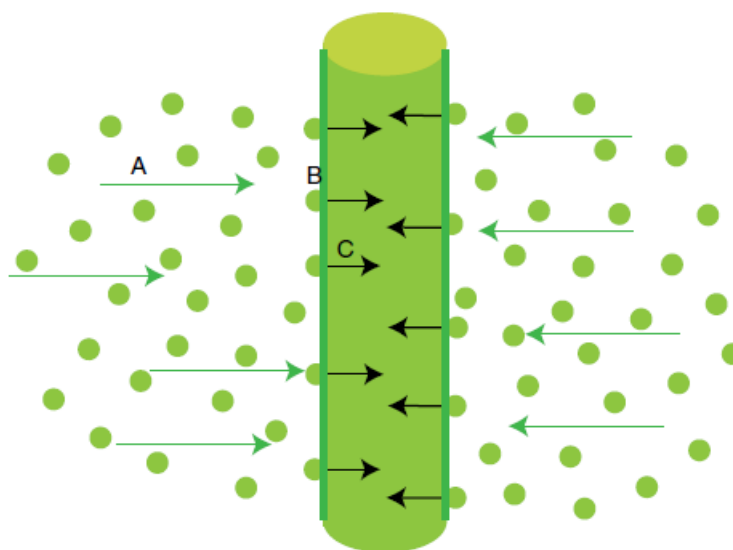


Figura 19 - Transferência das moléculas da solução de corante para a fibra, em que: (A) é a transferência das moléculas para a superfície da fibra; (B) é a absorção das moléculas de corante na superfície da fibra; (C) é a difusão das moléculas de corante para a matriz da fibra; adaptado de [10].

A difusão das moléculas a partir da superfície da fibra para o seu interior processa-se lentamente e é influenciado pela heterogeneidade da estrutura polimérica, pois há algumas partes da molécula que são altamente cristalinas, mas outras partes que são amorfas, com espaços que são atravessados facilmente pelas moléculas de corante[10].

As moléculas de corante podem difundir por dois processos diferentes, o modelo dos poros e o modelo de mobilidade segmental. O modelo dos poros está relacionado com os canais tortuosos de poros cheios de água presentes na região amorfa da matriz da fibra através dos quais as moléculas de corante podem passar. Este modelo adequa-se particularmente ao tingimento de fibras celulósicas naturais, tais como o algodão e linho, que são altamente cristalinas nas suas estruturas e entre estas estruturas cristalinas existem as regiões amorfas. Para haver movimentação por entre estes poros é necessário que as moléculas de corante sejam longas e planas para atravessarem os canais estreitos. O modelo de mobilidade segmentar prevê o deslocamento das moléculas de polímero pelas moléculas de corante conforme elas entram na fibra, este é aplicado à difusão de corantes dispersos e fibras hidrofóbicas[10]. Ambos os processos podem ser visualizados na figura 20.

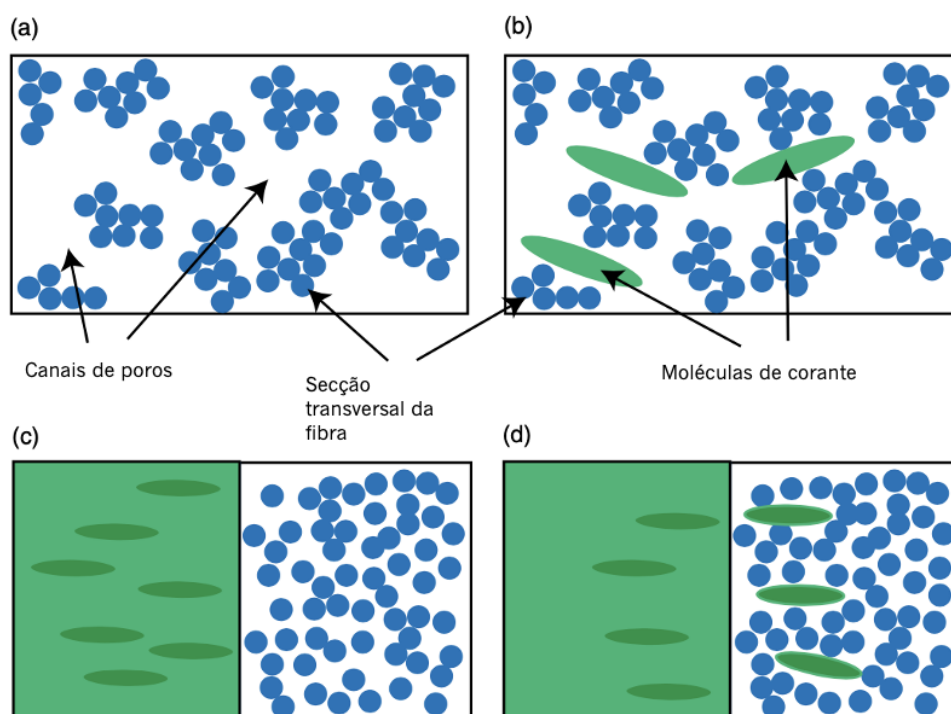


Figura 20 - Difusão das moléculas de corante para o substrato da fibra, em que (a) e (b) representam o modelo dos poros e (c) e (d) representam o modelo da mobilidade segmentar, adaptado de [10].

Em alguns sistemas de interação corante – fibra, tal como corantes aniônicos aplicados em fibras celulósicas regeneradas como a viscose e *lyocel*, assim o mais provável é que nestes casos haja combinação dos dois processos[10].

Uma outra questão complicada, é o facto de as moléculas de corante difundirem através de um meio para o qual são atraídas por várias forças intermoleculares. Corantes de moléculas mais pequenas tem a capacidade de se mobilizarem mais rapidamente do que moléculas maiores, ainda que a forma

das moléculas também influencia, pois moléculas com uma estrutura linear e longa difundem-se mais rápido do que moléculas volumosas[10].

A temperatura é um fator muito importante no comando do rácio da difusão, pois quanto maior a temperatura maior a velocidade de ocorrência do processo, assim o rácio da difusão é tanto maior quanto a temperatura que ele ocorre. A razão para isto acontecer especialmente no processo de difusão de moléculas de corante a passarem por um substrato sólido deve-se a este processo ser lento tal como pode ser visualizado na figura 19, que é a etapa chave na determinação do rácio de todo o processo de tingimento[10].

2.5 Tinturaria e Acabamentos

Este subcapítulo tem como finalidade descrever os processos ocorridos na tinturaria, mais concretamente na empresa Carvema Têxtil Lda. A indústria têxtil começa na produção de matérias-primas naturais assim como todos os outros tipos de fibras sejam sintéticas, artificiais que podem ser consideradas como o motor de arranque da grande indústria têxtil. Desde a aquisição até ao produto final há um conjunto de processos pelos quais cada peça tem de passar, tais como fiação, tecelagem, tinturaria, confeção e beneficiamento e por último a venda final ao consumidor[23]. Neste subcapítulo serão descritos os processos envolventes numa tinturaria têxtil, particularmente da tinturaria Carvema Têxtil Lda, que estão representados no Esquema 2.1.

Considerada como uma arte, a tinturaria de tecidos já existe há milhares de anos e a disponibilidade de corantes é vasta. A tecnologia contemporânea no tingimento consiste em diversas etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com a finalidade do material a ser tingido, considerações económicas e outras. No processo de tingimento há três etapas consideradas importantes: o pré-tratamento, a fixação e o tratamento final [16]. Na Figura 21 está representada a secção de tintura da empresa, Carvema.



Figura 21 - Etapas/processos que as fibras têxteis sofrem na Carvema

As malhas são entregues no armazém de entrada da empresa, onde são pesadas e armazenadas até aprovação da cor pretendida. A formulação e aplicação desta cor é realizada no laboratório químico.



Esquema 2.2 – Etapas/processos que as fibras têxteis sofrem na Carvema

2.5.1 Laboratório Químico

Da malha que se encontra no armazém de entrada, uma pequena parte é entregue ao laboratório químico para faz os testes de ensaio de cores. Estes ensaios são apresentados ao cliente que posteriormente escolhe o que lhe parece mais próximo da cor pretendida. O ensaio escolhido designa-se como *lab-dip*, que servirá de ponto de partida para a produção.

A avaliação da cor, e posteriormente as receitas das quantidades de corante, determinam-se pelas leituras do espectrofotómetro, *Datacolor 650* representado na Figura 22, com a ajuda de um sistema de colorimetria designado como *Colour Measurement Committee* (CMC), que tem por base o sistema CIELab.



Figura 22 - Espectrofotómetro Datacolor 650, Carvema.

2.5.1.1 Colorimetria

A colorimetria tem por base a descrição quantitativa da cor em que dois objetos com especificações semelhantes sejam perceptíveis com a mesma cor. A cor não é uma propriedade intrínseca do objeto, ou seja, a percepção da cor do objeto envolve três fatores importantes: a fonte de radiação, a reflexão ou transmissão da radiação pelo objeto e por último o observador. Este último, por existir a possibilidade de que seja diferente, a estimulação é diferente, logo o que vê será diferente de observador

para observador [24]. Nas seguintes subsecções serão abordados os sistemas de avaliação de cor utilizados na indústria têxtil.

Sistema CIEL*a*b*

O sistema CIELAB foi criado pela *Commission Internationale de l'Éclairage*-CIE e é um sistema de espaço de cor uniforme (*uniform color space – UCS*). Recomendado pela CIE pela primeira vez em 1976, este sistema deriva do sistema de ordem de cor de A. H. Munsell, representado na Figura 23. O UCS ficou definido pelo CIE *International Lighting Vocabulary*, com o espaço de cor em que distâncias semelhantes destinam-se a representar a cor perceptível nos diferentes limiares de tamanho igual.

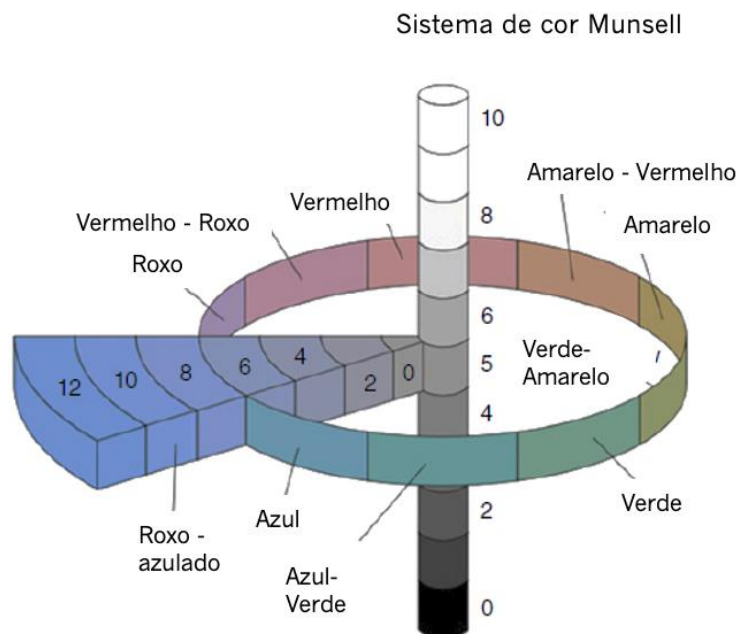


Figura 23 - Sistema de cor de A.H Munsell, adaptado de [10]

As aplicações principais desta fórmula são a especificação de cor e a avaliação da diferença de cor. Para a especificação de cor, é necessário descrever uma cor na correlação da luminosidade, saturação e matiz, na aplicação de medição de cor, esta fórmula é mais utilizada para controlo de qualidade das cores para definir limites de tolerância de cores, consistência de cor, metamerismo e rentabilidade de cores[25].

Este sistema trata-se de um sistema de coordenadas retangular em que os eixos são designados como: L* - luminosidade, eixo vertical de base preto e topo branco; a* - eixo vermelho/verde; b* - eixo

amarelo/azul; [8]. A diferença de cor (ΔE), de acordo com a fórmula CIELAB pode ser calculada a partir da equação 1[25] e na Figura 24 está representado o espaço de cor CIELAB.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

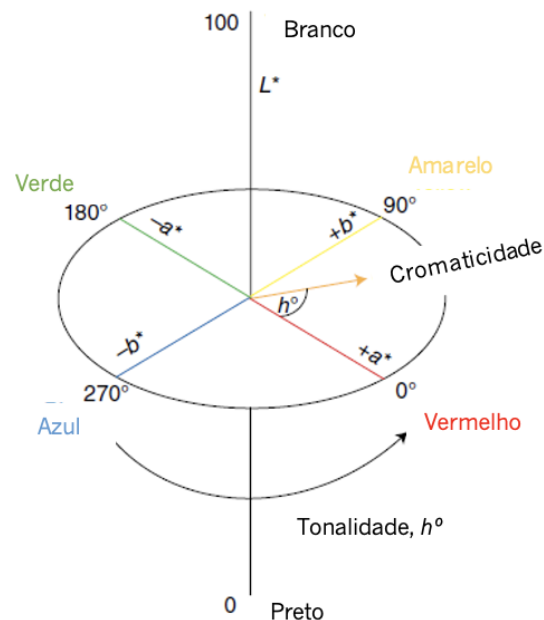


Figura 24 - Espaço de cor da fórmula CIELAB, adaptado de [10]

De forma a melhorar a fórmula CIELAB, R.McDonald desenvolveu uma fórmula baseada na CIELAB e que posteriormente foi recomendada pelo *Color Matching Committee* (CMC) da *Society of Dyers and Colorists*[24]. Nesta fórmula é considerada a variação do tamanho e forma das elipses ao longo do espaço de cores, mas também o limite de tolerância da aceitabilidade em torno dos padrões. Para entender melhor visualmente, os parâmetros da fórmula CIELAB L^* , a^* e b^* , são expressos, na fórmula CMC, como L^* (luminosidade), C^* (*chroma*) e H^* (matiz). O cálculo da diferença de cor (ΔE) é de acordo com a equação (2)[10].

$$\Delta E_{94} = \left[\left(\frac{\Delta L^*}{k_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{k_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{k_H S_H} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

Em que $S_L=1.0$, $S_C=1+0,048C^*_{std}$, $S_H=1+0,014C^*_{std}$, $K_L=2$, $K_C=1$, $K_H=1$ [10].

Nas figuras 25 e 26 estão representados um elipsoide do limite de tolerância da aceitabilidade dos padrões e o espaço de cor CMC.

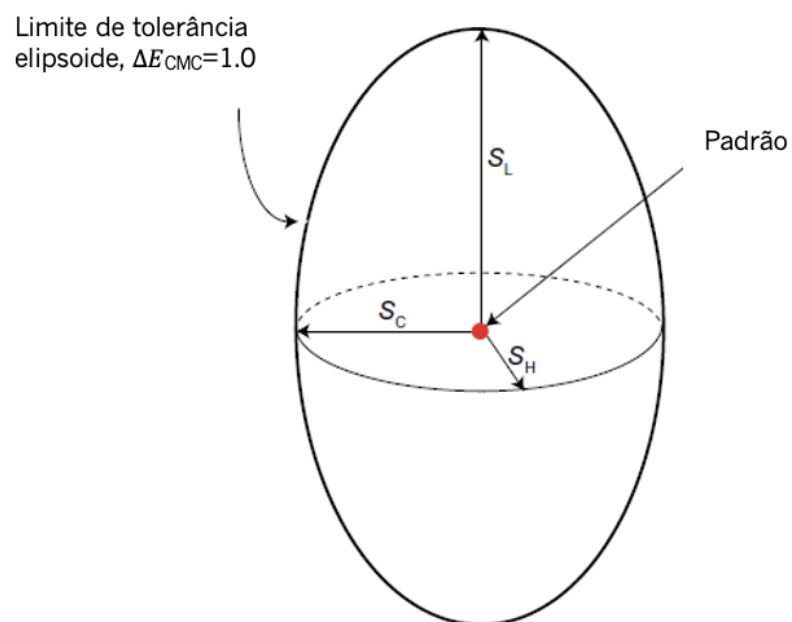


Figura 25 - Proporções do elipsoide de tolerância da aceitabilidade de uma cor padrão, adaptado de [10].

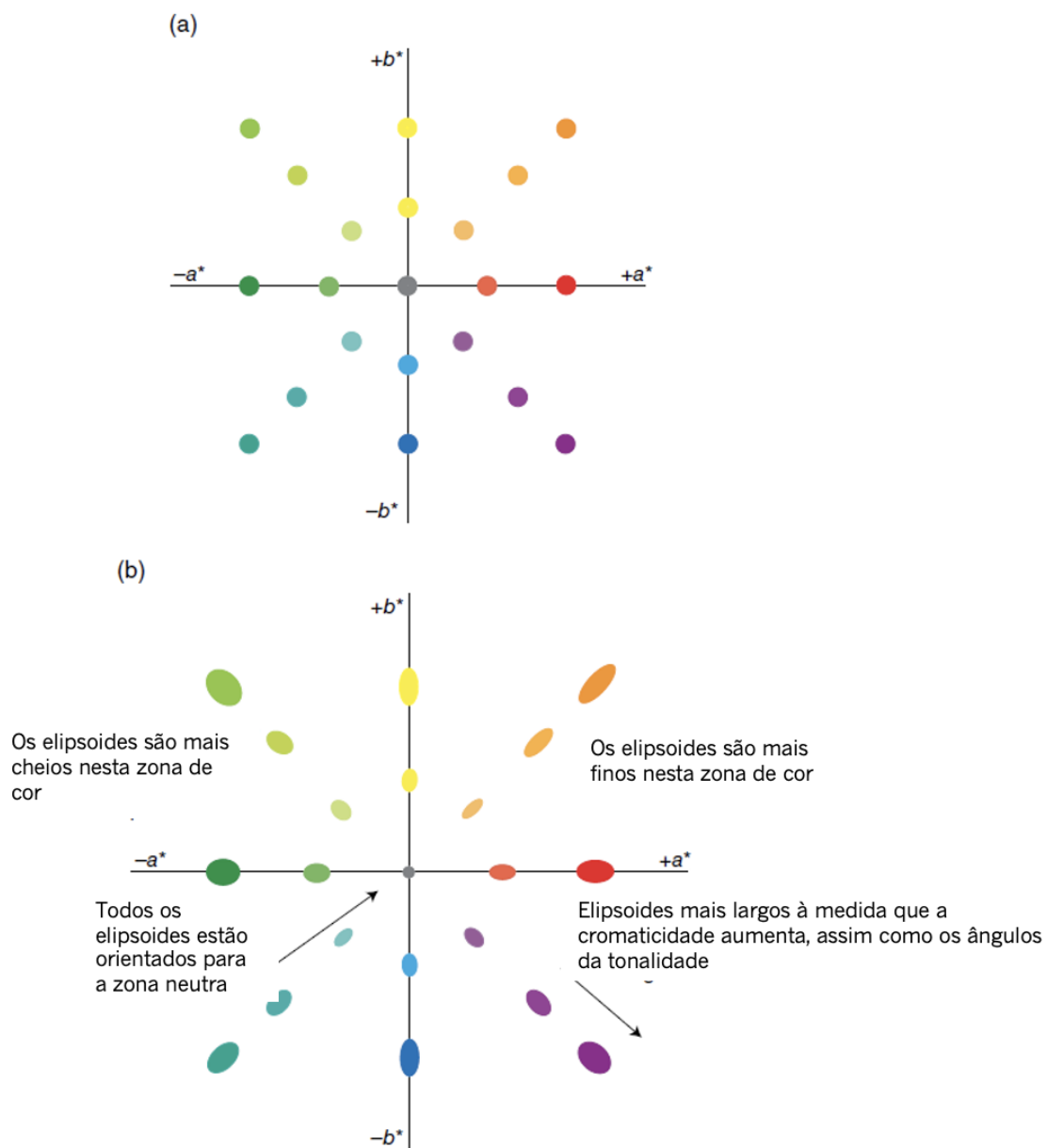


Figura 26 - Limites de tolerância de cor em elipse da fórmula CMC, adaptado de [10].

2.5.2 Tratamentos Prévios

Os tratamentos prévios realizados na empresa, são tratamentos implementados para remover as impurezas das fibras e melhorar a estrutura de cada material e assim otimizá-lo para os processos posteriores[26]. Assim, nos pontos seguintes serão abordados os processos de tratamento prévio que são realizados na empresa Carvema.

2.5.2.1 Meia Branqueação/neutralização

Este tratamento prévio representa um dos mais importantes para posteriormente tingir, pois com a branqueação é possível tornar a fibra quimicamente compatível com o corante, que consequentemente a cor desejada pelo cliente esteja nas melhores condições. Os produtos mais utilizados para o branqueamento de fibras são o hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogénio e o clorito de sódio [26].

Branqueamento ótico

Este tipo de tratamento, trata-se de um tratamento aditivo, ou seja, pela presença de substâncias fluorescentes consegue obter-se um aspeto mais branco. Assim os branqueadores óticos podem ser considerados como corantes, mas estes em vez de absorverem na gama do visível, absorvem na gama do ultravioleta (comprimentos de onda inferiores a 400nm) e emitem radiação na zona do visível. Este tipo de produtos apresentam um possível problema de amarelecimento por degradação térmica, solar ou química [26].

2.5.2.2 Anti óleo

O objetivo deste tratamento é retirar todos os óleos ceras e resinas das fibras e assim a tensão superficial da malha decresce com uma clara transição de hidrofóbica para hidrofílica.

2.5.2.3 Anti-pilling

Neste processo é utilizado uma enzima, *Mazyme NBT*, que tem como finalidade atuar nos últimos pontos das fibras e eliminá-los, mantendo o resto da fibra intacta, isto proporciona uma maior qualidade à malha.

2.5.2.4 Tratamento redutor

Este tratamento é aplicado a fibras de poliéster com a finalidade de retirar o corante hidrolisado à superfície da fibra, consequentemente proporciona melhor solidez a lavagem do tingimento.

2.5.2.5 Desencolado

Este procedimento é uma fase importante nos tratamentos prévios e tem como objetivo retirar a goma ou cola nos fios de teia. Este tipo de tratamento pode ser efetuado de duas formas:

- a) Quando o produto de encolagem é solúvel em água, como resinas sintéticas e de certos derivados de amido. Neste caso, é apenas necessária uma lavagem com detergentes que resulta simultaneamente com a eliminação de gorduras e ceras do algodão e óleos de enzimagem do poliéster. É importante que este processo seja realizado com água fria, para que não ocorra um inchamento superficial da resina e impeça a penetração do banho de lavagem no interior da fibra;
- b) No caso de o produto de encolagem for totalmente ou parcialmente insolúvel como por exemplo os produtos amiláceos em que é necessário eliminá-los por processos especiais. O amido que tem uma estrutura semelhante à da celulose, e neste caso é possível eliminar o produto apenas por via enzimática, sem degradar a celulose. Este processo é o único que consegue reduzir o teor de amido em menos de 0,1%, que é fundamental para tingimentos com corantes reativos e o acabamento com resinas termoendurecíveis.

As enzimas normalmente utilizadas para a desencolagem são as amilases, que tem origem bacteriana. Para o tratamento com as enzimas, e sendo uma reação bioquímica, é necessário um apertado controlo dos parâmetros de pH e temperatura de modo a obter uma maior eficácia no tratamento. Outro aspeto importante é a necessidade de evitar a presença de produtos venenosos para as enzimas, como metais pesados, oxidantes ou produtos fungicidas presentes na encolagem e diversos detergentes[26].

2.5.3 Tingimento

O tingimento define-se como um processo de coloração durante o qual a totalidade do material pode absorver o corante, que é aplicado uniformemente, mas este não é absorvido na sua totalidade. Este processo pode ser realizado de duas formas, primeiramente por esgotamento, que é o tipo de tingimento que a empresa Carvema utiliza, ou então, por impregnação seguida de fixação do corante. No caso do tingimento por esgotamento o material está exposto à solução do corante durante algumas horas, ainda que inicialmente não saia uniforme existe a possibilidade de o corrigir posteriormente, por outro lado se o tingimento é feito por impregnação, este tem de ser uniforme pois o corante é fixado onde foi aplicado[27].

Todas as quantidades e os processos a realizar na máquina estão descritos no que se designa como fórmula de corantes. Esta formulação consiste nas quantidades de produtos e os processos de aplicação, assim como todos os parâmetros que lhes estão associados como a temperatura, tempo e proporção de corante (em%).

As máquinas utilizadas para o tingimento na empresa são as máquinas de tingimento a jato (JET). Neste tipo de maquinaria o corante é injetado a alta velocidade a partir de um orifício anular em torno de uma corda de malha, enquanto passa por um tubo *venturi*, que tem uma constrição. Com a velocidade elevada, a corda de malha é puxada em direção à parte traseira da máquina. A malha depois de estar na parte traseira da máquina move-se lentamente para a frente e posteriormente sobe outra vez para o jato. Cada ciclo demora cerca de 1 min e neste minuto conseguem passar cerca de 200 – 250m, ou seja, a cada minuto são tingidos assim 200-250m de malha, que passam pelo jato mais que uma vez, de modo a obter a cor pretendida pelo cliente [13]. Na figura 27 está representada uma ilustração de uma típica máquina JET.

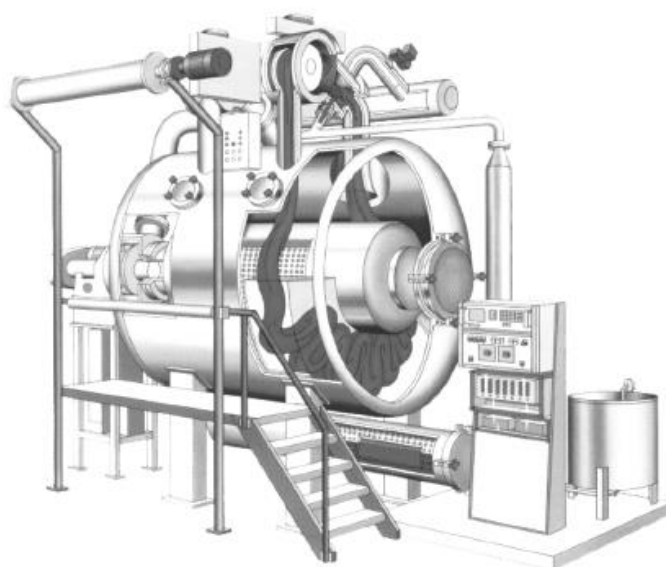


Figura 27 - Ilustração de uma máquina JET típica, adaptado de [13].

2.5.3.1 Tingimento Direto

O tingimento direto está dependente da capacidade de a fibra absorver o corante, da natureza do corante e da condição que vai ser tingido. É necessário que o corante seja consistente à luz, à lavagem, ao branqueamento e outros tratamentos e processos a uma intensidade semelhante ao lab-dip. As fibras de lã e seda, podem ser tingidas diretamente por corantes ácidos ou básicos, em que o banho de

tingimento é preparado por dissolução do corante em água fria e adicionadas pequenas quantidades de ácido sulfúrico ou ácido acético. A malha entra no banho de tingimento e a temperatura sobe gradualmente até aos 60°. Neste momento é adicionado o sal, como produto auxiliar, e a temperatura sobe até à fervura. Após a tintura a malha é lavada a frio. Para o tingimento de algodão, linho e *rayon*, o corante é dissolvido em água quente e são adicionados ao banho de tingimento sulfato de sódio e carbonato de sódio. A temperatura é inicialmente mantida a 50° - 60°C e de seguida sobe até aos 85°- 95°C e o tingimento está completo após 1h[28].

2.5.3.2 Tingimento Reativo

Atualmente, o tingimento reativo é uma das principais técnicas de coloração de fibras celulósicas. O processo de tingimento consiste em três processos principais que são eles: exaustão, ou seja, o corante é adicionado até que a fibra esteja em saturação e não consiga adsorver mais corante, pois as ligações de corante – fibra estão completas; fixação ou reação e lavagem. No caso da exaustão, a quantidade necessária de corante dissolvido é adicionada ao banho de tingimento à temperatura ambiente e posteriormente elevada à temperatura recomendada para o tingimento e fixação. Depois da temperatura pré-estabelecida seja atingida é adicionado o sal em porções. No processo de fixação, este começa aquando da adição do álcali, os iões hidróxido são facilmente difundidos para a celulose e rapidamente a ionização ocorre. Na última fase, a lavagem, é necessário retirar todo o corante hidrolisado e não fixado à fibra, para não comprometer a solidez, no caso da solidez à humidade. A dificuldade deste processo deve-se à substantividade do corante não fixo à fibra, pois quanto mais corante existente no banho, mais difícil será a lavagem[18].

O tingimento reativo pode ser realizado em três temperaturas diferentes, são elas a 60°C, 80°C e 90°C. Estas diferenças de temperaturas estão relacionadas com o tipo de corante e de fibras a serem tingidas, ou seja, há corantes com temperaturas específicas para serem obtidos melhores resultados e se as fibras são apenas constituídas por celulose ou se é uma mistura de fibras. Quando há mistura de fibras numa malha em tingimento é necessário ter em conta que tipo de fibras estão presentes, para que nenhum produto auxiliar ao tingimento que seja adicionado possa estragar alguma delas, como por exemplo, quando num tingimento reativo há uma malha que estão presentes viscose, lyocell ou linho, este tipo de fibras não pode estar em contacto com a soda caustica, pois danifica a fibra e consequentemente a malha.

2.5.3.3 Tingimento de Cuba

A empresa utiliza o tingimento de corantes de cuba na forma *leuco*. Esta é preparada a partir de uma solução de corante de cuba soda cáustica e um redutor. Esta solução é adicionada ao banho de tingimento e procede-se então ao tingimento da fibra. O processo passa por oxidação do corante, ao 1º enxaguamento, neutralização em solução ácida e por fim ensaboamento. As condições em que são realizados os tingimentos diferem de corante para corante, mas também da facilidade de redução e das diferenças na afinidade corante – fibra. A oxidação neste tipo de tingimento é necessária para obter uma viável fixação do corante à fibra, esta oxidação pode ser realizada ao ar ou então com uma solução de peróxido de hidrogénio, perborato, percarbonato, dicromato, clorito ou hipoclorito de sódio. Posteriormente ao tingimento é aplicada uma lavagem, que é importante não só para retirar o corante que se encontra à superfície da fibra, mas também para conferir a tonalidade final da mesma e aumentar a solidez à fricção[27].

2.5.3.4 Tingimento Disperso

O tingimento disperso é essencialmente utilizado em PE, pelo que vai ser descrito o processo do mesmo.

O tingimento com corantes dispersos é muito utilizado no tingimento de PE com temperaturas altas e sob pressão. Este tipo de tingimento tem vantagens como a poupança de tempo e melhores resultados na uniformidade e solidez à lavagem e à luz. É necessário ter em atenção quando há misturas de fibras devido às altas temperaturas. Para solucionar problemas como absorção não uniforme de corante (i) e agregação de corantes (ii), são utilizados aditivos para que em (i) melhorem a uniformidade do tingimento e em (ii) ajudar na desagregação de corantes muitas vezes consequência das altas temperaturas, são adicionadas maiores quantidades de dispersantes que consigam ser utilizadas às temperaturas exigidas.

Para retirar o corante que fica depositado à superfície da fibra por não ter difundido totalmente para o interior e extraí-lo há a necessidade de um tratamento redutor que destrói o corante, em solução alcalina[29].

2.5.3.5 Tingimento Ácido

O tingimento com corantes ácidos é essencialmente para tingir PA e WO.

Os corantes ácidos podem ser divididos em três grupos de acordo com a sua capacidade de tingimento uniforme. Segundo esta classificação, o primeiro grupo tem a maior capacidade de migração e o terceiro grupo tem melhor solidez, o segundo adquire capacidades intermédias[29].

No caso de tingimento com corantes ácidos, a influência do pH é muito importante, para o nível de tingimento, para a exaustão do banho, para reduzir a contaminação de águas residuais e para diminuir o esforço necessário no tratamento/lavagem seguido do tingimento. A interação iónica inicial entre corante e fibra deve ser conduzido sob pressão para o corante ser absorvido uniformemente, para que isto aconteça, o corante deve entrar no banho de tingimento a neutro e posteriormente ao longo do tingimento é adicionado um ácido dador, tal como o sulfato de amónio. Quando a temperatura é controlada o banho de tingimento tem um pH de cerca 4,5-7 e o tingimento ocorre maioritariamente à temperatura de fervura. Para a lavagem e retirar o corante em excesso do banho assim como o que não ficou fixado na fibra o pH é ajustado a 4,5 e é adicionado ácido fórmico e sintano, a temperatura inicia nos 40°C aproximadamente e sobre até aos 70°-80°C para as lavagens e ensaboamento[20].

2.5.4 Tratamentos Mecânicos

Os tratamentos mecânicos são realizados após o tingimento e estes não podem alterar as características das malhas ou tecidos. A empresa pode oferecer tratamentos como abrir, secar, ramular, termofixar, compactar, sanforizar, calandrar, cardar, laminar e esmerilar.

2.5.5 Laboratório de Controlo de Qualidade

A empresa é tem um laboratório físico de controlo de qualidade para conferir a qualidade de todos os artigos que serão entregues aos clientes. O laboratório está equipado para fazer todos os testes dos vários parâmetros solicitados pelos clientes, sejam físicos ou químicos, de acordo com as normas da Organização Internacional de Padronização (ISO – *International Organization for Standardization*). Na tabela 2.2 estão descritos os testes realizados na empresa e a norma correspondente.

Tabela 2.2 - Testes de controlo de qualidade realizados na empresa de acordo com a norma.

Testes	Normas
Escala de cinzentos para avaliação da alteração da cor	ISO 105-A02
Escala de cinzentos para avaliação da alteração do manchamento	ISO 105 A03
Tecido testemunho	ISO 105-A01
Tecido testemunho multifibra	ISO 105-F10
Água	ISO 3696
Espetrofotómetro	ISO 105-A04
Estabilidade dimensional das malhas	ISO 105-A05
Solidez dos tintos das malhas à lavagem	ISO 6330
Solidez dos tintos das malhas à ação da água	ISO 105-C06
Solidez dos tintos das malhas à ação dos suores ácidos e alcalinos	ISO 105-E01
Solidez dos tintos das malhas à ação da água do mar	ISO 105-E04
Solidez dos tintos das malhas à ação da luz	ISO 105-E02
Solidez dos tintos das malhas à fricção em seco e em húmido	ISO 105-X12
Resistência ao Pilling (“pilling box” e “Nu-martindale modificado)	ISO 12945-1
	ISO 12945-2
Resistência ao rebentamento das malhas	ISO 1938

2.5.5.1 Solidez dos tintos das malhas à lavagem

O teste de controlo de qualidade à lavagem baseia-se na avaliação da solidez dos tintos das malhas a este processo. Assim, a amostra é colocada em contacto com o tecido testemunho, lavado espremido e seco. As amostras são lavadas nas condições controladas de temperatura, alcalinidade, branqueamento e ação abrasiva, de modo que o resultado seja relativamente curto. A ação abrasiva é adquirida pela utilização de uma relação de banho pequena e um número apropriado de esferas de aço inoxidável [30]. As degradações de cor da amostra e o manchamento sobre o tecido testemunho são avaliadas com o auxílio da escala de cinzentos [31], [32].

2.5.5.2 Solidez dos tintos das malhas à ação dos suores ácidos e alcalinos

Este processo de controlo de qualidade é determinado pela resistência dos tintos das malhas de qualquer natureza e em qualquer estado de transformação à ação dos suores ácidos e alcalinos. As amostras de malha são colocadas em contacto com o tecido testemunho multifibra[33] e submersos numa solução ácida ou alcalina à temperatura ambiente. Quando o multifibra está seco, este é avaliado segundo a escala de cinzentos com o objetivo de avaliar a alteração da cor e o manchamento [31], [32]. A análise da solidez dos tintos das malhas à ação dos suores ácido e alcalino é realizada segundo a norma que lhe corresponde[34].

2.5.5.3 Solidez dos tintos das malhas à ação da água

O teste de controlo de qualidade à ação da água, este baseia-se na determinação da resistência dos tintos das malhas de qualquer natureza e em qualquer estado de transformação à imersão em água. As malhas são colocadas em contacto com o tecido testemunho multifibra[33] e submersos em água à temperatura ambiente. Quando o multifibra está seco é avaliado de acordo com a escala dos cinzentos para avaliação da alteração da cor e manchamento [31], [32]. Este processo é realizado segundo a norma que lhe é correspondente [35].

2.5.5.4 Solidez dos tintos das malhas à fricção em seco e em húmido

O processo de controlo de qualidade de solidez dos tintos à fricção em seco e em húmido é determinado a partir da resistência dos tintos das malhas de qualquer natureza e em qualquer estado de transformação à fricção em seco e em húmido. A finalidade deste processo é a avaliar a transferência de cor para o tecido testemunho multifibra de acordo com as respetivas normas[33], em que o multifibra é avaliado segundo a escala de cinzentos[31], [32].

3 Procedimento experimental

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas de análise utilizadas, assim como todos os produtos, materiais necessários e uma breve descrição dos equipamentos utilizados para as análises pretendidas.

3.1 Espectroscopia UV – Vis

3.1.1 Lei de Beer – Lambert

A análise por espectroscopia de absorção de radiação eletromagnética na zona do visível é uma técnica bastante utilizada na quantificação de apenas um composto, mas também para múltiplos compostos numa mistura.

A lei de Beer – Lambert (lei B-L) foi descoberta por três cientistas, Pier Bouguer (1729), Johann Heinrich Lambert (1729) e August Beer (1852) que propuseram uma relação capaz de descrever a redução da intensidade de radiação que propaga através de uma solução. A versão normalmente apresentada da lei combina a relação entre a Absorvância, a concentração da solução em questão e o percurso ótico da radiação na solução. Em reconhecimento da contribuição dos três cientistas acima referidos, a lei é designada lei de Beer, lei de Beer – Lambert ou lei de Beer – Lambert – Bouguer. A versão mais comum da relação é representada segundo a equação (3.1).

$$A = \varepsilon I c \quad (3.1)$$

Em que, A é a absorvância, ε é o coeficiente de extinção ou absortividade molar, l é o percurso ótico em centímetros e c é a concentração das espécies em estudo.

Quando há uma mistura de compostos, a lei de Lambert – Beer é válida para todas as espécies em solução e a absorvância total a um determinado comprimento de onda vai ser a soma das absorvâncias dos compostos individuais, ou seja, uma mistura de n compostos num dado comprimento de onda:

$$A_{mistura(1+2+n)} = A_1 + A_2 + A_n \quad (3.2)$$

3.2 Corantes utilizados

O processo de tingimento, como foi descrito no capítulo anterior é auxiliado por corantes das mais diversas origens e as mais diversas estruturas químicas. Neste subcapítulo serão apresentados os

corantes utilizados e os seus respetivos fornecedores. Na tabela 2 estão representados os corantes utilizados na empresa com a classe correspondente.

Tabela 3.1 - Corantes utilizados na empresa.

Corante	Grupo reativo	Classe	Fornecedor
Remazol	Vinisulfônico	Reactivo	Dystar-Anilinas Tex. Unip. Lda
Novacron	Monoclorotriazina	Reactivo	Hunstman-Perform. Prod. Spain, S
Everzol	-	Reactivo	Aquitex – Acab. Quim. Text., S.A
Bezaktiv	-	Reactivo	Tuebingen Chemical Company, S.A.
Avitera	-	Reactivo	Hunstman – Perform. Prod. Spain, S.A
Drimaren CL	Heterofuncional	Reactivo	Clarychem – Produtos Químicos, S.A.
Drimaren X	Tricloropirimidina	Reactivo	Clarychem – Produtos Químicos, S.A.
Procion	Monoclorotriazina	Reactivo	Dystar – Anilinas Tex. Unip. Lda
Dianix	-	Poliéster	Dystar – Anilinas Tex. Unip. Lda
Nylosane	-	Poliamida	Claruchem – Produtos Químicos S.A.

3.3 Produtos auxiliares ao tingimento

O processo de tingimento é acompanhado por vários produtos químicos auxiliares ao processo que é escolhido de acordo com a fibra a tingir, a quantidade e o tipo. Neste subcapítulo serão apresentados os produtos auxiliares ao tingimento, em que consta a natureza química (quando esta se encontra disponível), as suas funções e o fornecedor correspondente. Na tabela 3 encontram-se os produtos auxiliares utilizados nos processos de tingimento estudados.

Tabela 3.2 - Produtos auxiliares utilizados na empresa Carvema.

Produtos	Função	Fornecedor
SARABID MIPG	Sequestrante/ anti vinco	<i>CHT Group</i>
TOXOME WET	Molhante especial	<i>Aquitex</i>
PERSOFTAL L	Dispersante/anti vinco	<i>Tanatex Chemicals</i>
MAZYME NBT	Hidrólise de fibras celulósicas	<i>Aquitex</i>
SAL SECO	Eletrólito	Comércio e Indústria Química, S.A
BUFFER 11	Tampão Alcalino	FOCOR – Produtos Químicos, S.A
SODA CAUSTICA	Multifuncional	RNM – Produtos Químicos
TANAPAL PURA	Sabão/dispersante	<i>Tanatex Chemicals</i>
TOXAL TAC	Neutralizar	<i>Aquitex</i>

3.4 Equipamento utilizado

3.4.1 Espectrofotômetros

Na realização das diversas análises e nos diversos casos de estudo foram necessários equipamentos e softwares essenciais à realização destes. Assim, para a realização das análises espectrofotométricas foram utilizados dois espectrofotômetros diferentes.

SpectroVis Plus - Este instrumento de funcionamento simples é fabricado pela empresa Vernier, Beaverton (EUA). Utiliza fontes de lâmpada de tungstênio e diodo emissor de luz LED e uma grelha de difração de elevada precisão para fornecer radiação na gama 380 - 950 nm com resolução ótica de 5 nm e precisão da escala fotométrica de cerca de 0,1 AU. A aquisição de dados espectrais é realizada com um detetor do tipo dispositivo de carga acoplada (CCD). Os valores registados são transferidos para um computador de apoio pela porta USB e o tratamento é realizado com *software* Vernier Logger Pro 3. Foi utilizado para registo dos espectros das soluções de corantes.

DataColor DC 650 – Este instrumento é fabricado pela empresa DataColor, Lawrenceville, New Jersey (EUA). Como fonte utiliza lâmpada de luz pulsada de xénon. Possui uma rede holográfica de canal duplo, que contém uma matriz de 256 foto diodos aumentando a precisão de medição, e são usados tanto no canal de referência como no de amostra. Esta matriz fornece uma monitorização contínua da iluminação da amostra e compensa quaisquer alterações existentes. A radiação está compreendida numa gama de 360 – 700 nm. Os valores registados são transferidos para um computador de apoio por

USB e o tratamento de resultados é auxiliado pelo *software* DataColor *TOOLS*. Foi utilizado para registo dos espectros das soluções de corantes.

3.4.2 Equipamento laboratorial de tingimento

O tingimento de amostras de escala laboratorial foi realizado num instrumento fabricado pela empresa Mathis (Werner Mathis AG, Oberhasli, Suíça), modelo Labomat type BFA. Este equipamento pode ser utilizado para tingimento de até 8 pequenas amostras de malhas a temperaturas de 20 a 140°C e com volumes de amostra até cerca de 1000 mL.

3.4.3 Equipamento de remoção de água das malhas

No laboratório, a água em excesso é retirada das malhas estudadas com recurso ao equipamento *Spin Dryer*, que na empresa é designado como “hidro”. O modelo utilizado nos estudos efetuados foi fabricado pela empresa One Concept, Berlim, Alemanha. Tem a capacidade até 6kg e velocidade de rotação de 3200 rpm.

3.4.4 Caixa de luz

A visualização e avaliação das amostras de malhas tingidas foi efetuada no laboratório com o auxílio do equipamento da marca DataColor, com o modelo DCMB 2028, Lawrenceville, New Jersey (EUA), equipado com 5 fontes de iluminação diferentes, a D65 que representa a luz natural, TL84 que representa a luz artificial, LED 4000 representa uma característica específica de luz artificial, UV que é a ultravioleta. Tem um volume interior de 48 x 71 x 51 cm. O uso deste equipamento permite uma avaliação consistente das cores das malhas independentemente da fonte de luz utilizada.

3.5 Preparação de amostras

3.5.1 Otimização das condições de diluição de banho de tingimento

As formulações que são utilizadas no tingimento de malha são otimizadas de acordo com o tipo de malha a tingir e com a sua massa. Em geral os reagentes estão presentes em elevadas concentrações para tingir o produto num intervalo de tempo reduzido.

A técnica proposta para avaliação destas concentrações é a espectroscopia na zona UV/Vis, em que o intervalo de absorvância do equipamento utilizado, com uma gama de 0,001 a 4, é limitada por

erros de registo do detetor fotocélula ou CCD. A otimização das condições de diluição de cada amostra foi essencial como consequência dos valores relativamente elevados dos coeficientes de extinção das soluções de corante utilizadas.

3.6 Acompanhamento do laboratório químico

O acompanhamento da formulação de novas cores é um aspeto bastante importante na compreensão do funcionamento de todo o processo envolvente da empresa, pois é no laboratório químico que se desenvolve a cor pretendida e se tem a perceção de quais os corantes mais adequados de acordo com as necessidades apresentadas por cada cliente.

Na primeira fase do processo a cor e o tipo de malha a tingir é escolhida pelo cliente, de acordo com as aplicações comerciais previstas. Para evitar qualquer ambiguidade na definição da cor, o cliente envia uma amostra que é guardada como a referência da própria cor. Quando são enviados códigos de pantones, que se caracterizam por ser cores estipuladas universalmente, com a finalidade de serem referências em qualquer parte do mundo. Para ilustrar o procedimento está representado na Figura 28 um exemplo do tipo de pantone que os clientes podem escolher.



Figura 28 - Exemplo de um tipo de pantone utilizado por clientes.

Após receber a informação relevante acerca do tipo de malha, que tratamento prévio requer, como meia branqueação ou tratamento anti-pilling), e a cor que pretende, é necessário inserir todos os dados no programa, *ACATEX PLUS*, que a empresa detém de forma a criar um código específico com todas as características necessárias para se proceder ao ensaio de cor. Na próxima etapa do procedimento, a amostra ou pantone fornecidos pelo cliente, são analisados no espectrofotómetro DataColor 650 usando o programa *DATACOLOR MATCH*, em que está disponível todos os corantes e programas de tingimento,

para que seja encontrada a gama de corantes que mais se adequa às necessidades da cor e ao tipo de malha. Os corantes utilizados para fibras de algodão, não são os mesmos para as fibras sintéticas, como poliéster e poliamida. Concluída a identificação da gama de corantes a ser utilizada e a sua concentração, procede-se à preparação de uma amostra de malha com uma massa de 5g. Independentemente do tipo de malha, ou da gramagem que esta malha possa ter, são sempre cortados 5g. No laboratório, existem dois equipamentos designados como *DataColor AutoLab TF Gravimetric Lab Dispenser*, com todos os corantes necessários no seu interior, mas também produtos auxiliares, como pode ser observado na Figura 30. Com este equipamento apenas é necessário fornecer a informação da quantidade necessária de corante e produtos auxiliares até perfazer um volume total de 50mL.



Figura 29 - Máquinas de pipetar corantes e produtos auxiliares do laboratório químico da Carvema, Lda.

Posteriormente, o ensaio, e a solução que contém os corantes e os produtos auxiliares são colocados dentro da máquina de tingimento em pequena escala (Mathis Labomat), ilustrada na figura 31, e desta forma proceder efetivamente ao tingimento segundo os fatores já referidos anteriormente, como o tipo de malha, a gama de corantes a utilizar etc.



Figura 30 - Máquina de tingimento do laboratório da Carvema, Lda.

Após o processo de tingimento, os ensaios são ensaboados, quando assim é exigido, e posteriormente colocados no hidro, que tem como função retirar a água sobrenadante da malha por rotação contínua durante um período de tempo. O equipamento utilizado para amostras de escala laboratorial está ilustrado na figura 31. Na fase seguintes, as amostras são colocadas numa estufa, que está normalmente a uma temperatura de 130°C, que seca os ensaios e por último as malhas tingidas são colocadas a apanhar vapor e secas em temperatura baixa com um secador convencional como os secadores utilizados em cabeleireiro.



Figura 31 - Equipamento designado como hidro que retira a água em excesso, por rotação, dos ensaios de cor.

Estes ensaios são então comparados com a amostra ou pantone, utilizando a caixa de luz com a lâmpada solicitada pelo cliente (Figura 32). Em diálogo com o cliente, os ensaios são conforme o que o cliente deseja são então ajustados de forma a estar o mais semelhante possível com o pantone ou amostra previamente submetido.



Figura 32 - Caixa de luz de avaliação dos ensaios de cor.

Nos dias de hoje, alguns clientes solicitam e aprovam a cor, de acordo com leituras espectrofotométricas. Quando a correção da cor depende deste tipo de análise, os clientes decidem quais os limites de cada parâmetro disponível e quando o ensaio de cor está dentro desses parâmetros, é enviado novamente para o cliente para aprovação.

Por último, quando a cor estiver o mais semelhante possível com o que o cliente pretende, são preparadas amostras em cartaz, ilustrado na Figura 33, que são apresentados aos clientes com duas ou mais opções de possíveis cores de forma a fazer uma escolha final e dar seguimento para a produção.



Figura 33 - Exemplo de um cartaz enviado para os clientes.

Após o envio deste cartaz é aguardada uma aprovação formal por parte dos clientes de forma a iniciar o ciclo de produção.

3.7 Recolha de amostras de produção

A responsabilidade de redução da utilização de um recurso natural tão importante como é a água despertou a atenção da gerência da Carvema Lda. Assim, de modo a contribuir para uma redução do impacto negativo da empresa no ambiente, foi proposto analisar amostras retiradas diretamente das máquinas de tingimento da produção, ou seja, dos JET, com a finalidade de perceber melhor as alterações da quantidade de corante presente ao longo do processo de ensaboamento. O objetivo é propor uma alteração do processo de forma a reduzir o consumo de água, sem prejudicar os parâmetros requisitados pelo cliente inicialmente, que são testados no laboratório do controlo de qualidade da empresa. A escolha de cada tingimento foi feita de acordo com o processo de ensaboamento, ou seja, cores com quantidades elevadas de corantes e casos em que são necessárias mais lavagens de maneira que a última água da fase do ensaboamento apresente quantidades mínimas de corante.

A recolha destas amostras foi feita de uma maneira simplificada, em que, a partir do JET foram retiradas diretamente amostras de todas as soluções utilizadas em cada processo de ensaboamento. O processo está esquematizado na Figura 34.



Figura 34 - Ilustração do processo de análise de amostras retiradas do equipamento JET.

Como pode ser observado a partir da figura 34, a recolha das amostras foi feita diretamente a partir do JET, em que no processo de ensaboamento, a cada adição ou descarga de componentes era retirada uma amostra. No equipamento JET está incorporado uma torneira que facilita a recolha de amostras de solução diretamente. As amostras foram colocadas em frascos limpos, de modo a evitar qualquer alteração da constituição química ou concentração. De seguida, já em laboratório, foram transferidos 50 mL para um copo com o propósito de visualmente detetar as diferenças de tonalidade que resulta de cada etapa do processo de tingimento. Para realizar a análise das amostras foi necessário calibrar o espectrofotómetro, *DATACOLOR 650*, para amostras líquidas. Neste processo as análises foram realizadas em transmitância e posteriormente convertidas em absorvância através da equação 3.3.

$$A = -\log_{10} T \quad (3.3)$$

4 Resultados e Discussão

4.1 Teste comparativo de absorção

Para melhor entender as diferenças de interação corante – fibra foi realizado um estudo de diversos tipos de malhas, utilizando a mesma gama de corantes. O objetivo foi comparar o que é percecionado para o olho humano com dados de análises espectrofotométricas, tanto do banho de tingimento, assim como da própria malha quando comparada com a cor pretendida. Na figura 35 e na tabela 4.1 estão representados e especificados os tipos de malha utilizados para este teste.

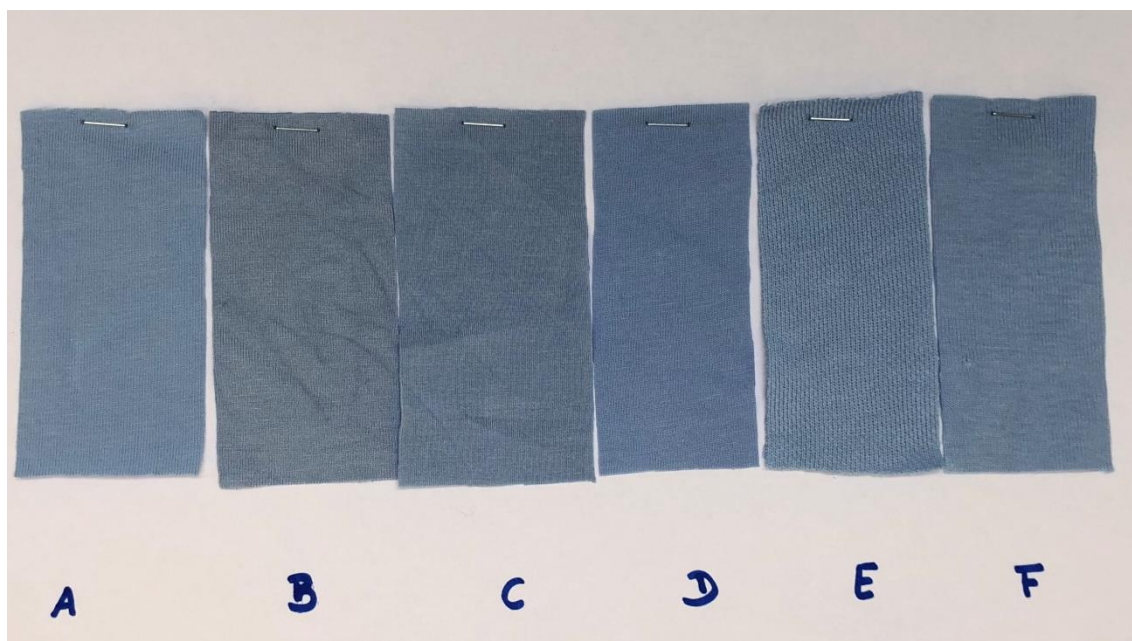


Figura 35 - Malhas utilizadas no teste.

A experiência realizada consistiu em transpor uma receita já criada para um certo tipo de malha. Foram escolhidas diversas malhas apresentadas na tabela, todas as amostras têm a mesma quantidade de corantes e produtos auxiliares. Os corantes utilizados são o BEZAKTIV RED S-LF e BLUE S-LF.

Tabela 4.1 - Correspondência dos tipos de malha, em que a amostra A é Jersey Algodão, B é Jersey Viscose/Lycra, C é Jersey Modal/Lycra, D é Jersey Algodão/Lyocel, E é Argola Algodão e por fim a F é Rib Algodão.

Amostra	Tipo de malha
A	JER.CO
B	JER.VIS/LY
C	JER.MOD/LY
D	JER.CO/LYO
E	ARG.CO
F	RIB.CO

Depois de analisar os ensaios de cada tipo de malha, foi possível observar que diferentes tipos de malha têm diferentes níveis de rendimentos em relação à interação corante – fibra. Para comprovar o que era observado a olho humano, foram realizadas análises tanto aos banhos de tingimento como às malhas quando comparadas com um padrão já existente. Assim, nas seguintes tabelas estão indicados os resultados das análises às malhas e aos banhos de tingimento.

Tabela 4.2 - Corantes utilizados no teste das malhas, assim como a concentração de cada um dos corantes.

Banho de tingimento		
Corantes	[%]	Abs
BEZAKTIV RED	0,0095	1,344
BEZAKTIV BLUE	0,125	

Os valores apresentados têm por base a análise do banho de tingimento, ou seja, a solução antes de colocar a malha a tingir na máquina.

De acordo com os dados obtidos através das leituras espectrofotométricas é notório que apesar de todas as malhas terem sido expostas à mesma quantidade de corante, ao mesmo processo de tingimento, de lavagem e secagem, revelam uma diferente afinidade para com os corantes, em que a maior disparidade é na malha JER.VIS/LY, como pode ser observado na tabela 4.3 que tem um tom mais escuro e segundo a análise desta malha está mais vermelha e amarela.

Tabela 4.3 - Resultados das análises espectrofotométricas dos banhos de tingimento.

Amostra	Tipo de malha	ABS
A	JER.CO	0,106
B	JER.VIS/LY	0,055
C	JER.MOD/LY	0,06
D	JER.CO/LYO	0,113
E	ARG.CO	0,164
F	RIB.CO	0,148

As absorvâncias indicadas são o resultado do processo que é feito em laboratório, ou seja, as malhas foram colocadas no banho de tingimento, posteriormente na máquina de tingimento do laboratório e foi feito o processo que é normalmente utilizado em laboratório. Após serem retiradas da máquina foram são lavadas e ensaboadas, secam e analisadas na cabine de luz ao olho humano, mas também pelo espectrofotômetro de acordo com a equação CMC.

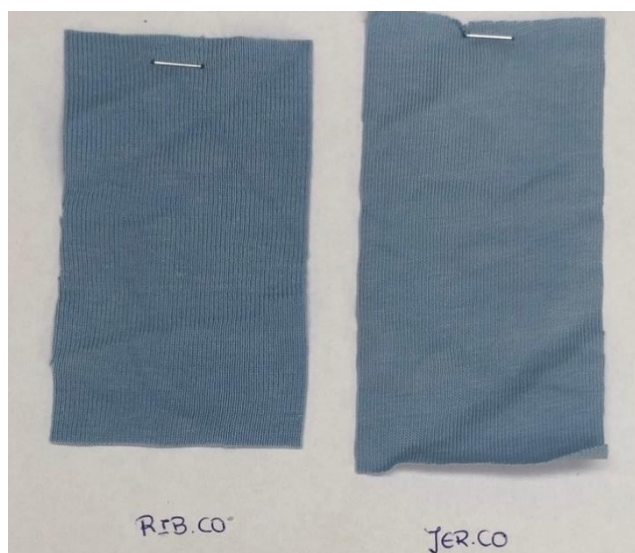


Figura 36 - Amostras da replicação do processo de ensaboamento.

Na fase seguinte, foi realizado o ensaio de replicar em parte o processo de ensaboamento e amaciamento de tinturaria no laboratório. O processo não é exatamente igual, pois as máquinas de produção são diferentes das máquinas que são utilizadas no laboratório. Foram apenas repetidas duas experiências em dois tipos de malha de forma a analisar as diferenças observadas em malhas que são constituídas por fibras 100% algodão, mas com diferentes orientações dos fios, que também revela que a afinidade aos corantes é diferente.

A experiência consistiu na replicação do processo de ensaboamento que é realizado em produção. A malha foi tingida com o mesmo procedimento, os corantes foram pipetados como é habitual, foram adicionados os produtos auxiliares necessários ao tingimento (neste caso foram o sal e o carbonato de sódio) e no fim do processo de tingimento o banho foi analisado, que é o que está assinalado com o número 1. De seguida, as malhas foram aciduladas com o produto auxiliar TOXAL TAC, com a finalidade de retirar o corante não fixado na fibra. Posteriormente, as malhas foram colocadas novamente nos copos de tingimento e foi pipetado o produto auxiliar, TOXAL PV-DT, que é um detergente e tem como fim lavar a malha, mas também, retirar corante que ainda possa estar disperso na malha. A malha foi retirada da máquina, o banho foi analisado, e o resultado assinalado com o número 2 foi registado. Por fim, a malha foi colocada novamente no copo e foram adicionados os produtos PERSOFTAL OS, que é o amaciador, mas também TOXAL TAC. Estes dois produtos em conjunto retiram todo o corante que ainda se encontra sobre a malha e deixam a malha mais macia, o banho desta etapa foi também analisado e o resultado está assinalado com o número 3.

Tabela 4.4 - Valores de absorvância das várias etapas de acordo com o tipo de malha analisado

Etapa	JER.CO	RIB.CO
1	0,106	0,123
2	0,138	0,134
3	0,007	0,059

Ao verificar os valores de absorvância deste estudo, é possível afirmar que diferentes tipos de malha, ainda que constituídas na sua totalidade pela mesma fibra apresentam afinidades diferentes aos corantes.

As análises espectrofotométricas às diversas malhas revelam, segundo os parâmetros considerados do programa informático utilizado, *TOOLS*, que as amostras teriam de ser retificadas quanto à quantidade de corante utilizado para serem mais semelhantes com o padrão utilizado. Nas figuras 35 a 39, estão ilustradas as análises espectrofotométricas às amostras de malha.

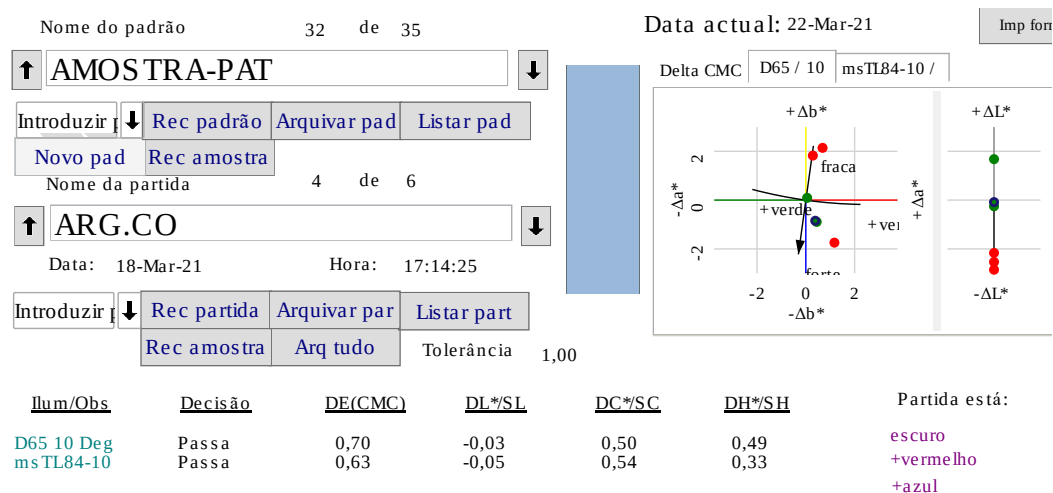


Figura 37 - Análise espectrofotométrica à amostra de ARG.CO.

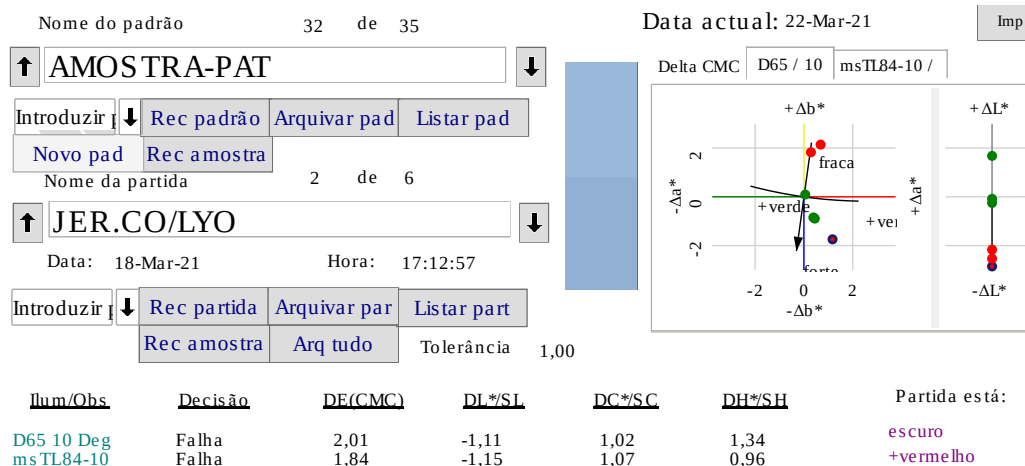


Figura 38 - Análise espectrofotométrica à amostra de JER.CO/LYO.

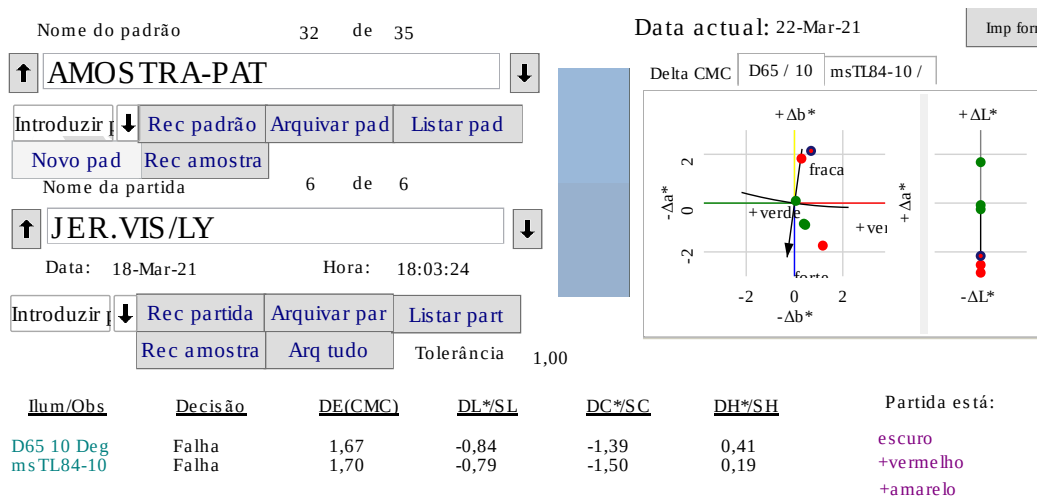


Figura 39 - Análise espectrofotométrica à amostra de JER.VIS/LY.

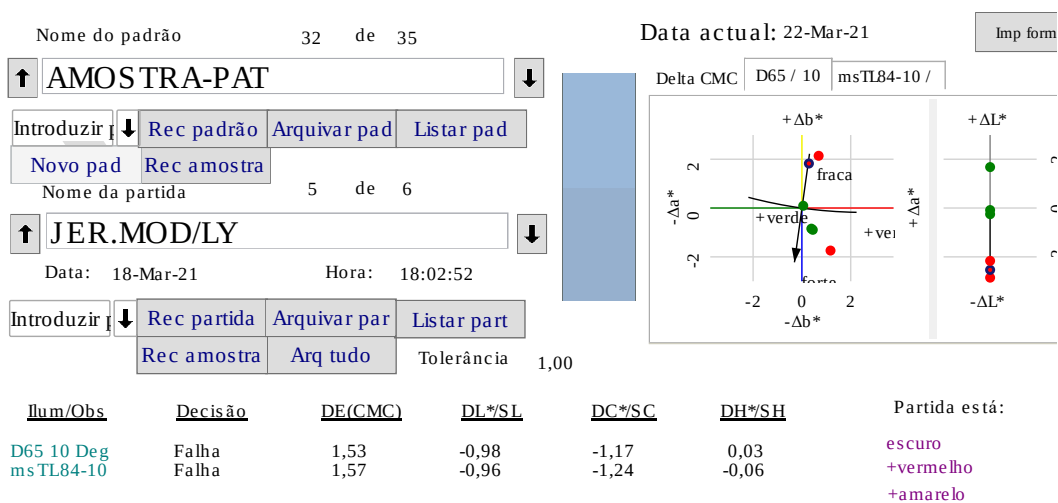


Figura 40 - Análise espectrofotométrica à amostra de JER.MOD/LY.

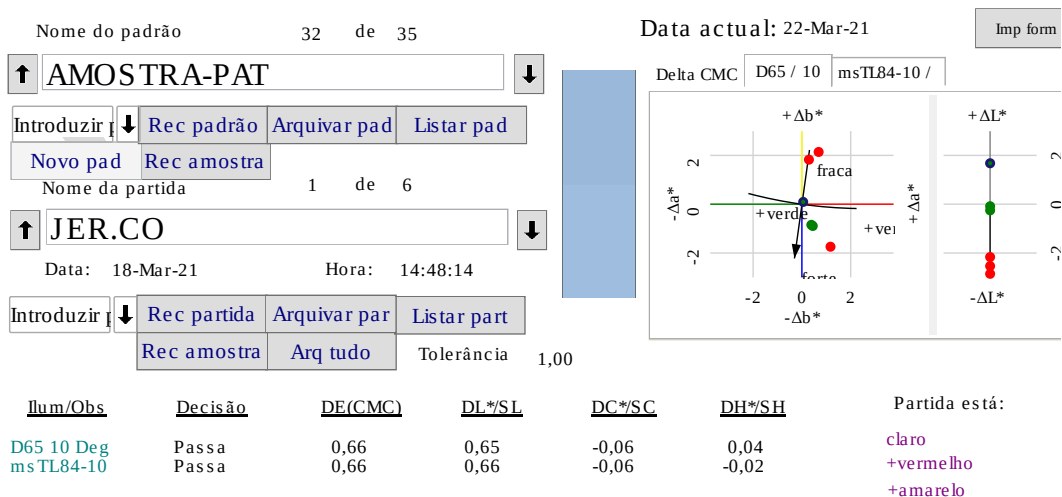


Figura 41 - Análise espectrofotométrica à amostra de JER.CO.

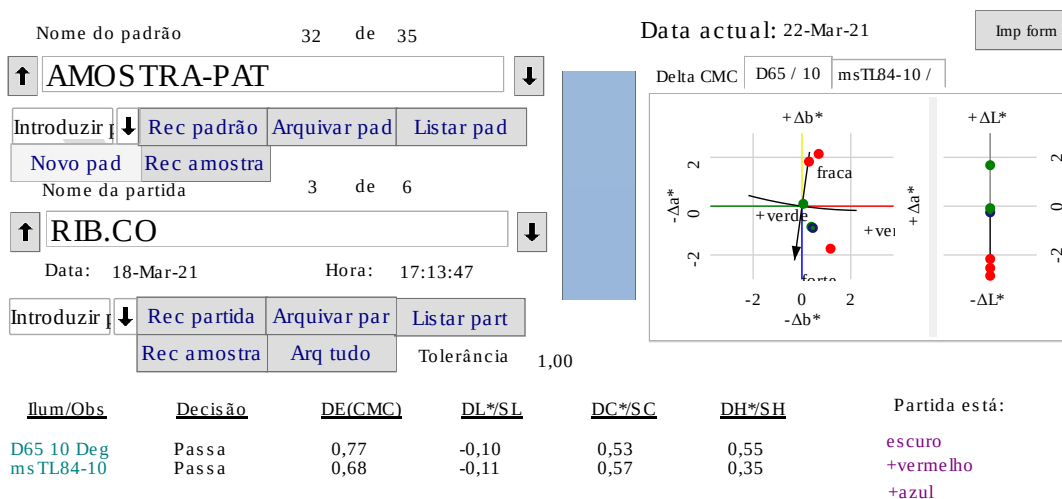


Figura 42 - Análise espectrofotométrica à amostra de RIB.CO.

Segundo as análises espectrofotométricas à malha, em que as condições de análise foram semelhantes entre si, é possível afirmar que em comparação com o padrão utilizado as amostras não iriam dar continuidade para aprovação do cliente, pois quando comparadas visualmente e analisadas pelo espectrofotômetro não demonstram a semelhança necessária para tal.

4.2 Curva de calibração do corante Remazol Preto SAM

O tingimento de preto, por norma, apenas necessita de um corante, ou seja, esta cor é a única cor que não utiliza triconomia de corantes. Neste caso, o corante utilizado para fazer a curva de calibração e posteriormente conseguir chegar a concentração de corante que está presente nas soluções de produção.

A gama utilizada para a curva de calibração foi de 0,001% até 0,1%, que equivale a 0,1 g/L até 10 g/L. Todas as soluções foram pipetadas a partir do equipamento *AutoLab TF Gravimetric Lab Dispenser*, os valores de absorvância foram obtidos a um comprimento de onda de 597nm, recomendado pelo fornecedor. Na tabela 4.5 estão representadas as soluções e as respetivas absorvâncias.

Tabela 4.5 - Concentrações das soluções padrão utilizados na curva de calibração e respetivos valores de absorvância.

[%]	[g/L]	Abs
0,001	0,1	0,060
0,005	0,5	0,140
0,008	0,8	0,200
0,01	1	0,234
0,03	3	0,620
0,05	5	1,005
0,08	8	1,654
0,1	10	2,071

Com os dados apresentados na tabela 4.5 foi construída uma curva de calibração (através da lei de Lambert – Beer, que relaciona a absorção de luz e a concentração da substância absorvente) com os valores de absorvância em função dos valores de concentração das soluções preparadas (figura 41), utilizando o método dos mínimos quadrados obtendo o melhor ajuste, com uma equação da reta linear $y = 0,2024x + 0,0295$, com um $R^2=0,9995$.

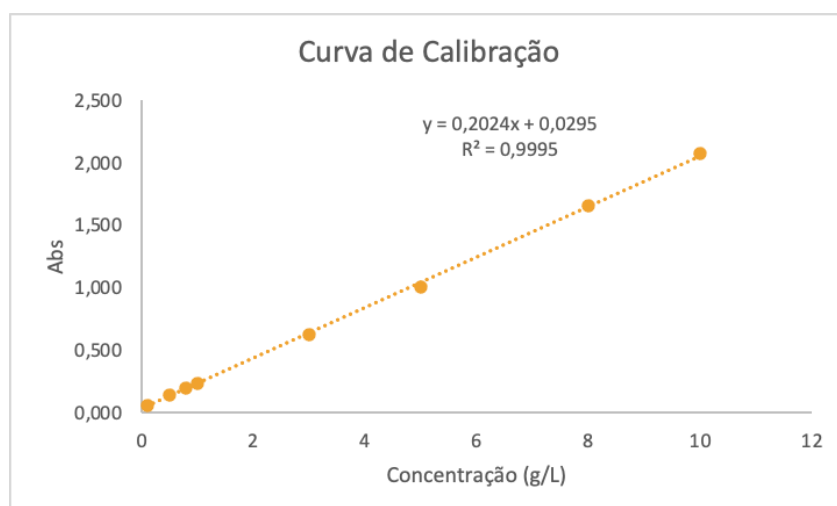


Figura 43 - Curva de calibração obtida a partir dos padrões da tabela 4.5.

Pela análise da curva de calibração, verifica-se que com o aumento da concentração de corante há um aumento linear da absorvância.

Seguidamente foram analisadas amostras de produção, com um processo antigo, com o objetivo de enquadrar as amostras na curva de calibração e obter a concentração de cada uma delas, comparando posteriormente com o processo que é realizado atualmente nesta cor em específico. A cor escolhida foi o PT3954, e foram retiradas amostras sempre que a solução é renovada, que dá um total de 8 amostras, adicionando a solução inicial de corante, com concentração de 7%. Com o auxílio da equação da curva de calibração, foi possível calcular a concentração em cada uma das soluções analisadas, que se encontram na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Valores de absorvância obtidos por análises espectrofotométricas e a sua concentração associada.

	[g/L]	Abs
1	0,22	0,074
2	0,25	0,080
3	0,92	0,215
4	1,3	0,294
5	2,44	0,524
6	2,71	0,578
7	16,16	3,301
8	18,13	3,699

Das concentrações obtidas, apenas 3 não se encontram dentro da gama de concentrações da curva de calibração, ou seja, estas soluções têm uma concentração superior a 10g/L de corante.

4.3 Acompanhamento dos processos em produção

De modo a entender melhor os processos que as fibras sofrem durante o tratamento prévio, o tingimento e o processo de ensaboamento, foi necessário um acompanhamento contínuo destes processos. Desta forma, foram recolhidos dados da quantidade de água que era gasta durante os processos referidos, assim como amostras de diversos tipos de fibras e misturas de fibras, com a finalidade de entender o que realmente acontecia em cada processo. No acompanhamento de todos estes processos é possível verificar que cada um deles é uma etapa importantíssima, é facilmente notória a diferença em cada etapa que as fibras sofrem.

É possível observar pela figura seguinte que as fibras diferem bastante desde que entram no JET, ou seja, o início do processo começa com os processos de preparação da malha como a meia

branqueação e/ou o anti-pilling, seguindo-se do tingimento e por fim a fase de ensaboamento e amaciamento da malha.



Figura 44 - Distinção entre de como as fibras entram no JET até saírem tingidas.

A partir do acompanhamento de cada tingimento é possível observar a diferença da tonalidade da água que acompanha todos os processos. Assim, como pode ser observado na figura 45, apenas referente ao processo de tingimento e ensaboamento, é possível acrescentar que também a solução presente nas diferentes etapas exibe diferentes tonalidades à medida que o processo vai decorrendo até ao final do mesmo.

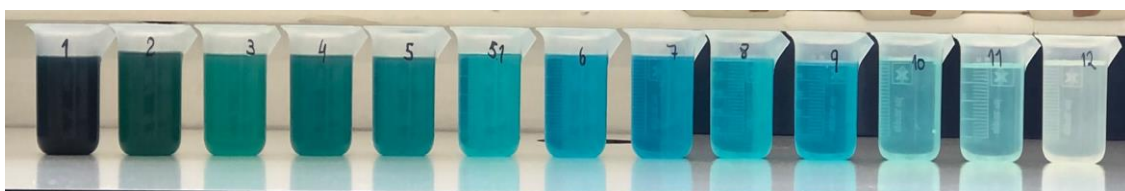


Figura 45 - Ilustração das várias soluções de corante residual da fase de ensaboamento de um tingimento.

Após a análise visual das amostras, foi realizada a análise química por espectrofotometria a cada uma das amostras. Assim, após todas as análises com o auxílio do programa *TOOLS* foi possível obter valores de absorvância. Foram realizadas análises num total de 14 tingimentos diferentes, com um total de 28 corantes diferentes. Para além dos valores de absorvâncias obtidos foi possível, com o auxílio do laboratório de controlo de qualidade da empresa, obter os resultados dos testes requisitados pelos clientes. Nas seguintes tabelas e figuras estão representados os valores de absorvância, assim como os valores dos testes de controlo de qualidade.

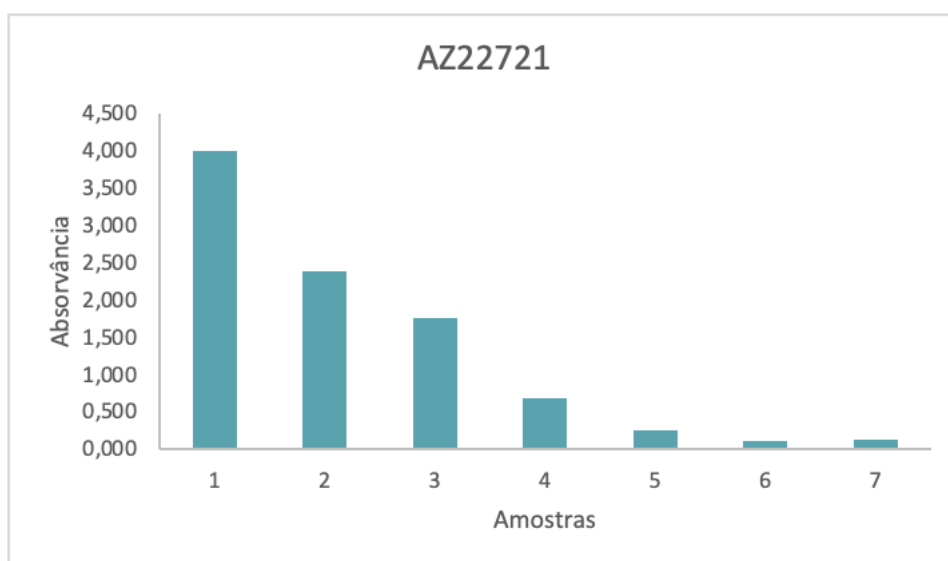


Figura 46 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor AZ22721.

Tabela 4.7 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor AZ22721.

Cor: AZ22721							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Suor Ácido ISO 105-E04	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

Suor Alcalino ISO 105-E04	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Fricção	Fricção em Seco			Fricção em húmido			
	4-5			2-3			

Analisando a figura 44 dos valores de absorvância da cor AZ22721, é possível afirmar que há um decréscimo gradual da quantidade de corante à medida que a solução vai sendo renovada, ou seja, de cada vez que no JET é descarregada a solução de corante residual e adicionada água limpa, a quantidade de corante sobrenadante da malha vai diminuindo. Nos resultados obtidos pelos testes de controlo de qualidade, os requisitos exigidos pelo cliente são cumpridos, que de acordo com a escala da equação CMC são resultados bastante bons.

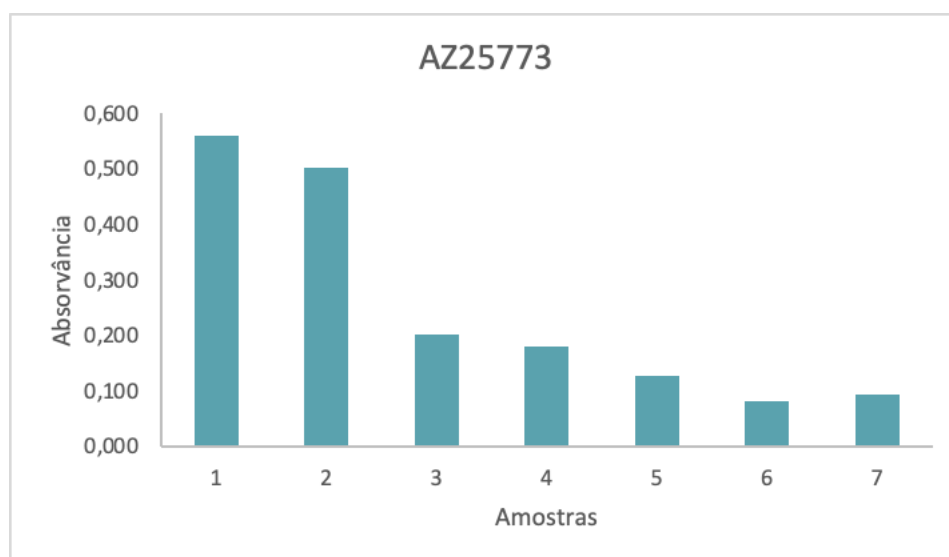


Figura 47 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor AZ25773.

Tabela 4.8 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor AZ25773.

Cor: AZ25773							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5
-------------------------	-----	-----	---	---	-----	-----	-----

A análise dos valores de absorvância em conformidade com os valores obtidos dos testes de controlo de qualidade, é possível afirmar que há um decréscimo acentuado nos valores de absorvância da amostra 2 para a amostra 3, consequência da presença do produto auxiliar *TOXAL TAC*, que retira o corante que se encontra na superfície da malha transportando-o para a solução. Quando este produto está presente é natural observar um menor decréscimo de valores de absorvância. Na análise aos resultados dos testes de controlo de qualidade, estes cumprem os requisitos do cliente, assim como demonstram ser valores em níveis superiores segundo a equação CMC.

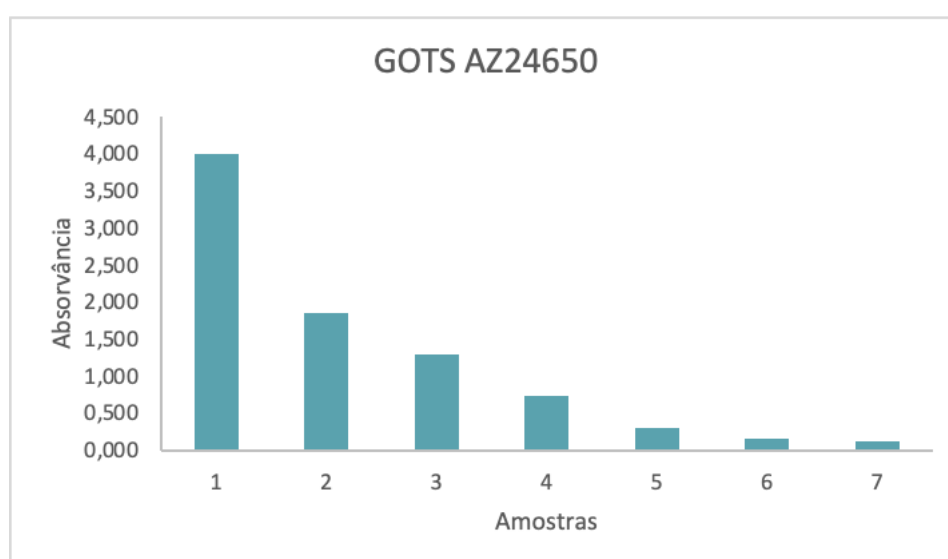


Figura 48 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor GOTS AZ24650.

Tabela 4.9 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor GOTS AZ24650.

Cor: GOTS AZ24650							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

Suor Ácido ISO 105-E04	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Suor Alcalino ISO 105- E04	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Fricção	Fricção em Seco			Fricção em húmido			
	4-5			2-3			

A partir da análise dos dados de absorvâncias há um decréscimo mais acentuado da amostra 1 para a 2, o que é previsível, pois a primeira amostra contém o corante que não se ligou à fibra e ficou na solução disperso. No entanto, o decréscimo para as restantes amostras, mostra-se gradual, como é espectável. Esta cor apresenta um certificado, *GOTS*, em que todos os produtos auxiliares e corantes têm de estar em conformidade com esta certificação, assim como, nos testes de controlo de qualidade, como pode ser observado a partir da tabela 4.9, o valor dos testes realizados tem de estar compreendido nos valores mais elevados, ou seja, os valores que traduzam a qualidade exigida, o que pode ser confirmado a partir dos valores apresentados na tabela.

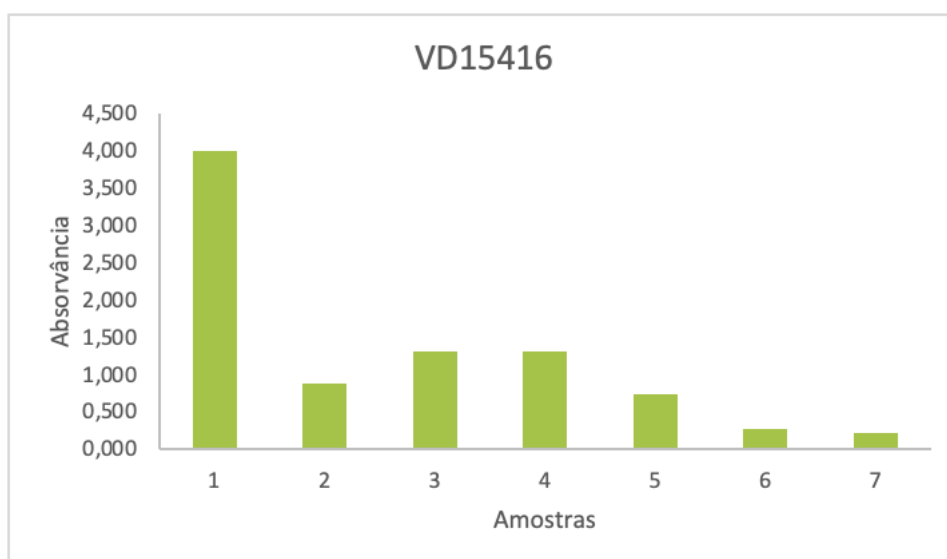


Figura 49 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VD15416.

Tabela 4.10 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VD15416.

Cor: VD15416							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5

Ao analisar os resultados da cor VD15416, é perceptível uma descida acentuada na absorvância da amostra 1 para a amostra 2, no entanto a absorvância aumenta ligeiramente nas amostras 3 e 4, isto porque neste tingimento está presente em quantidades consideráveis o corante Remazol Azul-Turquesa, cerca de 1,5%. Este corante apresenta uma dificuldade acrescida, pois é um corante que tem dificuldade em interagir com a fibra. Quando este corante está presente num tingimento com quantidades consideráveis, como é este caso, é necessária uma especial atenção, quando se avalia visualmente a última renovação da solução no ensaboamento. No caso dos testes de controlo de qualidade realizados, todos tem valores bastante satisfatórios e cumprem os requisitos exigidos pelo cliente.

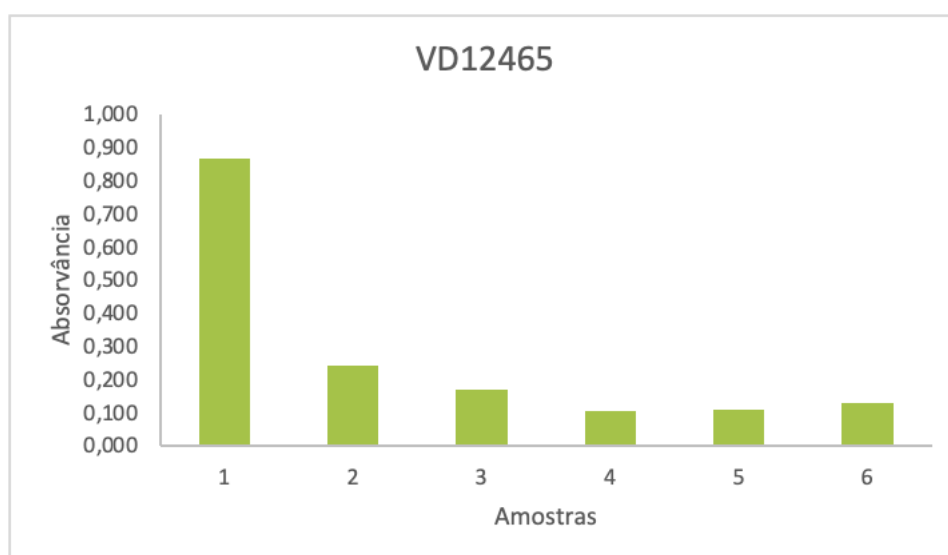


Figura 50 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VD12465.

Tabela 4.11 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VD12465.

Cor: VD12465							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Suor Ácido ISO 105-E04	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Suor Alcalino ISO 105-E04	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Fricção	Fricção em Seco			Fricção em húmido			
		5			4-5		

Os resultados obtidos a partir das absorvâncias das soluções de tingimento na fase ensaboamento, demonstram a diminuição gradual, ainda que exista uma discrepância da amostra 1 para a amostra 2, as restantes amostras demonstram diminuir gradualmente ao longo da renovação da solução. Ainda assim, este tingimento tem uma particularidade quando comparada aos restantes tingimentos analisados. Os corantes utilizados neste tingimento são corantes que apresentam ser os melhores corantes quando são exigidos valores de testes de controlo de qualidade elevados, pois apresentam boa solidez nos diversos testes realizados, como pode ser verificado pela tabela 4.11, em que nos restantes tingimentos a fricção a húmido tem valores mais baixos, mas neste caso os valores mantêm-se semelhantes com os restantes testes realizados.

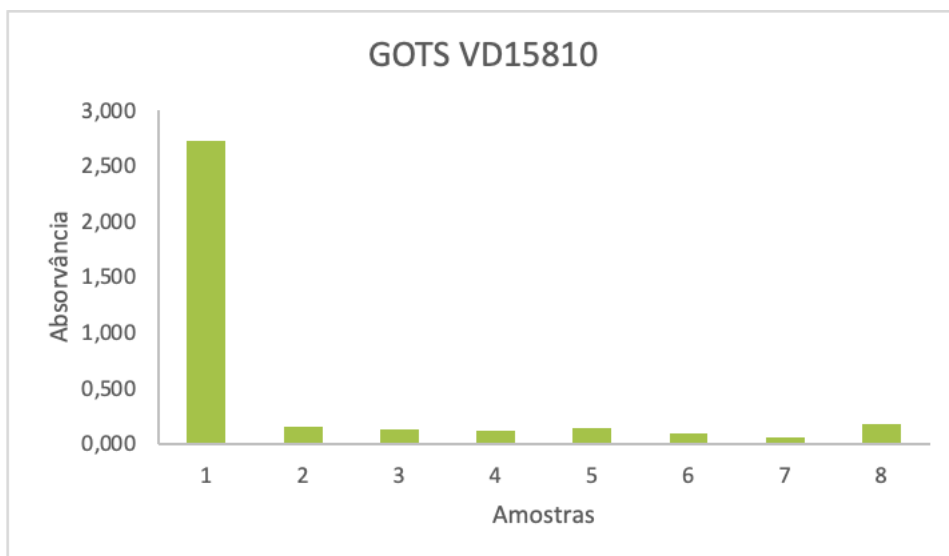


Figura 51 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VD15810.

Tabela 4.12 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VD15810.

Cor: GOTS VD15810							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5

Tal como na cor AZ25650, a cor VD15810, apresenta o certificado *GOTS*. Deste modo, todos os corantes e produtos auxiliares utilizados respeitam o certificado. De acordo com a figura 50, os valores das absorvâncias apresentam discrepâncias entre a amostra 1 e a amostra 2, em que a amostra 1 é a amostra relativamente ao fim do tingimento. Nesta etapa do procedimento, está presente todo o corante que ficou disperso em solução, consequência do tipo de tingimento realizado na empresa ser por esgotamento. Posteriormente a esta solução ser renovada, o corante que está sob a fibra, mas que não conseguiu reagir com a fibra, a partir dos valores das absorvâncias é possível afirmar que a interação corante – fibra é bastante proveitosa, pois os valores de absorvância são bastante baixos, o que significa que a quantidade de corante presente sob a fibra é relativamente baixa. Ao avaliar a tabela 4.12 é possível afirmar que os corantes apresentam valores bastante satisfatórios quanto aos testes de controlo de qualidade.

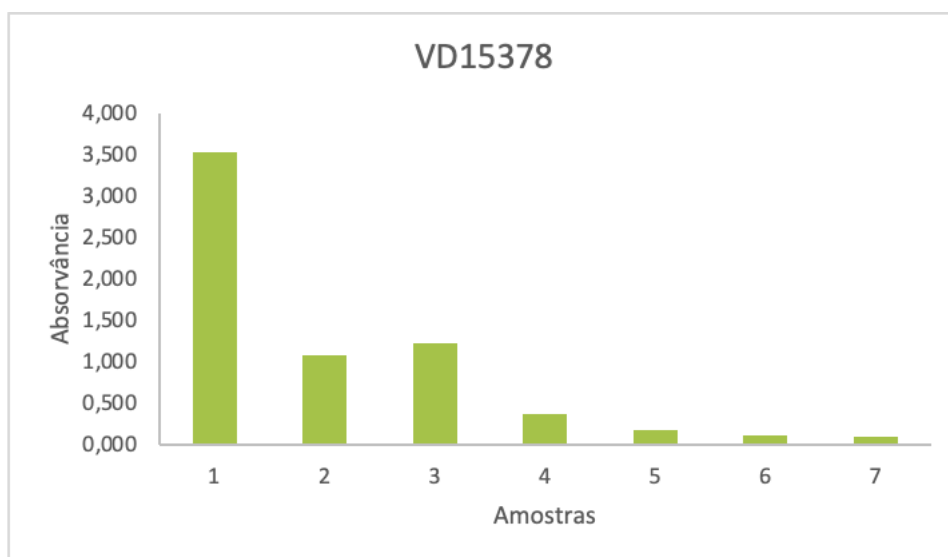


Figura 52 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VD15378.

Tabela 4.13 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VD15810.

Cor: VD15378							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
Suor Ácido ISO 105-E04	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Suor Alcalino ISO 105-E04	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Fricção ISO 105-X12	Fricção em Seco			Fricção em húmido			
	4-5			2-3			

Ao analisar a figura 54, os valores de absorvância revelam o decréscimo expectável à medida que a solução é renovada, ainda que haja um ligeiro aumento da amostra 2 para a amostra 3,

consequência da introdução do produto auxiliar *TOXAL TAC*, já anteriormente mencionado. Os resultados dos testes de controlo de qualidade revelam valores muito satisfatórios e cumpridores dos requisitos que o cliente exige.

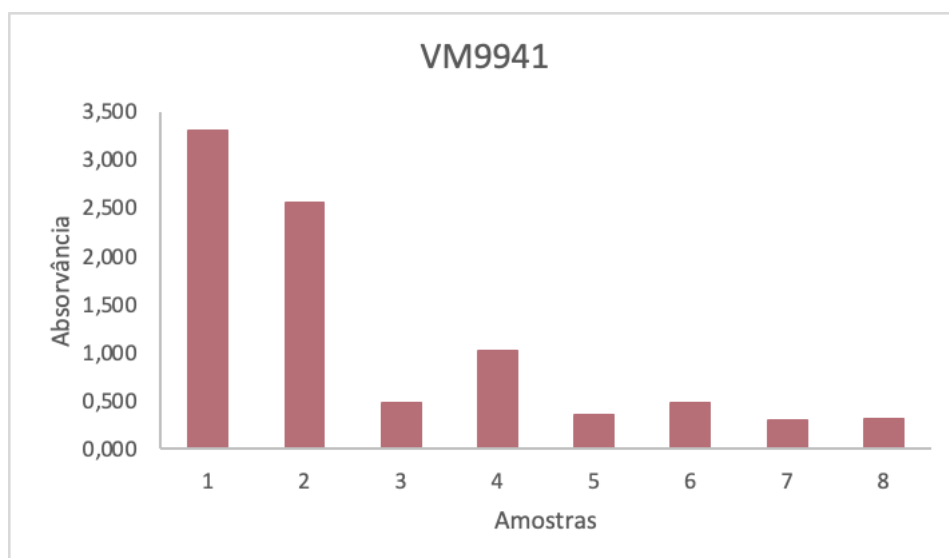


Figura 53 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VM9941.

Tabela 4.14 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VM9941.

Cor: VM9941							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrilico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5

A cor acima apresentada, VM9941, apresenta flutuações quanto aos valores de absorvância, pois este tingimento necessitou de uma segunda dose de corante. Neste caso a quantidade inicial de corante não foi suficiente para atingir a cor pretendida, assim a diferença dos valores de absorvância da amostra 1 e da amostra 2 não são tão diferentes. É de notar ainda, que a o aumento da absorvância entre a amostra 3 e a amostra 4 é consequência do comportamento do corante Remazol Escarlata RGB, que é um corante que apresenta dificuldades na lavagem, ou seja, é um corante custoso de retirar da solução, mas quando é adicionado o produto auxiliar *TOXAL TAC*, este beneficia na extração do

corante que não reagiu com a fibra o que torna o processo de lavagem mais fácil e menos demorado. Ainda assim, com este contratempo de reintroduzir corante, os resultados dos testes de controlo de qualidade, de acordo com a tabela 4.14, apresentam-se bastante satisfatórios e respeitam os parâmetros exigidos pelo cliente.

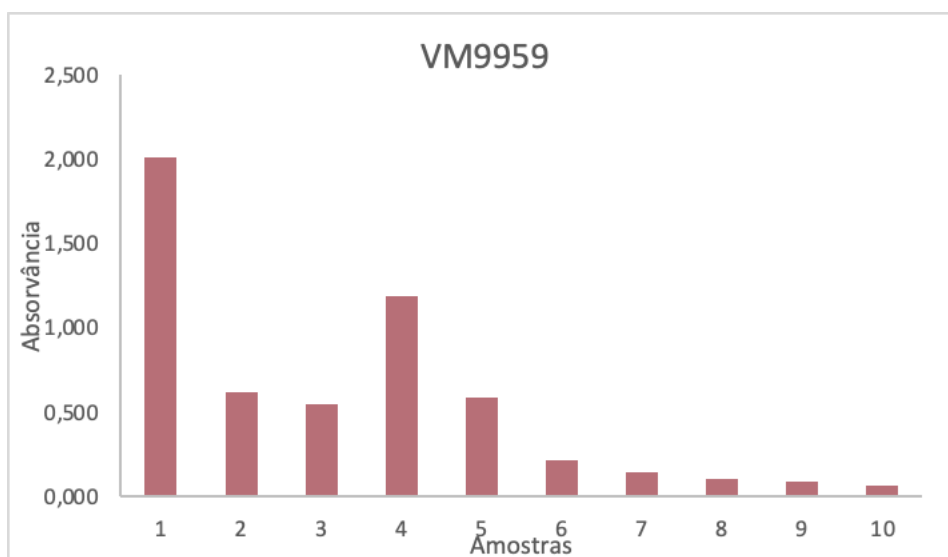


Figura 54 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor VM9959.

Tabela 4.15 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor VM9959.

Cor: VM9959							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5

Tal como na cor anterior, a cor VM9959, apresenta flutuações nos valores de absorvância, mas neste caso o corante que influencia nestas flutuações é o Remazol Vermelho Intenso RGB, este corante é um corante que é utilizado em concentrações elevadas, neste caso específico a concentração deste corante é 1,8%. A dificuldade na lavagem deste corante diminui como no caso do corante Remazol Escarlata RGB, quando o produto auxiliar *TOXAL TAC* é adicionado. Após o corante ser adicionado e a solução ser renovada, os valores de absorvância diminuem gradualmente até valores bastante baixos.

Ao analisar os resultados dos testes de controlo de qualidade, é possível afirmar que os valores são bastante satisfatórios e cumprem os requisitos exigidos pelo cliente.

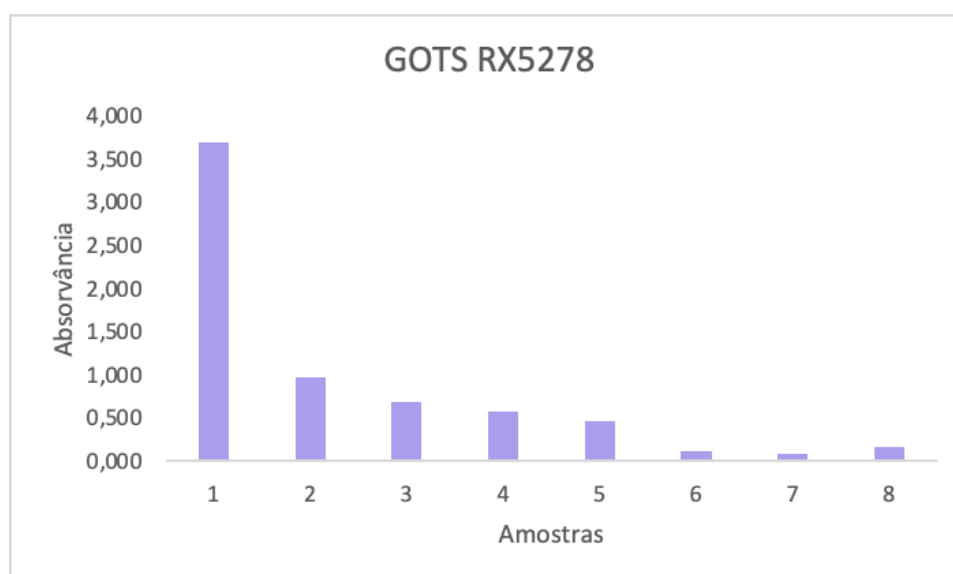


Figura 55 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor GOTS RX5278.

Tabela 4.16 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor GOTS RX5278.

Cor:GOTS RX5278							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5
Suor Ácido ISO - 105 - E04	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Suor Alcalino ISO - 105 - E04	4-5	4-5	4-5	4 -5	4-5	4-5	4-5
Fricção ISO - 105 - X12		Fricção a Seco			Fricção em Húmido		
		4-5			4-5		

A cor RX5278, apresenta o certificado GOTS, logo tal como nas cores anteriores que também detinham este certificado, todos os produtos e corantes utilizados estão abrangidos pelo certificado. Pela análise da figura 55, os valores de absorvância apresentam um decrescendo gradual à medida que a solução é renovada até atingir valores bastante baixos. Na análise à tabela 4.16, é possível afirmar que os valores dos testes de controlo de qualidade apresentam valores que cumprem com o certificado que a cor apresenta, assim como os requisitos exigidos pelo cliente.

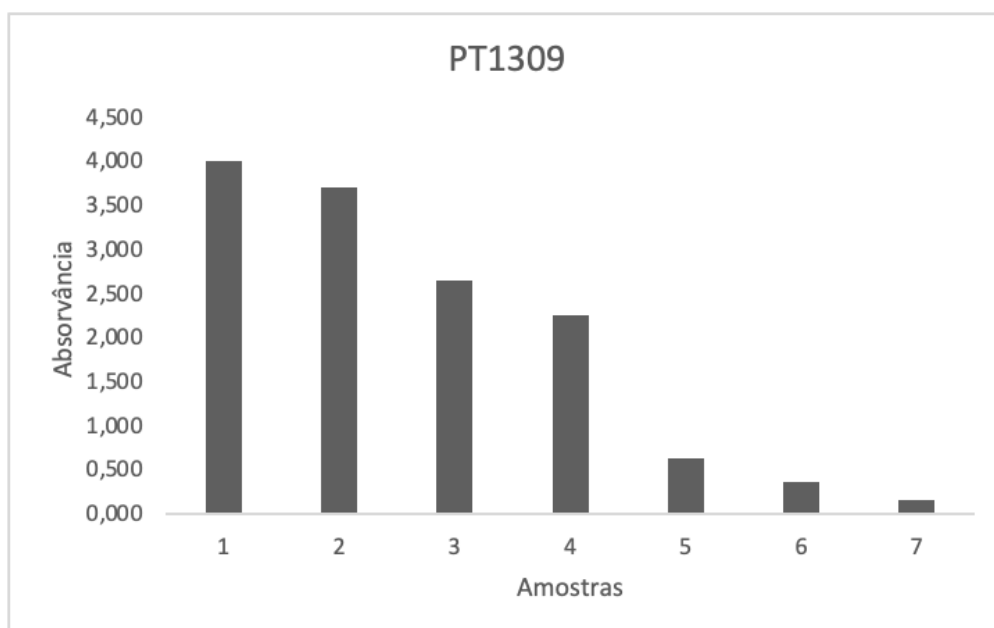


Figura 56 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor PT1309.

Tabela 4.17 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor PT1309.

Cor: PT1309							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrilico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Suor Ácido ISO - 105 - E04	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

Suor Alcalino ISO - 105 - E04	4-5	4-5	4-5	4 -5	4-5	4-5	4-5
--	-----	-----	-----	------	-----	-----	-----

Fricção ISO - 105 - X12	Fricção a Seco			Fricção em Húmido			
	4-5			2			

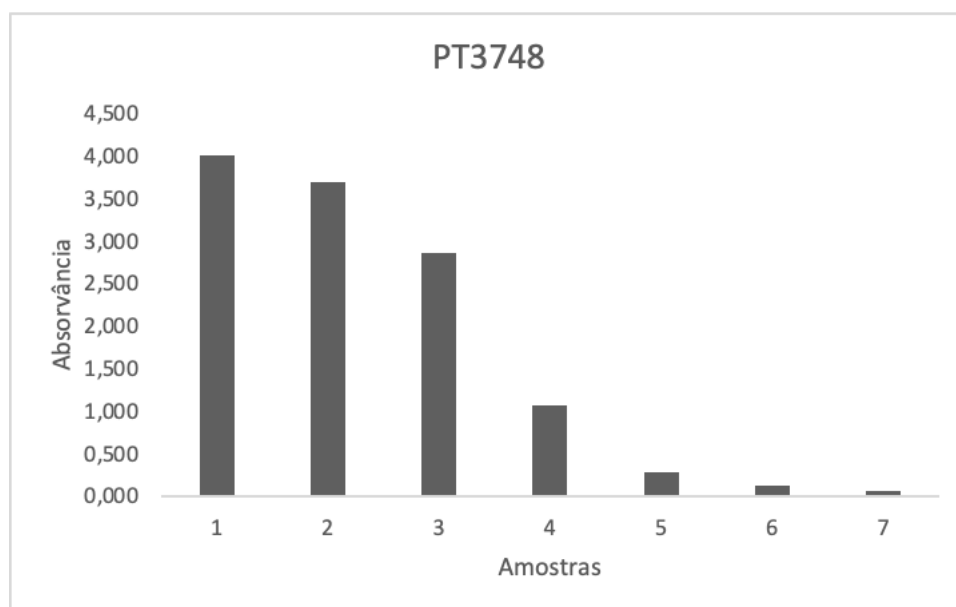


Figura 57 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor PT3748.

Tabela 4.18 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor PT3748.

Cor: PT3748							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Suor Ácido ISO - 105 - E04	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

Suor Alcalino ISO - 105 - E04	4-5	4-5	4-5	4 -5	4-5	4-5	4-5
Fricção ISO - 105 - X12	Fricção a Seco			Fricção em Húmido			
	4			2			

A cor preta quando é tingida apenas em fibras de algodão, tem um tipo de tingimento específico e um processo de lavagem/ensaboamento específico também. Assim, as figuras 56 e 57 serão analisadas em conjunto. A cor PT1309 foi utilizado o corante Remazol Preto SAM, com uma concentração de 8,5%, na cor PT3748 o corante utilizado foi o Novacron Preto NS com a mesma concentração de 8,5%. Este tipo de tingimentos são os processos com a maior quantidade de corante presente em solução. Ainda assim, após a renovação de algumas soluções os valores de absorvância decrescem para valores consideráveis e visualmente a tonalidade da água é bastante menos escura, o que é espectável à medida da renovação da solução, em ambos os casos. Quanto aos resultados dos testes de controlo de qualidade, em ambas as cores são obtidas resultados bastante favoráveis, no entanto, também em ambos os casos, a fricção a húmido, apresenta valores abaixo em comparação com outras cores, ainda assim, cumpre os parâmetros exigidos pelos clientes.

Ao analisar estes dados foi possível comparar este processo de tingimento com o processo analisado na subsecção 4.2 e a partir da curva de calibração calcular a concentração de corante presente em cada uma das soluções. Ao comparar os valores obtidos com os valores do processo que era utilizado, é possível afirmar que a mudança do processo foi uma mais-valia, ou seja, a otimização do processo anterior para o que é utilizado nos dias de hoje trouxe vantagens no sentido de redução do volume de água, pois de acordo com as figuras 56 e 57, e a tabela 4.4, no caso das figuras estas apenas apresentam um total de 7 amostras, no caso da tabela, esta apresenta 8 amostras. A diminuição de apenas uma renovação de solução é bastante significativa num quadro geral, ou seja, no processo não fará muita diferença, mas quando se multiplica esta alteração por todos os tingimentos que replicam o novo processo são valores consideráveis de diminuição no consumo de água.

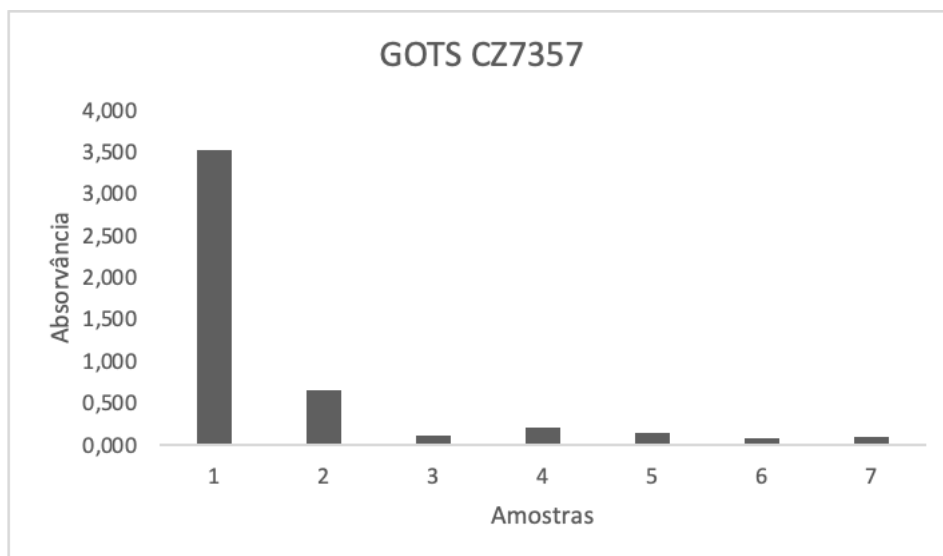


Figura 58 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor GOTS CZ7357.

Tabela 4.19 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor GOTS CZ7357.

Cor: GOTS CZ7357							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

A cor CZ7357, tal como em cores anteriores tem o certificado GOTS associado, então todos os corantes e produtos auxiliares utilizados estão de acordo com a certificação. A partir da análise da figura 56, é possível afirmar que a diferença entre a amostra 1 e 2 mantém-se semelhante em comparação com as restantes cores, o que é expectável, assim como nas restantes amostras, em que a absorvância decresce para valores consideravelmente baixos. Nos testes realizados para controlo de qualidade, apresentam valores de níveis superiores e satisfazem as exigências do cliente.

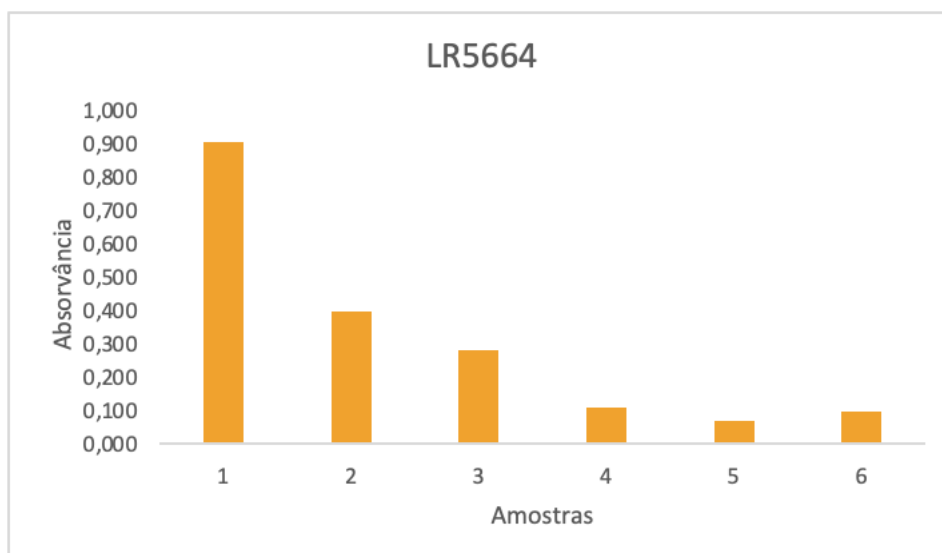


Figura 59 - Valores de absorvância das soluções analisadas da cor LR5664.

Tabela 4.20 - Resultados dos testes de controlo de qualidade da cor LR5664.

Cor: LR5664							
Teste	Alteração da cor	Manchamento					
		Testemunho Multifibras s.d.c.					
		Acetato	Algodão	Poliamida 6.6	Poliéster	Acrílico	Lã
Lavagem ISO 105-C06	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Água ISO 105-E01	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5

De acordo com os valores apresentados na figura 59, há um decréscimo gradual nas absorvâncias e os valores iniciais, na amostra 1 não são tão elevados quando comparados com outras cores, isto porque, a percentagem de corante presente inicialmente neste tingimento é mais baixa do que nas restantes cores. Os resultados dos testes de controlo de qualidade demonstram que os resultados atingem níveis bastante altos e cumprem com os requisitos do cliente.

De acordo com os dados ilustrados nas figuras acima apresentadas, é possível observar que existe um decréscimo na absorvância ao longo das amostras, ou seja, a quantidade de corante vai decrescendo à medida que a solução de corante é renovada. Desta forma, é possível afirmar que, a quantidade de corante ao longo do processo vai diminuindo e atinge valores de absorvância muito baixos. Os processos que decorrem na empresa, são constantemente trabalhados com o objetivo principal de redução de consumo de água.

4.4 Estação de tratamento de águas residuais

A empresa Carvema Têxtil Lda. está provida com uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR). Esta estação de tratamento trata não só das águas provenientes da empresa, mas também das águas residuais provenientes da freguesia em que a empresa se insere. Na figura 60 está ilustrada um esquema da ETAR da empresa.

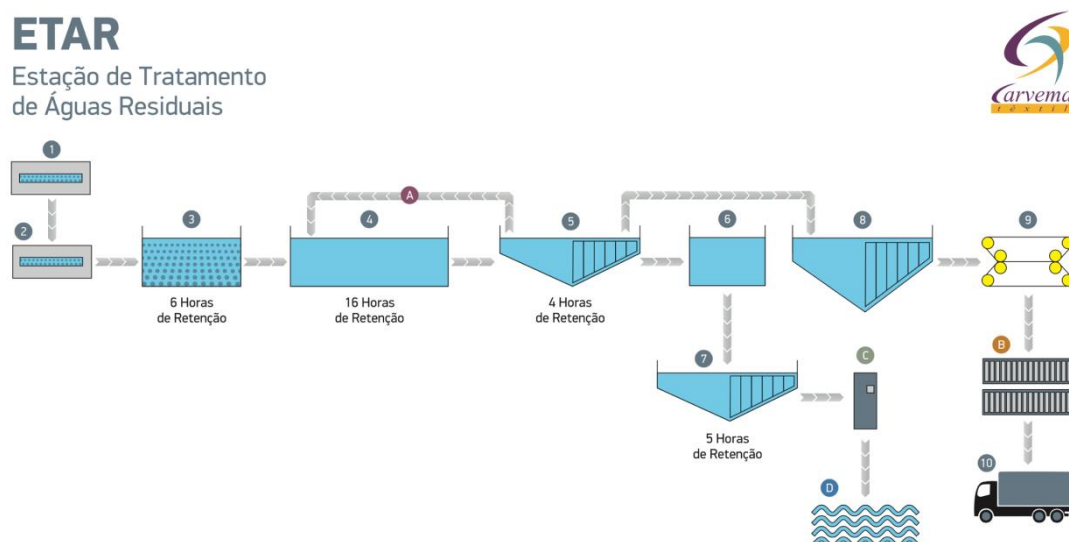


Figura 60 - Esquema do processo de tratamento de água na empresa.

As águas que são descarregadas para tratamento primeiramente sofrem uma tamizagem que se caracteriza por ser um equipamento mecânico automático de remoção de sólidos. Este equipamento possui uma malha apertada de 3mm com o objetivo de reter sólidos domésticos, e na figura 60 está assinalado como (1). Depois seguem para um novo tamizador, (2), que tem a mesma função, mas é equipado com uma malha apertada de 2mm com a finalidade de reter sólidos industriais, como por exemplo sólidos deixados pelo tratamento de anti-pilling e que afetam negativamente o processo biológico e o funcionamento dos equipamentos que lhe sucedem. Após a finalização destes dois processos segue-se o tanque de homogeneização e regularização de caudais, assinalado como (3), tendo como objetivo receber o efluente tamisado, amortecer os irregulares caudais e diferentes características do efluente ao longo do dia e homogeneizar o fluxo de resíduos. Neste tanque encontra-se um agitador submersível e uma eletrobomba de alimentação ao setor biológico, que permite o envio de um caudal constante para o tratamento biológico e evita que o processo biológico sofra com os frequentes picos de carga e caudal provenientes da tinturaria, possibilitando que a massa biológica se desenvolva comumente.

O tratamento biológico por lamas ativadas é realizado em dois tanques, que está assinalado como (4), que se comunicam entre si para a purificação do efluente. Anexado a estes tanques está um sistema de oxigenação independente em cada um, que melhora a flexibilidade e a capacidade de

corresponder às exigências do tratamento do efluente. A instalação de dois sobrepressores e uma rede de difusores porosos de borbulha fina promoveu eficazmente a dissolução de oxigênio, o que permite manter constante o teor de oxigênio, em ambos os tanques, entre 1 e 2 mg/L, assim como uma concentração nas lamas perto de 3,5 g/L. No sentido de colmatar as necessidades de nutrientes (azoto e fósforo) essenciais no desenvolvimento da massa biológica, assim como regular o desempenho do processo de lamas ativadas, estes são fornecidos através do efluente doméstico.

Posteriormente o efluente segue para um decantador secundário, assinalado como (5), em que há uma decantação e recirculação de lamas ao biológico, assinalado como (A). Neste tanque é feita uma extração de lamas em excesso para o adensador por grupo de bombagem que é um equipamento específico para este processo. Segue-se o tanque físico-químico, assinalado como (6), que está equipado com bombas doseadoras de adição de agentes de coagulação e floculação, quando necessários. Por último, segue para o decantador final, assinalado como (7), com a saída do efluente tratado, que é direcionado para um canal de saída, (C), com caudalímetro e caixa visita para a recolha de amostras quando necessário. O efluente é direcionado até ao meio recetor, (D), que é o Rio Cávado.

As lamas que são extraídas a partir da primeira decantação, são conduzidas até ao espessador de lamas, assinalado como (8), que se caracteriza por ser um tanque adensador de lamas e digestor aeróbio e que está equipado com um sistema de arejamento e agitação, constituído por um soprador e difusores de borbulha fina para a redução do volume das lamas. Posteriormente estas lamas seguem para a prensa de banda, que é um sistema mecânico de desidratação por filtro. Assim, seguem então para um contentor de lamas desidratadas e por fim são entregues à entidade certificada. Na figura 61 está ilustrado a ETAR da empresa.



Figura 61 - Fotografia panorâmica da ETAR da empresa Carvema.

5 Conclusão

Com a realização deste projeto, foi possível adquirir conhecimentos tanto pessoais como a nível de erudição da própria indústria têxtil.

A partir dos diversos estudos realizados, destaca-se a otimização do processo da cor preto, pois neste caso específico é possível verificar uma diminuição no consumo de água. Ainda que, possa parecer uma diminuição mínima, num quadro geral, a diminuição é bastante significativa, significa uma redução de cerca de 4000L quando tingidos 500kg. Tendo em conta que durante uma semana são tingidos cerca de 4000 kg, ao fim de uma semana, a redução de consumo de água aproxima-se dos 32000L não consumidos com a alteração do processo.

O volume de água consumido pode variar de acordo com cada tipo de malha ou mesmo o tipo de corantes utilizados como foi possível observar na subsecção 4.3, a partir dos resultados das análises realizadas às soluções de tingimento em produção.

No futuro, a alteração no tipo de análises realizadas, na alteração *“in situ”* dos processos e posteriormente o acompanhamento de testes de controlo de qualidade, podem ser aspetos de mudança para dar continuidade a este estudo iniciado.

A empresa trabalha ininterruptamente com o objetivo de reduzir o consumo de água com a otimização de processos. Assim como, utiliza produtos devidamente certificados e adaptados de acordo com o equipamento e maquinaria que a empresa detém para estar apta a tingir ou tratar a diversificação de malha que a indústria têxtil dispõe.

6 Referências Bibliográficas

- [1] “Carvema, Têxtil, Lda.,” *Rua António Carvalho, nº 2, Perelhal, 4750-625 Barcelos*. [Online]. Disponível: www.carvema.pt.
- [2] A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S. G. De Moraes, e N. Durán, “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 1, pp. 78–82, 2002.
- [3] P. Colindres, H. Yee-Madeira, e E. Reguera, “Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes,” *Desalination*, vol. 258, no. 1–3, pp. 154–158, 2010.
- [4] M. C. Silva, A. D. Corrêa, J. A. Torres, e M. T. S. P. Amorim, “Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*),” *Quim. Nova*, vol. 35, no. 5, pp. 889–894, 2012.
- [5] A. F. Souza e F. R. Rosado, “Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis,” *Rev. em Agronegócios e Meio Ambient.*, vol. 2, pp. 121–139, 2009.
- [6] A. Talaiekhosani, M. Reza Mosayebi, M. A. Fulazzaky, Z. Eskandari, e R. Sanayee, “Combination of TiO₂ microreactor and electroflotation for organic pollutant removal from textile dyeing industry wastewater,” *Alexandria Eng. J.*, vol. 59, no. 2, pp. 549–563, 2020.
- [7] H. V. Sreenivasa Murthy, *Introduction to Textile Fibres*, vol. 1, Taylor & Francis Group, New Dehli, Índia, 2019.
- [8] V. Salem, “Tingimento Têxtil, Fibras, Conceitos e Tecnologias,” 2010. [Online]. Disponível: https://play.google.com/books/reader?id=NEriDwAAQBAJ&hl=pt_PT&pg=GBS.PA30. [consultado: 24-Jun-2020].
- [9] J. G. Cook, *Handbook of Textile Fibres Vol. 1 Natural Fibers*, Woodhead Publishing Cambridge, Reino Unido, 2001.
- [10] R. H. Wardman, *An introduction to Textile Coloration - Principles and Practice*. West Sussex, Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd., 2017.
- [11] A. R. Bunsell, *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*. Duxford, Reino Unido: Woodhead Publishing, 2018.
- [12] M. Iqbal e M. Sc, “*Textile Dyes*”, Rehbar Publishers, Karachi, Paquistão, 2008.
- [13] D. A. Broadbent, “Basic principles of textile coloration,” *Color Res. Appl.*, vol. 28, no. 3, 2001.
- [14] S. Benkhaya, S. M’ Rabet, and A. El Harfi, “A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 115, no. March, 2020.
- [15] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, São Francisco, Estados Unidos da América, 2016.
- [16] C. C. I. Guaratini e M. V. B. Zanoni, “Revisão: corantes têxteis,” *Quim. Nova*, vol. 23, no. 1, pp.

- 71–78, 2000.
- [17] “Welcome to the Colour Index | Colour Index.” [Online]. Disponível: <https://colour-index.com/>. [consultado: 03-Jun-2020].
 - [18] S. Gürses, A.; Açıkyıldız, M.; GüneşM, K.; Gürses, *Springer Briefs in Molecular Science Dyes and Pigments*. Springer Nature Switzerland AG, Cham., Suíça, 2016.
 - [19] J. I. N. Rocha Gomes, *Química da cor e dos Corantes*, Universidade do Minho, Guimarães, dezembro 2000.
 - [20] K. Hunger, *Industrial Dyes - Chemistry, Properties, Applications*, vol. 71, no. 11. 2017.
 - [21] H. Jiang, Q. Hu, J. Cai, Z. Cui, J. Zheng, and W. Chen, “Synthesis and dyeing properties of indophenine dyes for polyester fabrics,” *Dye. Pigment.*, vol. 166, no. 2, pp. 130–139, 2019.
 - [22] S. Benkhaya, S. M’rabet, e A. El Harfi, “Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes,” *Heliyon*, vol. 6, no. 1, 2020.
 - [23] M. L. Berlim, “A Industria Têxtil e suas implicações com o meio ambiente,” vol. 3, no. 2, pp. 54–67, 2015.
 - [24] A. D. Broadbent, “Colorimetry, Methods,” *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, vol. 7. pp. 372–379, 2010.
 - [25] M. R. Luo, “CIELAB,” *Encyclopedia of Color Science and Technology*, no. C. pp. 1–7, 2020.
 - [26] E. M. Araújo, Mário; Melo e Castro, *Manual de Engenharia Têxtil Vol.2*. Braga, Portugal, 1984.
 - [27] C. Qu e R. Gomes, “Tingimento e Ultimação I - Licenciatura em Química, Controlo de Qualidade Têxtil, Universidade do Minho, Guimarães.
 - [28] J. L. Smith, *Textile processing: Printing, dyeing, and finishing*. 2009.
 - [29] J. I. N. Rocha Gomes, “Q. Materiais e Materiais Têxteis”, apontamentos de UC, Universidade do Minho, Guimarães (Química Qualidade Têxtil) J.N.R.Gomes, "Tingimento e Ultimação II", apontamentos da UC, Universidade do Minho, Guimarães, pp. 1-17.
 - [30] “ISO 105 - C06,” *Text. Tests colour fastness, Colour fastness to Domest. Commer. laundering*, 2010.
 - [31] “ISO 105 - A02,” *Text. Tests Colour fastness, Grey scale assessing Chang. colour*, 1998.
 - [32] “ISO 105 - A03,” *Text. Tests colour fastness, grey scale Assess. Stain.*, 1998.
 - [33] “ISO 105 - F10,” *Text. Tests colour fastness, Specif. Adjac. Fabr. - multifibre*, 1998.
 - [34] “ISO 105 - E04,” *Text. Tests colour fastness, Colour fastness to perspiration*, 2013.
 - [35] “ISO 105 - E01,” *Text. Tests colour fastness, Colour fastness to water*, 2013.