



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA DIFUSÃO DE CORANTES REATIVOS EM TECIDO DE ALGODÃO

Autor: Cristina Martins de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Dezembro/2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

M791e	<p>Moraes, Cristina Martins</p> <p>Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão / Cristina Martins de Moraes. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.</p> <p>Orientador: Sergio Persio Ravagnani.</p> <p>Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Difusão. 2. Tingimento. 3. Corantes. 4. Algodão. 5. Simulação. I. Ravagnani, Sergio Persio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em Inglês: Study of diffusion of reactive dyes on cotton fabric

Palavras-chave em Inglês: Diffusion, Dyeing, Dyes, Cotton, Simulation

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Edison Bittencourt, Maurício de Campos Araújo

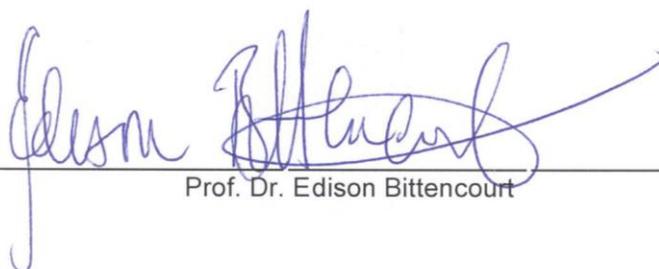
Data da defesa: 10/12/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

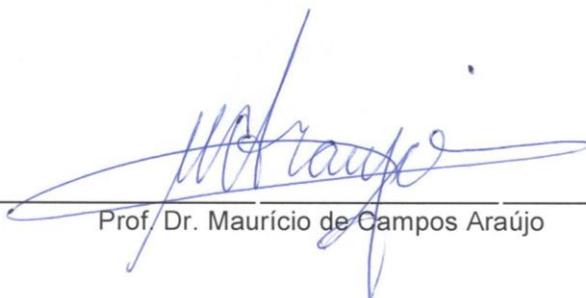
Dissertação de Mestrado defendida por Cristina Martins de Moraes e aprovada em 10 de Dezembro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador



Prof. Dr. Edison Bittencourt



Prof. Dr. Mauricio de Campos Araújo

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais uma conquista alcançada.

Aos meus pais Roberto Maia (*im memorian*) e Maria Cecília e meu noivo Marcelo pela compreensão e apoio a dedicação desse trabalho.

Ao professor orientador Dr. Sergio Persio Ravagnani pelo acompanhamento e desenvolvimento.

Aos amigos do laboratório Ana Elisa e Victor pela atenção e companheirismo.

As professoras Dra. Ângela Maria Moraes do Laboratório de Engenharia e Biorreações e Colóides – LEBC e Dra. Sônia Maria Alves Bueno do Laboratório de Interação Molecular e Bioengenharia - LIMBio, por ter cedido o espaço para a realização das análises de Espectrofotometria, e aos alunos pela atenção.

Ao professor Edison Bittencourt pela disponibilidade de trabalhar em seu laboratório Síntese de Polímeros e ao aluno e amigo João Vinícius pela atenção e ajuda nas análises.

As empresas CHT Indústria Química LTDA e a CLARIANT pela disponibilidade dos corantes para a realização dos ensaios experimentais e ainda a CHT pelas análises de Colorimetria das amostras de tecido.

A empresa Maliber Ind. e Com. Têxtil LTDA, área de Acabamento – laboratório têxtil, onde pude realizar os ensaios de tingimentos experimentais.

Aos amigos da FEQ a qual tive contato nesses anos de Mestrado.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

De certa forma, a todos que me ajudaram direta ou indiretamente vão meus agradecimentos.

“... a água é para o mundo, o mesmo que o sangue é para o nosso corpo e, sem dúvida, mais: ela circula segundo regras fixas, tanto no interior quanto no exterior da Terra, ela cai em chuva e neve, ela surge do solo, corre em rios, e depois retornam aos vastos reservatórios que são os oceanos e mares que nos cercam por todos os lados...”

Leonardo Da Vinci

RESUMO

O processo de tingimento destinado à área de acabamento nas indústrias têxteis tem relevada importância, onde o corante deve ter boa afinidade com as fibras para garantir a uniformidade da cor. O corante é o principal responsável pela poluição ambiental, já que apresenta elevada durabilidade, e são considerados de difícil degradação natural. Como atualmente as leis ambientais estão cada vez mais rígidas, preservando os recursos naturais, as indústrias tem buscado alternativas que minimizam os custos de tingimento e que reduzam os impactos ambientais. Uma melhor interação corante / fibras resulta em uma melhor transferência de massa de corante do banho para as fibras, devendo garantir que se atinja o equilíbrio do processo. Com a finalidade de determinar o grau de difusividade entre os corantes e a afinidade corante / fibras durante o processo de fixação, neste trabalho analisou-se o processo de difusão por meio dos quais os corantes reativos são adsorvidos nas fibras de algodão. Através dos ensaios experimentais, conseguiu-se determinar a concentração de corante / tempo sobre seu grau de esgotamento (equilíbrio) para quatro corantes distintos. Nos ensaios de tingimento determinou-se a concentração / tempo de cada corante no banho residual através da Espectrofotometria por meio de Absorbância e nas amostras de tecido obteve-se a quantidade de cor difundida nas mesmas pelo Método de Colorimetria, Sistema CIE. Com os ensaios verificaram-se todos os componentes presentes no banho e constatou-se uma linearidade entre a concentração de corante no banho residual e a concentração de cor nas fibras (tecido) entre os corantes usados. Através dos ensaios experimentais, correlações foram obtidas entre os corantes tintos a frio representando o processo, para estabelecer a quantidade de corante adsorvido pelas fibras de algodão. Uma simulação também foi feita utilizando o Modelo de Difusão em cilindros a partir das Leis de Fick para se determinar o Coeficiente de Difusão de cada corante, o que corresponde ao seu grau de difusividade.

PALAVRA-CHAVE: Difusão/Simulação, Tingimento, Corante Reativo, Algodão.

ABSTRACT

The process of dyeing destined to the area of finishing textile industries has in relief importance, where the dye must have affinity with fiber to ensure the uniformity of color. The dye is chief for environmental pollution, since it has certain durability, and are considered the difficult natural degradation. As environmental laws currently are increasingly rigid, preserving the natural resources, the industries have sought alternatives which minimize the costs of dyeing and which reduce the environmental impacts. A better interaction dye / fiber results in better transfers of mass dye of the bath for fiber, should ensure that it reaches the equilibrium process. In order to determine the degree of diffusivity between the dyes and the affinity dye / fiber during the process of fixation, in this work analyzed-if the process of diffusion by which the reactive dyes are adsorbed in cotton fiber. Through the experimental tests, could be determine the concentration of dye / time about his degree exhaustion (equilibrium) for four dyes distinct. In the tests of the dyeings determined concentration / time of each dye in bath residual through Spectrophotometry by means of Absorbance and in tissue samples obtained-if the quantity of color diffused in the same by the method Colorimetry, CIE System. With the tests there were all components present in the bath and chief linearity between the concentration of the dye in bath residual and concentration of color in the fiber between the dyes used. Through the experimental tests, correlations were obtained between the dyes reds cold representing the process, to establish the quantity of the dye adsorbed by the cotton fibers. A simulation was also made by using the Model of Diffusion in cylinders from the laws of Fick to determine the Coefficient the Diffusion of the each dye, which corresponds to the degree of diffusivity.

PALAVRA-CHAVE: Diffusion/Simulation, Dyeing, Reactive dye, Cotton.

SUMÁRIO

1 -	INTRODUÇÃO	1
2 -	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Fibras Têxteis	3
2.1.1	Classificação das Fibras Têxteis	5
2.1.2	Algodão	8
2.1.2.1	Composição Química	9
2.1.2.2	Propriedades Químicas do Algodão	9
2.1.2.3	Propriedades Físicas do Algodão	10
2.1.2.4	Comportamento da Fibra de Algodão em Relação a Diversos Agentes	11
2.2	Corantes	11
2.2.1	Evolução	12
2.2.2	Classificação dos Corantes	14
2.2.3	Composição Química	15
2.2.4	Classificação dos Corantes por Estrutura	16
2.2.5	Corantes Reativos	16
2.2.6	Propriedades dos Corantes Reativos	18
2.2.7	Fixação do Corante	20
2.2.7.1	Fenômenos Químicos na Interação Corante Fibra	20
2.2.7.1.1	Interações Iônicas	20
2.2.7.1.2	Interações de Van der Waals	20
2.2.7.1.3	Interações de Hidrogênio	21
2.2.7.1.4	Interações Covalentes	21
2.2.7.2	Fenômenos Físicos na Interação Corante / Fibra	21
2.3	Medição da Cor	22
2.3.1	A Cor	22
2.3.2	Espectrofotômetro	23
2.3.2.1	Lei de Beer	23
2.3.3	Colorimetria	24
2.3.3.1	Sistema CIE 1976 L*a*b - CIELAB	25
2.4	Beneficiamento Têxtil	26
2.4.1	Beneficiamento Primário ou pré-tratamento	26
2.4.2	Beneficiamento Secundário	27
2.4.3	Beneficiamento Final	28

2.4.4	Fluxograma Geral dos Processos Têxteis	28
2.5	Tingimento.....	30
2.5.1	Fatores de Aparência no Tingimento	31
2.5.2	Processos de Tingimento	31
2.5.2.1	Por Esgotamento	31
2.5.2.1.1	Processo tradicional por esgotamento	33
2.5.2.1.2	Processo por Esgotamento - migração	33
2.5.2.1.3	Processo “All In”	35
2.5.2.2	Processos Contínuos	35
2.5.2.2.1	<i>Pad-Steam</i> (calor úmido – vapor)	36
2.5.2.2.2	<i>Pad-Batch</i> (repouso a frio) - (Semi-contínuo).....	36
2.5.2.2.3	<i>Pad-Roll</i> (repouso a quente) - (Semi-contínuo).....	37
2.5.3	Tipos de Tingimento: a Quente e a Frio.....	37
2.5.3.1	Especificações do Tingimento a Quente com Corantes Reativos.....	38
2.5.3.2	Especificações do Tingimento a Frio com Corantes Reativos ...	38
2.5.4	Tingimento Reativo.....	39
2.5.4.1	Substantividade.....	39
2.5.4.2	Migração	40
2.5.4.3	Esgotamento do corante	40
2.5.4.4	Fixação e Lavagem posterior	40
2.5.4.5	Reatividade	41
2.5.4.6	Difusão.....	41
2.6	Princípios teóricos do Tingimento com Corantes Reativos	41
2.6.1	A Reação.....	41
2.6.1.1	Reação por Substituição	42
2.6.1.2	Reação por Adição.....	42
2.6.2	Fenômenos Físico-químicos – Fase de Tingimento.....	43
2.6.2.1	Adição do Eletrólito	43
2.6.2.2	Adição do Álcali.....	44
2.7	Cinética e Termodinâmica no Processo de Tingimento	45
2.7.1	Fase Cinética.....	45
2.7.1.1	Velocidade do Tingimento	46
2.7.2	Termodinâmica do Tingimento.....	47
2.8	Modelagem dos Processos de Adsorção.....	48
2.9	Modelagem do Banho de Tingimento	48

3 -	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	Materiais.....	52
3.1.1	Substrato	52
3.1.2	Corantes.....	52
3.1.3	Produtos Auxiliares.....	53
3.1.4	Equipamentos.....	54
3.2	Metodologia.....	55
3.2.1	Preparação dos corantes e produtos auxiliares para o tingimento ...	56
3.2.2	Preparação dos substratos têxteis para o tingimento.....	56
3.2.3	Preparação dos banhos de tingimentos.....	56
3.2.4	Determinação do Coeficiente de Difusão.....	58
4 -	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1	Ensaio de Tingimentos	61
4.1.1	Correlações proposta.....	62
4.1.2	Determinação do Coeficiente de Difusão	66
4.1.2.1	Dados iniciais para a simulação	67
4.1.2.2	Resultados da Determinação do Coeficiente de Difusão	67
5 -	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	71
6 -	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
	ANEXO A.....	77
	ANEXO B.....	78
	ANEXO C.....	79
	ANEXO D.....	81
	ANEXO E.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Fonte de Celulose.....	03
Tabela 1.2 - Composição Percentual da Fibra de Algodão.....	09
Tabela 2.3 - Fibra de Algodão em Relação aos Agentes.....	11
Tabela 2.4 - Propriedades dos Corantes Reativos.....	19
Tabela 2.5 - Corantes e respectivos fabricantes.....	53
Tabela 2.6 - Quantidades utilizadas dos reagentes.....	57
Tabela 2.7- Condições do processo e respectivo corante.....	57
Tabela 2.8 - Valores para gerar arquivos de dados.....	67
Tabela 2.9 - Valores dos Coeficientes de Difusão.....	69

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1- Principais Corantes Sintéticos.....	14
Quadro 2.2 - Evolução dos Corantes e Fabricantes.....	18

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Cadeia de Celulose.....	04
Figura 2.2 - Classificação Geral das Fibras Têxteis.....	05
Figura 2.3 - Classificação das Fibras Naturais.....	06
Figura 2.4 - Classificação das Fibras Químicas.....	07
Figura 2.5 - Estrutura da fibra de algodão (500x).....	08
Figura 2.6 - Primeiros Grupos Reativos – Cloreto Cianúrico.....	17
Figura 2.7 - Faixas de comprimentos de ondas e respectivas cores.....	22
Figura 2.8 - Espaço tridimensional de três planos CIELAB.....	25
Figura 2.9 - Corante Migrando para o Tecido.....	49
Figura 2.10 - Máquina de tingir laboratorialmente.....	54
Figura 2.11 - Spectraflash DATACOLOR.....	55

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 2.1 - Processo Tradicional de Tingimento por Esgotamento com Corantes Reativos a Quente.....	34
Gráfico 2.2 - Processo de Tingimento por Esgotamento com Corantes Reativos a Quente por Migração.....	34
Gráfico 2.3 - Processo “All In”.....	35
Gráfico 2.4 - Escala de Reatividade.....	39
Gráfico 2.5 - Curvas de Esgotamento e Fixação.....	44
Gráfico 2.6 - A Cinética e Termodinâmica no Processo de Tingimento.....	45
Gráfico 2.7 - Curva de Esgotamento de um Tingimento.....	47
Gráfico 2.8 - Gráfico de Concentrações/Tempos (soluções) dos quatro corantes	61
Gráfico 2.9 - Gráfico de Concentrações/Tempos (tecidos) dos quatro corantes	62
Gráfico 2.10 - Concentrações de corantes na solução versus tempos e corantes (primeiros 20 minutos).....	64
Gráfico 2.11 - Concentrações de corantes na solução versus tempos e corantes. (25 minutos restantes).....	65
Gráfico 2.12 - Concentrações de corantes no tecido versus tempos e corantes. (primeiros 20 minutos).....	65
Gráfico 2.13 - Concentrações de corantes no tecido versus tempos e corantes. (25 minutos restantes).....	66
Gráfico 2.14 - Corante BEZAKTIV S-MAX Simulação Solução.....	67
Gráfico 2.15 - Corante BEZAKTIV S-MAX Simulação Tecido.....	67
Gráfico 2.16 - Corante BEZAKTIV S-LF Simulação Solução.....	68
Gráfico 2.17 - Corante BEZAKTIV S-LF Simulação Tecido.....	68
Gráfico 2.18 - Corante Drimaren CL-R Simulação Solução.....	68
Gráfico 2.19 - Corante Drimaren CL-R Simulação Tecido.....	68

Gráfico 2.20 - Corante Drimaren X/GN Simulação Solução.....	68
Gráfico 2.21 - Corante Drimaren X/GN Simulação Tecido.....	68

NOMENCLATURAS

ΔD = incremento inicial para a estimativa do Coeficiente de Difusão

A = Área

a = Raio da Fibra

Bé = Unidade de Temperatura

C_0 = Concentração inicial

C^f = Concentração de Corante no Tecido

C^s = Concentração da Solução do Corante

CIE = (Commision Internacional d' Eclairage)

CO = Algodão

D = Coeficiente de Difusão

EUA = Estados Unidos da América

Ft = Força Motriz de Tingimento

HVI = High Volume instrument

K = Coeficiente de Distribuição

L = Relação de Banho

M^∞ = Quantidade de Corante no Tempo Infinito

mm = Milímetros

M_t = Quantidade total de Corante na Fibra após Tempo t

$N_{cilindros}$ = Número de Fios no tecido

nm = Nanômetros

PES = Poliéster

pH = Potencial Hidrogeniônico

$q_{(n)}'s$ = raízes da Eq. 2.9

r = Distância Radial

R = Resistência a Penetração das Moléculas do Corante

t = Tempo

$T_{1/2}$ = Tempo de meia tintura

Tg = Temperatura de Transição Vítrea

Vt = Velocidade de Tingimento

α = Fração de Corante Absorvido ou o Esgotamento (E)

ϵ_∞ = Esgotamento alcançado no Equilíbrio



1 - INTRODUÇÃO

A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia de muitos países. No Brasil, esta indústria se destaca entre os oito setores mais importantes da atividade industrial, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento (Conchon, 1999, *apud* Solza e Zamora, 2005).

Segundo Vaidya e Datye (1982), vários processos industriais utilizam corantes na confecção de seus produtos finais, tais processos são encontrados nas indústrias têxteis, de alimentos, plástico, couro, papel e cosméticos. A produção mundial de corantes e de aproximadamente 700.000 toneladas/ano, desta quantidade cerca de 10% - 15% são lançados no meio ambiente durante o processo de manufatura dos produtos, sendo a indústria têxtil responsável pela maior parte dos despejos.

Para prevenir os desperdícios de água e minimizar a quantidade de resíduos provenientes dos processos de tingimento que hoje é a maior preocupação das indústrias têxteis, pois agride o meio ambiente, os corantes devem ter certa afinidade com as fibras a serem tintas, na qual, se fixem e não desbote em sucessivas lavagens, garantindo desta forma, um tingimento equalizado e duradouro.

De um modo geral, a retenção das partículas do corante pelas fibras do tecido envolve várias forças atrativas como interação iônica, forças de Van der Waals e pontes de Hidrogênio e no caso dos corantes reativos às ligações covalentes.

De acordo com Bonan et al. (2002), os corantes reativos são utilizados no ramo têxtil devido às suas excelentes propriedades de brilho e solidez e dominam o mercado de corantes para o tingimento e estamparia de algodão.

A tintura de tecidos é uma técnica muito antiga e por isso, a variedade de corantes disponíveis comercialmente é enorme (Guaratini, 2000). As indústrias têxteis consomem grandes volumes de água e substâncias químicas para fixar os corantes às fibras (Armagan, 2004; Robinson, 2001). Estima-se que são consumidos de 30 a 60 litros de água por quilograma de tecido tinto (Sivaraj, 2001). O processo de tingimento acontece por meio de adsorção, ou seja, ocorre a transferência de massa do corante do banho para as fibras, com ajuda de um eletrólito, o sal, com o objetivo de aumentar a afinidade corante / fibras. Para o tingimento de fibras celulósicas, o corante é atraído pelas regiões amorfas das fibras de algodão, isto devido à grande afinidade existente entre eles (Silva A. et al., 2001).

Conforme Bird (1975), a difusão dos corantes nas fibras e sua adsorção máxima dependem fortemente dos aspectos físicos e químicos da estrutura das fibras e sua capacidade de ser modificada antes e durante o tingimento. Contudo, é extremamente difícil correlacionar modificações na estrutura das fibras com modificações nas propriedades de tingimento de uma forma quantitativa. Qualquer tentativa de correlacionar a estrutura das fibras com o comportamento do tingimento, deve-se ter em consideração as duas principais características estruturais das fibras que governam sua capacidade de tingimento, isto é, a permeabilidade, ou facilidade com que as moléculas difundem na matriz polimérica e a presença de grupos funcionais nas cadeias moleculares das fibras.

Portanto, para minimizar a quantidade de resíduo industrial e a porcentagem de corante presente no banho de tingimento, faz-se necessário a otimização do processo de fixação do corante nas fibras através de estudos que determinam as condições ideais de processo.

O cenário do Brasil para os próximos anos será de escassez de água e energia, valorização da mão de obra e respectivamente maiores investimentos na modernização industrial e otimização de processos. Os sistemas de produção deverão proporcionar respostas rápidas às demandas do mercado, dando maior ênfase à higiene e segurança do trabalho e à proteção ambiental.

O presente trabalho tem por objetivo analisar as condições do processo de tingimento através dos ensaios experimentais, obtendo-se as concentrações de corante / tempo sobre seu grau de esgotamento (equilíbrio). Com os resultados experimentais, foi possível correlacionar o comportamento das concentrações de corante no tecido (cor) em relação às concentrações de corante nos banhos (soluções) em função do tipo de corante, tempo e interação corante e tempo. Uma simulação numérica também foi realizada para se determinar o valor do Coeficiente de Difusão, para cada corante estudado.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordada uma revisão da área têxtil, com base no tipo de fibra e nos corantes utilizados. O processo de tingimento será descrito, uma vez que, é uma importante etapa do Acabamento/Beneficiamento Têxtil.

2.1 Fibras Têxteis

Fibra têxtil é um termo genérico empregado para qualquer um dos tipos de materiais que formam os elementos básicos do produto têxtil sendo caracterizado por ter um comprimento, no mínimo, cem vezes maior que seu diâmetro (Corboman, 1983).

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grupos, denominadas como naturais e sintéticas (químicas).

Segundo Twardokus (2004) e Klock (2002), as fibras naturais, vegetais, são constituídas de um composto orgânico, a celulose, que está localizada principalmente na parede secundária das células vegetais, a qual se encontra sempre na natureza em combinação com outras substâncias. Nelas também estão presentes impurezas tais como gomas, resinas, gorduras, ceras e pigmentos em suas estruturas. A celulose está presente entre 40 e 50% de quase todas as plantas, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Fonte de Celulose

Conteúdo de Celulose em Vários Vegetais	
Planta	Celulose
Algodão	95 - 99
Rami	90 - 80
Bambu	40 - 50
Madeira	40 - 50
Casca de árvores	20 - 30
Musgos	25 - 30
Bactéria	20 - 30

Fonte: Klock, 2002

Através de uma visualização de análise por raios-X, a celulose tem estrutura cristalina, sendo um polissacarídeo que se apresenta como um polímero de cadeia linear com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente, consistindo exclusivamente de unidades de β - D - anidroglicopiranosose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 - 4, possuindo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina.

As fibras celulósicas naturais, além de cadeias cristalinas e orientadas paralelamente, são constituídas também de regiões amorfas, caracterizadas por não possuírem um ordenamento das moléculas, se comportando, portanto, de forma aleatória. Contudo, a celulose é uma molécula constituída por um grande número de unidades repetidas relativamente simples, conectadas por ligações químicas, ou um agregado de moléculas simples, unidas por forças de associação secundárias. No tingimento de fibras celulósicas, os corantes penetram nas fibras através das regiões amorfas (Klock, 2002).

A Figura 2.1 apresenta a estrutura de um elo da cadeia de celulose.

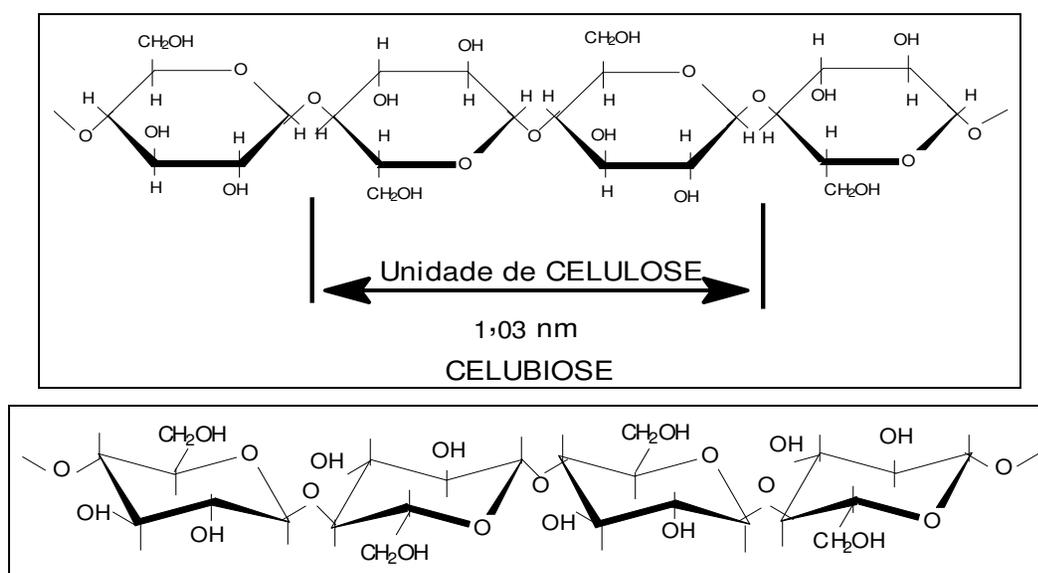


Figura 2.1 - Cadeia de Celulose.

Fonte: Klock, 2002

Conforme Bird (1975), para uma fibra em particular, a mobilidade das cadeias moleculares se caracteriza pela transição de segunda ordem, ou seja, a temperatura de transição vítrea (T_g). As mudanças que ocorrem na região da temperatura de transição vítrea e acima da mesma, afetam a capacidade de tingimento dessa fibra, aumentando a acessibilidade das regiões não cristalinas através do aumento da movimentação dos

segmentos nas cadeias poliméricas. À medida que a temperatura aumenta, o movimento dos segmentos aumenta até que os espaços produzidos sejam iguais em tamanho ao segmento da cadeia, aumentando assim o volume livre, acessível para a difusão do corante.

2.1.1 Classificação das Fibras Têxteis

As figuras a seguir apresentam a classificação segundo a origem das principais fibras têxteis.

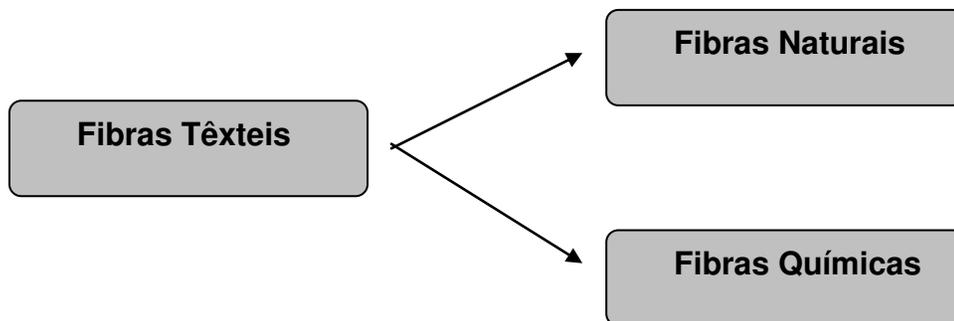
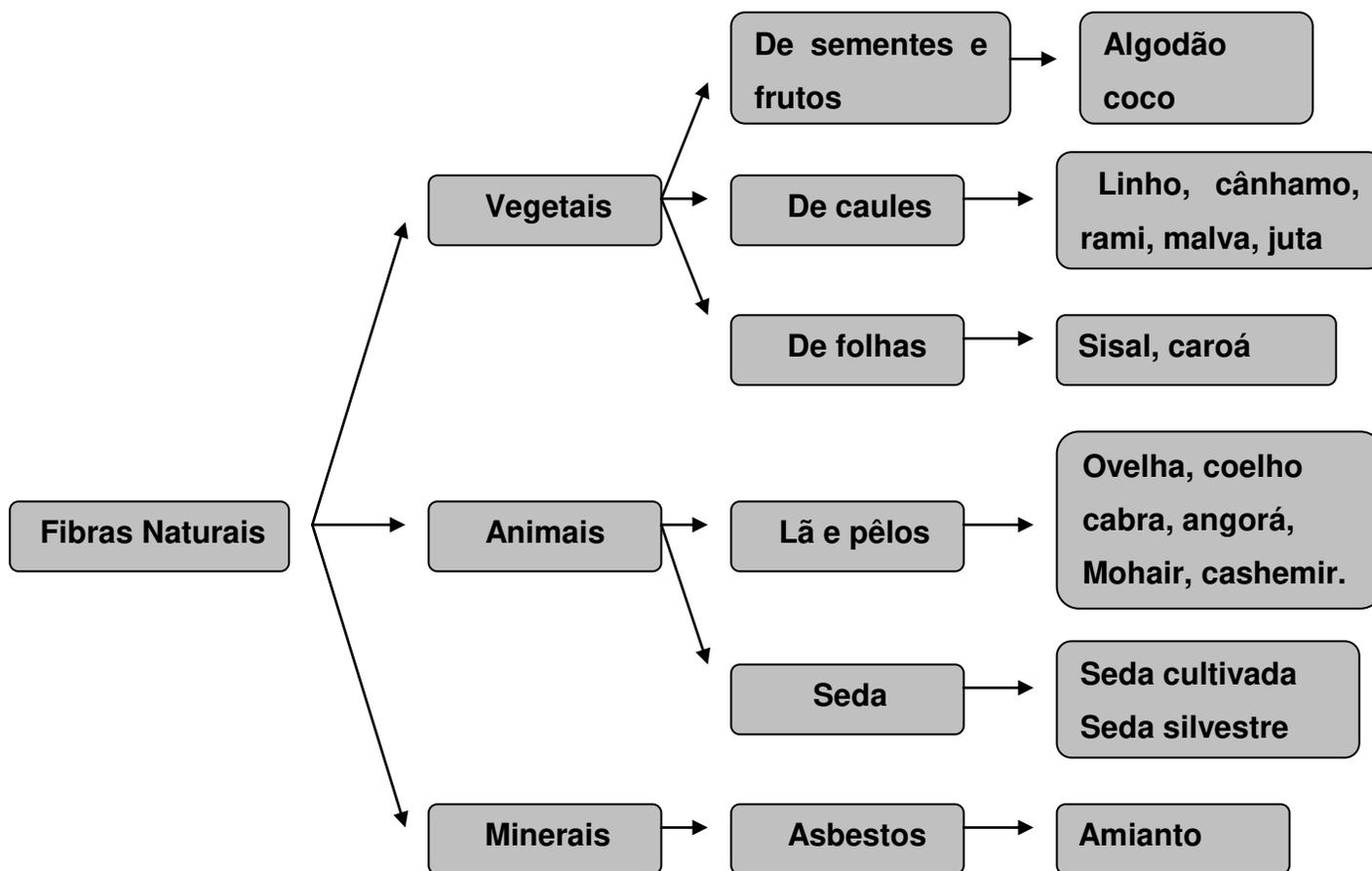
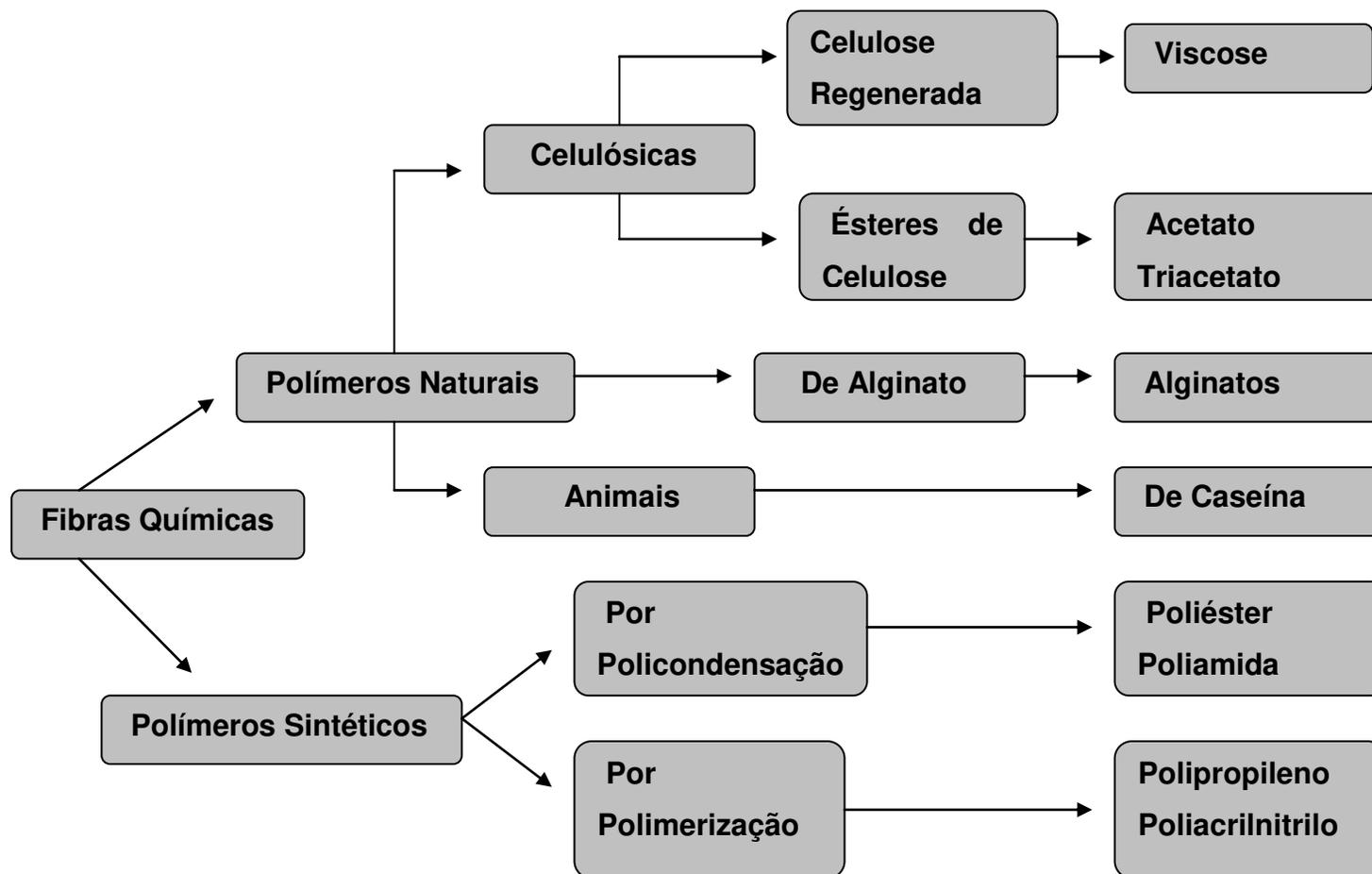


Figura 2.2 - Classificação Geral das Fibras Têxteis



Fonte: Classificação das Fibras Têxteis ABNT

Figura 2.3- Classificação das Fibras Naturais



Fonte: Classificação das Fibras Têxteis ABNT

Figura 2.4- Classificação das Fibras Químicas

2.1.2 Algodão

A fibra de algodão é um pêlo que se desenvolve de uma única célula epidérmica do tegumento externo da semente, sendo um tricoma. É obtido a partir dos frutos de algumas espécies do gênero *Gossypium* da família da Malvacea.

As fibras podem variar em comprimento, desde curtas (4 mm), denominadas línter, até longas (60 mm), segundo as variedades (Maluf e Kolbe, 2003).

Após o florescimento da planta *Gossypium*, células individuais na epiderme das sementes que estão contidos no capulho começam a crescer na direção longitudinal até seu comprimento ter aumentado cerca de mil vezes, levando aproximadamente 20 dias (Manual Cellulosic Fibers, 1977 *apud* Maluf e Kolbe, 2003).

Estas células consistem essencialmente de seiva envolvida por uma membrana ou cutícula contendo pectina, proteína e cera. Esta membrana desenvolve internamente uma fina camada de celulose, para formar a parede primária da fibra. Ao atingir seu comprimento final, inicia-se a formação da parede secundária de celulose, da parte externa para a interna, até atingir a maturidade, diminuindo o teor de pectina e aumentando o teor de cera, resultando em um aumento da resistência longitudinal da fibra (Manual Cellulosic Fibers, 1977 *apud* Maluf e Kolbe, 2003).

A Figura 2.5 representa a estrutura da fibra de algodão.

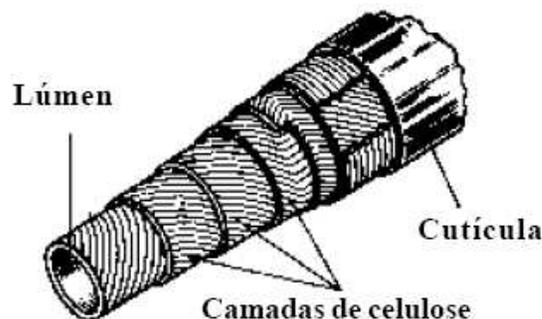


Figura 2.5 – Estrutura da fibra de algodão (500x).

Conforme Medina (1959), em termos de quantidade e valor, o algodão constitui-se na principal fibra têxtil da humanidade. Além das fibras têxteis, o algodoeiro fornece o línter e Hull-fiber, utilizados na fabricação do papel e viscose, o óleo combustível, extraído das sementes e a torta como subprodutos.

2.1.2.1 Composição Química

A fibra de algodão é constituída principalmente da celulose, que representa a maior parte de sua composição química. A cadeia de celulose é composta de moléculas de glicose. Depois da celulose, a cera tem grande importância na fibra de algodão, sendo esta responsável pelo controle de absorção de água pela fibra, atuando ainda como lubrificante entre as fibras durante os processos de estiragem na fiação.

A Tabela 2.2 apresenta a composição da parede primária com a cutícula e a fibra como um todo.

Tabela 2.2- Composição Percentual da Fibra de Algodão

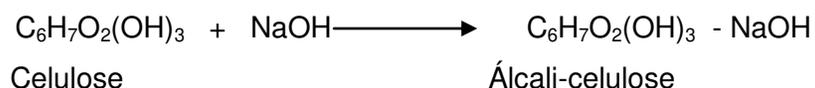
Componentes	Composição (%)	
	Fibra Total	Na parede primária
Celulose	88,0 -96,0	52
Pectinas	0,7 -1,2	12
Cera	0,4 -1,0	7
Proteínas	1,1 -1,9	12
Cinza	0,7 -1,6	3
Outros Compostos Orgânicos	0,5 -1,0	14

Fonte: Manual Dados Técnicos para a Indústria Têxtil

2.1.2.2 Propriedades Químicas do Algodão

O algodão pode ser fervido em soluções alcalinas sem ser prejudicado, sendo, porém, recomendável a eliminação do ar. A fervura em banho alcalino na presença de ar pode enfraquecer a fibra pela formação de oxi-celulose (Twardokus, 2004).

Segundo Salem (2000), quando tratado a frio em solução de NaOH 30^o Bé, o algodão se torna semitransparente, com estrutura arredondada quando visto no microscópico e encolhe muito no sentido longitudinal. A fibra entra em combinação com o álcali formando o composto denominado álcali-celulose:



A álcali-celulose quando entra em contato com a água de lavagem, é decomposta formando celulose hidratada, diferindo da original nas características físicas e químicas.

Segundo a descoberta de John Mercer, essa reação deu origem ao processo de mercerização, na qual o algodão em peças ou fio é tratado, sob tensão e a frio, em uma solução concentrada de NaOH ($\pm 30^{\circ}$ Bé) e, em seguida lavado e neutralizado sempre sob tensão. Adquire com esse tratamento um aspecto brilhante, um aumento na resistência e afinidade com os corantes (Salem, 2000).

Os ácidos inorgânicos diluídos a frio não atacam o algodão, porém, se após a impregnação desses ácidos o substrato for seco, será danificado fortemente. E o ácido sulfúrico concentrado e com ação prolongada, transforma o algodão em compostos solúveis como a dextrina.

2.1.2.3 Propriedades Físicas do Algodão

As propriedades físicas das fibras determinam a sua qualidade ou valor tecnológico. No entanto, o conceito de qualidade do algodão vem sofrendo modificações, devido determinadas tecnologias comumente realizadas.

Antigamente o valor do algodão consistia apenas em função do comprimento das fibras, determinado manualmente e do seu tipo comercial, analisado visualmente. Isso referente à limpeza, aparência, cor e aspectos do beneficiamento.

A pesquisa tem revelado a importância de outras características físicas, utilizando aparelhos adequados. Além das análises mencionadas, hoje leva-se em consideração também o Índice de Micronaire (espessura das fibras), Maturidade na avaliação da matéria-prima, Teor de impurezas, Resistência, Uniformidade, Alongamento, que podem ser aferidos em um aparelho do tipo HVI (High Volume Instrument). Mesmo assim, a classificação visual ainda é bastante empregada.

Além de medir essas várias propriedades das fibras de algodão, deve-se levar em consideração também, alguns aspectos tais como umidade (regain) e densidade.

2.1.2.4 Comportamento da Fibra de Algodão em Relação a Diversos Agentes

Uma melhor análise da fibra de algodão deve levar em consideração, diversos agentes externos que influenciam o seu comportamento durante o processo de industrialização. A Tabela 2.3 apresenta o comportamento do algodão em função destes agentes.

Tabela 2.3- Fibra de Algodão em relação aos Agentes

AGENTE	COMPORTAMENTO
Ao calor	Boa resistência, amarela após 5 horas a 120 ^o C. Decompõe-se a 180 ^o C. Não funde, carboniza.
À luz solar	Boa resistência.
Aos ácidos	Decompõe-se em ácidos concentrados a frio e a quente.
Aos álcalis	Intumescce em soda cáustica acima de 18 ^o Bé (mercerização), com aumento do brilho e resistência.
Aos solventes orgânicos	Resistente.
Ao mofo	Não é resistente.

Fonte: Manual Dados Técnicos para a Indústria Têxtil.

2.2 Corantes

Como definição técnica, corante é um composto químico que pode ser fixado a um material qualquer, por exemplo, as fibras têxteis, de forma mais ou menos permanente e que produz na mente humana a sensação visual de uma dada cor (Aspland, 1980).

2.2.1 Evolução

Segundo Garatini (2000) e Motschi et al. (1994), até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e de substâncias extraídas de animais. Mesmo a indústria de corantes têxteis ser originária da Europa, desde o século XVI, o primeiro corante sintético foi descoberto na Inglaterra. Em 1856, Willian Henry Perkin, químico inglês, sintetizou a Malveina, a partir da síntese da quinina, sendo o primeiro corante sintético já produzido até então. Atualmente mais de 90% dos corantes são sintéticos. Com a intensa inovação tecnológica por volta de 1915, a Alemanha manteve o monopólio sobre a produção de corantes sintéticos até a Segunda Guerra Mundial. Nos dias atuais, a indústria de corantes dos Estados Unidos é a maior fonte exportadora destes produtos, abastecendo o mercado com aproximadamente 2.000 tipos diferentes de corantes sintéticos.

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos complexos que, quando aplicados às fibras têxteis, tem a habilidade de criar certa cor, devido à presença de grupos químicos denominados Cromóforos. Assim, substâncias que possuem cromóforos em diferentes arranjos, produzem a sensação de diferentes tonalidades de cores. Embora os cromóforos forneçam cores às substâncias, a intensidade ou o brilho da cor depende da presença de um ou mais produtos químicos, denominados Auxicromos (Maluf et al, 1996).

Desta forma, as substâncias químicas que podem proporcionar cor a inúmeros substratos têxteis ou não têxteis, são denominados corantes ou pigmentos. O que distingue um corante de um pigmento, é que o primeiro é solúvel no meio de aplicação e o segundo não.

Os corantes penetram nas fibras têxteis podendo reagir ou não com as mesmas, durante o processo de tingimento. Os componentes têxteis que controlam a fixação da molécula cromofórica ao substrato é a base para que ocorra a divisão de corantes têxteis em categorias. Sendo que, para cada tipo de fibras, existe uma classe de corantes correspondente.

Para as fibras celulósicas, algodão e o rayon – viscose, aplicam os corantes do tipo reativo, direto, azóico, à tina e sulfuroso. No caso de fibras sintéticas como poliéster, utilizam-se corantes dispersos e para fibras acrílicas, corantes básicos e no caso do nylon – poliamida, corantes ácidos. Para as fibras menos comuns no mercado, como a seda, se trabalha com corantes reativos e com a lã, ácidos e reativos.

Deve-se levar em conta além da relação fibras-corante, o tipo de processo de tingimento a ser realizado. Estes processos são divididos em contínuos (semi-contínuos) e por esgotamento (descontínuo).

De acordo com Ciba (2001), a utilização de corantes no Brasil se concentra principalmente nos corantes reativos para fibras celulósicas, correspondendo à 57% do mercado.

Ciba (2001), ainda ressalta que nem todas as substâncias orgânicas são coloridas, dessa forma, são necessárias algumas particularidades estruturais da molécula. As cores dos corantes e pigmentos resultam da absorção da radiação eletromagnética na faixa da luz visível pelos compostos. Cada cor está relacionada com seu comprimento de onda já determinado. Somente compostos com várias ligações duplas conjugadas na sua estrutura química são capazes de absorver radiação na faixa do visível. E é pela frequência e maneira de como ocorre a absorção da luz que se define a cor do composto, sendo a cor observada complementar à cor absorvida. E quanto mais estreita for a faixa de absorção, mais brilhante e intensa será a cor observada.

No século passado, as principais matérias-primas para síntese dos corantes foram obtidas a partir da destilação fracionada do alcatrão da hulha, um resíduo indesejável da hulha. As matérias-primas como benzeno, tolueno, xileno, naftaleno, antraceno, atualmente são produzidas na indústria petroquímica e submetidos a reações de sulfonação, nitração, aminação, diazotação, halogenação, oxidação, redução, que são intermediários para a indústria dos corantes e pigmentos (Salem, 2000).

No Quadro 2.1, estão relacionados os principais corantes sintéticos desde a síntese da Malveina.

Quadro 2.1- Principais Corantes Sintéticos

ANO	OCORRÊNCIA
1856	Síntese da Malveína (Perkin)
1858	Reação de Diazotação (Griess)
1859	Síntese da Magenta (Verguin)
1862	Reação de Sulfonação (Nicholson)
1873	1º Corante Sulfuroso (Croissant e Brentoniere)
1876	Síntese da Crisoidina: 1º Corante Azo
1880	1º Corante Azoico (Thomas e Robert Holliday)
1884	1º Corante Direto: Vermelho Congo
1894	Síntese do Índigo
1901	1º Corante Tina
1922	Corantes Indigosois (Tina pré-reduzida)
1924	Corantes Dispersos
1935	Corantes de Ftalocianina
1956	Corantes Reativos: DCT
1960	Corantes Catiônicos Modificados

Fonte: Salem, 2000.

É estimado que um bilhão de quilogramas de corantes sejam anualmente produzidos no mundo, dos quais 70% pertencem à classe dos corantes azo (-N=N-). Contudo cerca de 1 a 2 milhões de quilogramas são descartados no meio ambiente, devido às moléculas de corantes não fixadas às fibras durante o processo de tingimento (Allen, 2003).

2.2.2 Classificação dos Corantes

Segundo Garatini e Zanoni (2000) e Twardokus (2004), os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química, podendo ser subdivididos conforme o grupo químico funcional: nitrofenol, nitrosfenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, piridina e triazina. Também podem ser classificados pelo

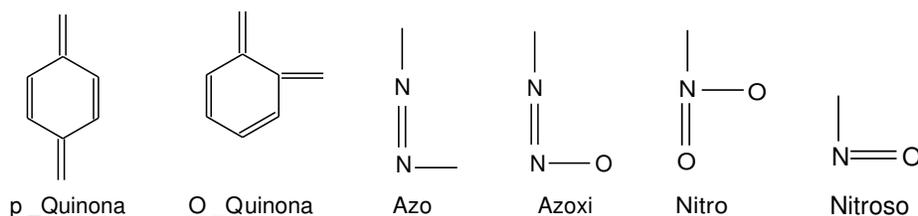
método o qual eles são fixados às fibras. Devem ter como propriedades necessárias: cor intensa, afinidade (substantividade ou reatividade), solubilidade permanente ou temporária ou dispersabilidade, difundibilidade e solidez.

2.2.3 Composição Química

A escolha do corante deve levar em consideração alguns aspectos importantes segundo a sua constituição química, no que diz respeito, ao tamanho da molécula (difusão/solidez), grupos funcionais, planaridade e número de grupos iônicos.

Os grupos funcionais são divididos em grupos que representam os principais grupos dos corantes:

- **Grupos Cromóforos** - responsáveis pela cor.



- **Grupos Auxocromos** - responsáveis pela intensidade da cor e proporcionar qualidade tintorial (afinidade).

Amino: $-NH_2$

Amino substituídos: $-NHR$ ou $-NR_2$

Carboxílicos: $-COOH$

Hidroxílicos: $-OH$

- **Grupos solubilizantes** - proporcionam solubilidade permanente: grupos sulfônicos (corantes ácidos, diretos e reativos) e Aminas quaternárias: corantes catiônicos. Ou solubilidade temporária: grupo enólico (solúvel) ou grupo cetônico (insolúvel).

2.2.4 Classificação dos Corantes por Estrutura

De acordo com sua estrutura, os corantes são classificados segundo o modo de fixação das moléculas nas fibras em: Reativos, Diretos, Azóicos, Ácidos, Dispersivos, Corantes a Cuba, Corantes de Enxofre e Corantes Pré-metalizados (Garatini e Zanoni, 2000 e Robinson, 2001).

2.2.5 Corantes Reativos

Conforme Kurbus, Slokar e Marechal (2002), *apud* Araújo e Yokoyama (2006), os corantes reativos são amplamente utilizados na indústria têxtil devido sua boa estabilidade durante a lavagem e por apresentarem procedimentos simples de tingimento, sendo a principal classe de corantes utilizada para tingir o algodão. Caracterizam-se por apresentarem alta solubilidade em água e a diferenciação das moléculas é feita através do grupo cromóforo e reativo (Armagan, 2004).

Esses corantes contêm o grupo eletrolítico (reativo) capaz de formar ligação covalente com o grupo hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com o grupo amino das poliamidas. Existem vários tipos de corantes reativos, contudo os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos, e os grupos clorotriazinila e sulfatoestilsulfona como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa através da substituição direta do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (Garatini e Zanoni, 2000 e Lee, 2006).

Essa classe de corantes é definida pelo estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e as fibras, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade. Porém, tem a restrição no tratamento com o cloro e agride o meio ambiente.

De acordo com Salem (2000), os primeiros corantes reativos foram lançados no mercado pela ICI, sendo obtido através do Cloro Cianúrico, com os grupos reativos Diclorotriazina e Monoclorotriazina. A partir desta descoberta, ocorreu um grande desenvolvimento científico e tecnológico e foram criados inúmeros grupos químicos reativos que possibilitavam ligações relativamente estáveis com a celulose. A estrutura

Quadro 2.2- Evolução dos Corantes e Fabricantes

ANO	GRUPO REATIVO	FABRICANTE	NOME COEMRCIAL
1956	Dicloro Triazina	ICI	Procion
1957	Monocloro Triazina	Ciba	Cibacron E/P
1957	Vinilsulfônico	Hoescht	Remazol
1960	Tricloro Pirimidina	Sandoz/Geigy	Drimaren Z/X Cibacron E-T
1961	Dicloro Quinoxalina	Bayer	Levafix E
1671/72	Diflúor Cloro Pirimidina	Sandoz/Bayer	Drimaren R/K Levafix E-A
1978	Monoflúor Triazina	CiGy/Bayer	Cibacron F/ Levafix E-N
1980	Heterofuncional Monoclorotriazina/ Vinilsulfônico	Sumitomo	Sumifix supra
1981 ANOS 90	Flúor Cloro Metil Pirinidina Heterofuncional:	Bayer CiGy	Levafix P-N Cibacron C
1997	Flúor Triazina/Vinilsulfônico Heterofuncional	Clariant	Drimaren CL

Fonte: Salem, 2000.

2.2.6 Propriedades dos Corantes Reativos

Segundo Dolby (1980), os corantes reativos são muito versáteis nos seus processos de aplicação, podendo trabalhar desde a temperatura ambiente até os métodos de vaporização semelhantes aos empregados nos processos contínuos dos corantes a tina e ao enxofre. Eles não se tornam insolúveis ou possuem um nível de substantividade tão elevado como os corantes diretos. Dessa forma, podem-se ter corantes com pequenas moléculas com propriedades de difusão rápida. Isso permite que o tingimento tenha boa equalização e processe-se rapidamente, comparado com os corantes

convencionais. Somente os corantes muito reativos podem ser aplicados a frio, usando banho levemente alcalino. A Tabela 2.4 apresenta as propriedades dos corantes reativos.

Tabela 2.4- Propriedades dos Corantes Reativos

CARATER IÔNICO	Aniônico
DEFINIÇÃO	São corantes que preferem reagir quimicamente com as fibras.
CLASSIFICAÇÃO E REATIVIDADE	1) Monoclorotriazinílicos – baixa reatividade; 2) Diclorotriazinílicos – alta reatividade; 3) Tricloropiramidínicos – baixa reatividade; 4) Fluorcloropiramidínicos – alta reatividade; 5) Vinilsulfônicos – baixa reatividade; 6) 2,3 – Dicloroquinoxilina – baixa reatividade.
APLICÁVEIS AS SEGUINTE FIBRAS	<u>Principais:</u> Celulósicas. <u>Secundárias:</u> Protéicas (Lã e Seda); Poliamidas (difícil de equalizar).
SOLUBILIDADE	Facilmente solúveis em água.
PROCESSOS DE APLICAÇÃO	1) <u>Tingimento Por:</u> a) Esgotamento; b) Semicontínuo; c) Contínuo. 2) <u>Estampagem direta com fixação por:</u> a) Vaporização; b) Calor seco; c) Repouso.
AUXILIARES DE TINGIMENTO	a) <u>Eletrólitos:</u> Sulfato ou Cloreto de Sódio; b) <u>Álcalis:</u> Carbonato, Bicarbonato, Silicato, Trifosfato ou Hidróxido de Sódio; Temperatura de Tingimento: 20 a 90°C, conforme o processo e a reatividade dos corantes. Somente os mais reativos podem ser tingidos a frio, com álcali fraco.
SOLIDEZ	<u>À luz:</u> Boa; <u>À lavagem:</u> Boa a ótima; <u>Ao Cloro:</u> Ruim a média; <u>Aos ácidos:</u> Ruim a média; <u>Às bases:</u> Média a boa.
RONGEABILIDADE	Boa.
DESCARGA	<u>Parcial:</u> em banho ácido; <u>Total:</u> banho redutor seguido de banho com Hipoclorito de Sódio.

Fonte: Manual Dados Técnicos para a Indústria Têxtil.

2.2.7 Fixação do Corante

O corante deve ser capaz de difundir-se nas fibras nas condições do tingimento e o corante difundido deve ser mantido dentro das fibras proporcionando, portanto, sua fixação.

2.2.7.1 Fenômenos Químicos na Interação Corante / Fibras

Conforme Garatini e Zanoni (2000), a forma de fixação das moléculas do corante às fibras têxteis geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interações: ligação iônica, de hidrogênio, de Van der Waals e covalente.

2.2.7.1.1 Interações Iônicas

São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes nas fibras e a carga iônica das moléculas do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.

2.2.7.1.2 Interações de Van der Waals

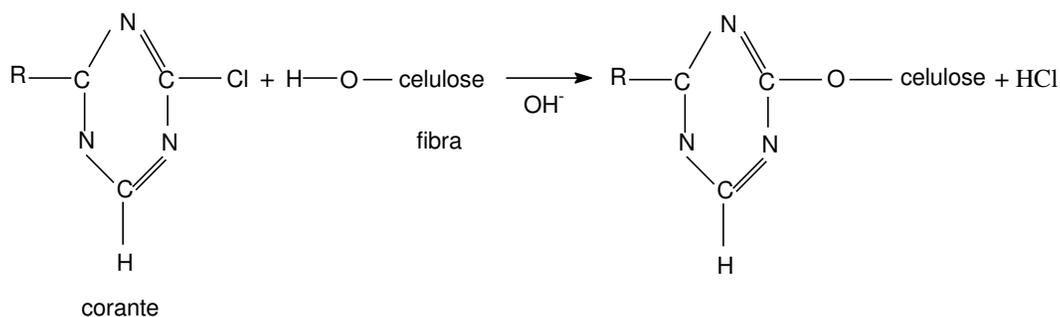
Baseia-se na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e das moléculas das fibras, de tal modo que as moléculas do corante são “presas” firmemente sobre as fibras por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Essa atração é especialmente efetiva quando as moléculas do corante são lineares / longas e / ou achatadas e podem assim se aproximarem o máximo possível das moléculas das fibras. Exemplos característicos desse tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

2.2.7.1.3 Interações de Hidrogênio

Provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes nas fibras. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

2.2.7.1.4 Interações Covalentes

São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduo nucleofílico das fibras. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibras de algodão. A reação abaixo mostra um exemplo desse tipo de interação covalente entre um corante contendo grupo reativo (triazina) e grupo hidroxila presentes na celulose das fibras de algodão.



2.2.7.2 Fenômenos Físicos na Interação Corante / Fibras

- Efeitos de atração elétrica (pólos opostos);
- Estado de agregação do corante no banho: - solução molecular; solução coloidal e dispersão;
- Intumescimento das fibras;
- Adsorção do corante;
- Difusão do corante;
- Solução de sólido em sólido.

2.3 Medição da Cor

As cores das soluções dos banhos provenientes dos tingimentos ou das amostras de tecido podem ser medidas por Absorbância e Colorimetria respectivamente. Assim sendo, teremos a concentração de corante presente no banho e a quantidade de cor no tecido.

2.3.1 A Cor

A cor é uma sensação, um aspecto de aparência. Onde sua percepção pode ser afetada por cores circundantes, ilusões de óptica, cansaço visual. É uma percepção visual que não se pode definir nem medir, por tanto é uma propriedade subjetiva. É um trinômio formado por fonte de luz, objeto e observador.

Naturalmente atribui-se três propriedades à cor, ou dimensões: saturação, matiz e intensidade.

A luz é uma radiação eletromagnética que pode variar, do nível mais energético para o menos energético. Os diferentes tipos de radiações eletromagnéticas são diferenciados por sua frequência ou comprimento de onda. A Figura 2.7 mostra os comprimentos de onda e suas cores representantes na faixa da Luz Visível.

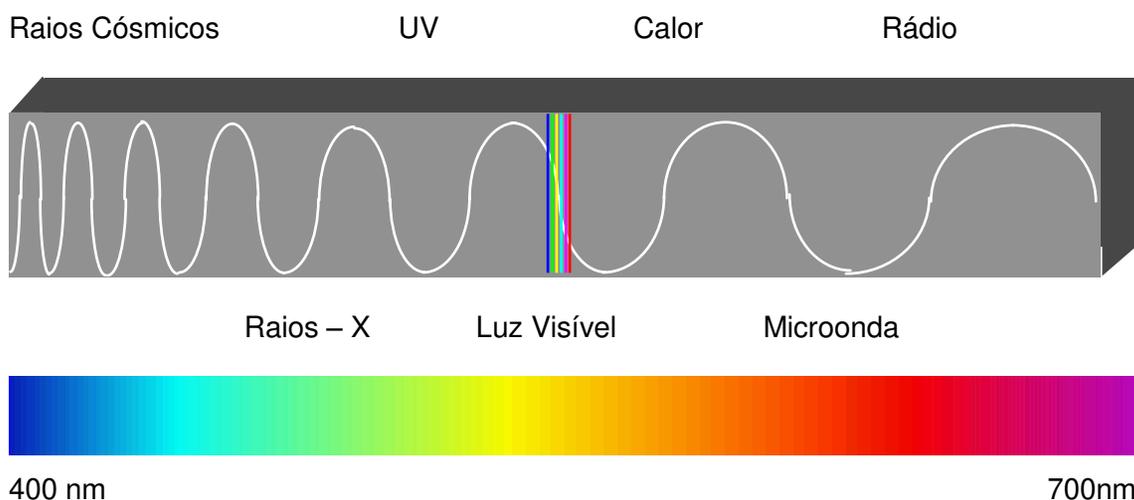


Figura 2.7 – Faixas dos comprimentos de ondas e respectivas cores.

Fonte: CHT,2007.

As fontes de luz podem ser classificadas em:

- Bulbos Incandescentes - os que emitem luz com preferência aos comprimentos de onda da luz vermelha;
- Lâmpadas Fluorescentes - emitem preferencialmente em determinados comprimentos de onda (na faixa do amarelo, laranja e vermelho);
- Luz do Sol - é uma fonte mais uniforme, em todos os comprimentos de onda.

2.3.2 Espectrofotômetro

Instrumento capaz de registrar dados de absorvância ou transmitância em função do comprimento de onda.

A espectrofotometria é baseada na absorção da radiação nos comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho.

Uma vez que, diferente substância tem diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria permite identificar substâncias com base no seu espectro. Permite também quantificá-las, uma vez que, a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância.

A característica mais importante dos espectrofotômetros é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer.

2.3.2.1 Lei de Beer

August Beer estudou a influência da concentração de soluções coloridas sobre a transmissão de luz, concluindo que a intensidade da radiação transmitida decresce exponencialmente quando a concentração do meio aumenta aritmeticamente, desde que a espessura do meio seja mantida constante. Assim, a lei de Beer – Lambert, também conhecida como lei de Beer ou lei de Beer – Lambert – Bouguer é a relação empírica que associa a absorção de luz com as propriedades do material atravessado pela radiação (August Beer, 1852, *apud* Toghinho, 2009).

A equação que ilustra a lei de Beer pode ser representada da seguinte forma:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Eq. 2. 1

Onde:

A = Absorbância;

ϵ = Absorbidividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$);

b = comprimento de onda (nm);

c = concentração do elemento que absorve, na solução (mol L^{-1}).

2.3.3 Colorimetria

Colorimetria é a ciência que estuda a medida das cores, e que desenvolve métodos para a quantificação da cor, ou seja, para o desenvolvimento dos valores numéricos da cor amarelo ou verde.

Para aferição da cor, esta será dividida em três características específicas: o matiz; a saturação e a intensidade.

- O matiz é fisicamente o intervalo de longitude de onda, onde pode se escrever uma determinada cor. Na prática, é a característica que faz com que, se possa reconhecer uma cor como sendo vermelha, outra como sendo azul.
- A saturação de uma cor é o seu grau de pureza. Uma cor é tanto mais saturada quanto menor for o seu conteúdo de branco e cinza. As cores da natureza são sempre mais ou menos saturadas. As cores mais saturadas são aquelas que não são originárias de pigmentos, mas sim de fenômenos interferências.
- A intensidade, ou luminosidade de uma cor é a característica que faz com que, ela apareça mais clara do que outra, independentemente de sua saturação.

Os corantes são combinações aromáticas sintéticas, providas de vários grupos funcionais. Em função de sua origem sintética, a alta estabilidade das moléculas torna se responsável pela permanência das cores no tecido e a complexidade da estrutura química e das propriedades xenobióticas. A maioria dos corantes apresenta baixa degradabilidade (Bhatnagar e Kargi, 2005).

2.3.3.1 Sistema CIE 1976 $L^*a^*b^*$ - CIELAB

O sistema CIE (Comission Internacional d' Eclairage) é baseado em como o observador percebe a cor e pequenas diferenças de cores. A Figura 2.8 ilustra esse sistema como um espaço tridimensional nos eixos: luminosidade, eixo vermelho-verde e eixo amarelo-azul.

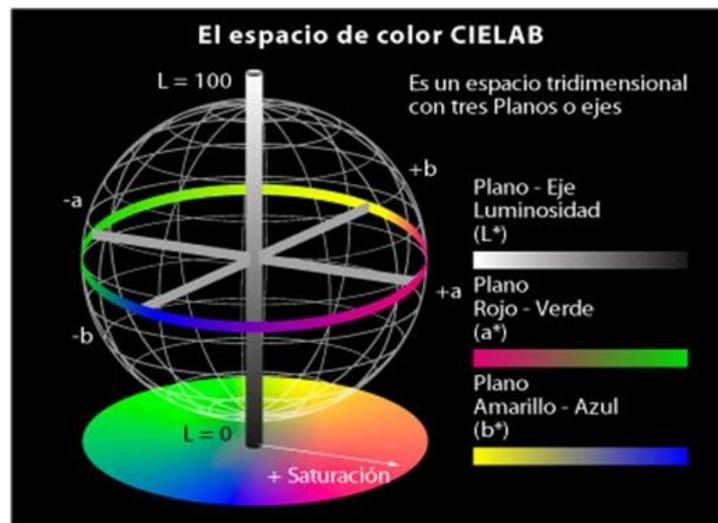


Figura 2.8- Espaço de três planos CIELAB.

Fonte: CHT, 2007.

Descrições do sistema:

L^* = Luminosidade ou Claridade, podendo variar de 0 para preto e 100 para branco;

a^* = Eixo vermelho-verde;

$+a^*$ = vermelho (menos verde);

$-a^*$ = verde (menos vermelho);

b^* = Eixo amarelo - azul;

$+b^*$ = amarelo (menos azul);

$-b^*$ = azul (menos amarelo);

h = ângulo métrico do matiz de uma cor, o ângulo da cor (plano $a^* b^*$) relativo ao eixo $+a^*$;

C^* = a medida de saturação de uma cor.

2.4 Beneficiamento Têxtil

O beneficiamento têxtil visa de um modo geral, melhorar as características físico-químicas do substrato, esteja ela na forma que estiver.

O processo de tingimento é o responsável pelo beneficiamento do tecido e pela aceitação comercial dos produtos têxteis, tendo como objetivo a modificação da coloração original das fibras. Além da padronização e beleza da cor, o corante após ser fixado às fibras, deve ser resistente a condições ambientais, que desencadeiam o desbotamento, como: sol, suor, água, luz, agentes oxidantes, entre outros (Guaratini e Zanoni, 2000; Nigam, 2000; O'neill, 1999 e Robinson, 2002).

A tecnologia do tingimento consiste de etapas escolhidas de acordo com a natureza das fibras têxteis, características estruturais, classificação, disponibilidade do corante, propriedades de fixação, entre outras. Durante esse processo, três etapas são consideradas fundamentais: montagem, fixação e tratamento final.

De acordo com Maluf e Kolbe (2003), o processo de beneficiamento é realizado para adquirir um material, tecido plano ou malha mais apresentáveis e com maior valor agregado. É preciso que se considere o pré-tratamento um estágio tão importante quanto o tingimento, a estampagem e o acabamento, por ser a base para a obtenção de um produto final de boa qualidade. Um pré-tratamento deficiente gera um tingimento / estampagem deficiente, que poderá ser corrigido, mesmo a um custo elevado. Essa observação é especialmente válida para os tecidos de algodão.

As atividades envolvidas na etapa de beneficiamento da produção têxtil são divididas e classificadas em três partes: Beneficiamento Primário ou Pré-tratamento, Beneficiamento Secundário e Beneficiamento Final.

2.4.1 Beneficiamento Primário ou Pré-tratamento

Condiciona o substrato para receber tintura parcial ou total e acabamento final:

- Chamuscagem: retirar a penugem natural da superfície dos fios fiados de algodão ou mistos de algodão/poliéster;
- Desengomagem (tecidos de fibras vegetais ou mistas e fibras manufaturadas): tem por finalidade remover a goma do urdume (rolo de fio que está na posição vertical no tear), essencial ao processo da tecelagem;
- Purga (tecidos planos ou tecidos de malha de algodão): consiste de um tratamento alcalino para onde a hemicelulose e os produtos existentes na parede primária, como pectinas, ceras e proteínas são saponificadas ou degradadas até a sua solubilidade em água, emulsificadas e dispersas. Tem por finalidade, conseguir um tingimento de tons mais escuros;
- Alveijamento (tecidos constituídos de fibras naturais, eventualmente fibras manufaturadas): consiste na continuidade da desengomagem e / ou purga para remoção completa das cascas das sementes, extração de impurezas coloridas do tipo indeterminado, hidrólise, oxidação e remoção da goma residual e melhoria de absorbância do tecido e sua uniformidade;
- Mercerização (algodão, eventualmente linho): trabalha-se com uma solução de Hidróxido de Sódio, sob tensão, ocorrendo uma variação das estruturas interna das fibras, onde as estruturas cristalinas das mesmas se modificam devido ao intumescimento e encolhimento no comprimento, proporcionando uma melhor afinidade do corante as fibras em até 25% e uma melhor acessibilidade aos produtos químicos do acabamento. Resulta, portanto, em um substrato com maior brilho, maciez e hidrofildade.

2.4.2 Beneficiamento Secundário

Coloração parcial (estampagem) ou total (tingimento):

- Estampagem: é a decoração de tecidos com pigmentos insolúveis em água ou corantes, aplicados na superfície das fibras, formando figuras

localizadas que se repetem como uma imagem seja esta formada por meio de uma Padronagem ou Estamparia Digital.

- Tingimento: é uma modificação físico-química do substrato de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor. Os produtos que provocam essas modificações são denominados materiais corantes.

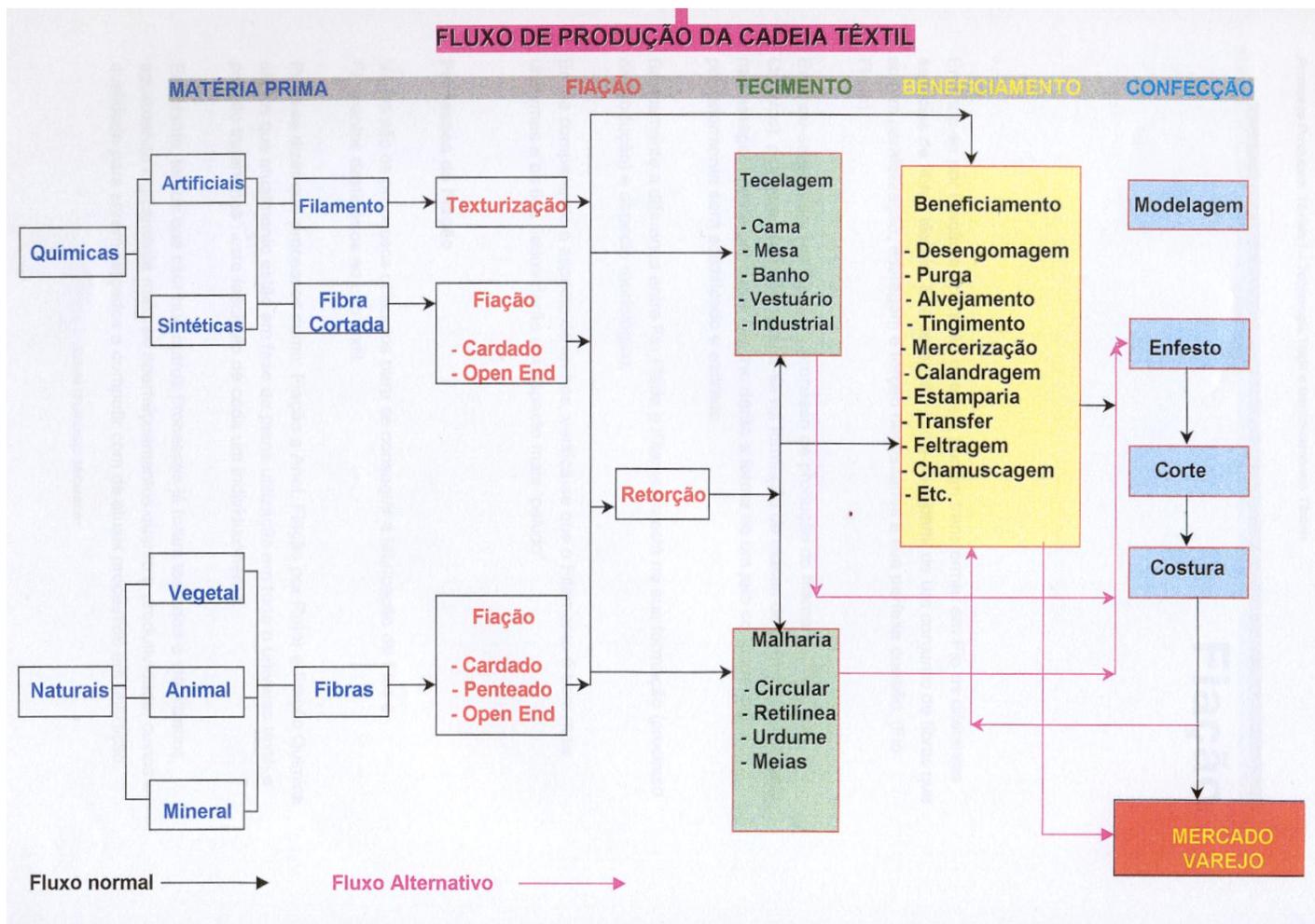
2.4.3 Beneficiamento Final

Visa melhorar as características do substrato tais como: brilho, toque, aspecto físico:

- Flanelagem: proporciona ao tecido uma camada de pontas de fibras, obtendo-se uma superfície que lembra o veludo;
- Navalhagem: eliminação da penugem através de tosquia;
- Calandragem / Gofragem: imitação de couro;
- Aplicação de produtos: amaciantes, hidrófobos, hidrófilos, repelentes a sujeira (*soil release*), repelentes a óleo, impermeabilizantes, antiestáticos, retardantes de chama, antirrugas (*easy care, wash and wear*) e pré-colhimento.

2.4.4 Fluxograma Geral dos Processos Têxteis

Abaixo, segue o Fluxograma 2.1 que descreve todas as etapas desde a matéria – prima até o produto acabado seja este, uma malha ou tecido, para melhor visualização seqüencial dos processos.



Fonte: SENAI - SP, 2004.

Fluxograma 2.1- Etapas dos processos.

2.5 Tingimento

Segundo Maluf et al. (1996) e Araújo (1982), as propriedades principais levadas em consideração no processo de tingimento estão relacionadas aos fatores de solidez à lavagem, à luz e à fricção. Para um determinado tecido ter boa solidez, este depende de três fatores: do tipo de corante escolhido de acordo com as fibras e para que o produto será destinado, do processo de tingimento adequado e do processo de lavagem.

Durante o tingimento, as moléculas do corante devem de alguma forma se difundir na fase externa, geralmente aquosa, para dentro das fibras. Como as regiões cristalinas são de difícil penetração, mesmo para a água, é importante a relação “regiões cristalinas / regiões amorfas” no tingimento das fibras. Quanto mais perfeito for o alinhamento das cadeias do polímero ao longo do eixo das fibras, tanto mais elas serão orientadas, e conseqüentemente, mais difícil será a penetração do corante, principalmente se as moléculas forem grandes (Clarke et al, 1977).

O caráter iônico das fibras influencia fortemente no seu tingimento. Se as cadeias do polímero das fibras tiverem, ou serem induzidas a ter, cargas iônicas, por meio da seleção adequada das condições do banho de tingimento, elas serão potencialmente capazes de interagir com as cargas opostas de íons coloridos (Aspland et al, 1980).

Adicionalmente, os parâmetros do processo de tingimento, particularmente pH, força iônica e temperatura, influenciam a interação corante / fibras.

De acordo com Burdett *apud* Salem (2000), o grau de intumescimento das fibras têxteis imersas em água relaciona-se com a composição química das fibras e é um parâmetro importante em termos de comportamento tintorial. Na verdade, o grau de intumescimento na água é a absorção de vapor de água (regain) estão diretamente ligados com a capacidade tintorial das fibras.

A facilidade de penetração de corantes nas fibras depende da interação fibras / água. As fibras hidrofílicas contêm grupos polares, que ionizam em água, e tem uma proporção relativamente alta de regiões amorfas, o que aumenta a sua acessibilidade aos corantes.

Portanto, segundo Mac Gregor e Peters *apud* Salem (2000), o tipo de grupo funcional existente nas fibras e o grau de inchamento obtido em uma solução aquosa, permitem uma classificação de sistemas de tingimento em não iônico e iônico. A falta de capacidade de algumas fibras incharem em água em porcentagens significativas vem da ausência total ou da presença de relativamente poucos grupos polares.

2.5.1 Fatores de Aparência no Tingimento

Inicialmente é a aparência visual de uma amostra tinta que é usada para avaliar o processo de tingimento. Infelizmente, a relação entre a aparência visual das amostras tintas e o teor real de corante é muito complexa. Ou seja, entre duas amostras tintas nas mesmas condições, pode acontecer de haver diferença de tonalidade, isso devido a alguns fatores que podem estar presentes nas fibras em si, que constituem a amostra, seja ela um tecido plano ou malha (Gregor, 1980):

- Fibra de menor título por filamento;
- Fibra com seção transversal mais irregular;
- Fios menos volumosos;
- Construção mais fechada.

2.5.2 Processos de Tingimento

Quase todos os processos podem ser divididos em duas partes principais: a aplicação da solução do corante seguida pela sua fixação. A lavagem do excesso de corante e a secagem do tecido podem ser combinadas ao processo ou efetuados separadamente.

O tingimento se faz normalmente em banho aquoso em um dos sistemas básicos: Esgotamento (Descontínuo) e Contínuos (Semi-contínuos).

2.5.2.1 Por Esgotamento

No tingimento por Esgotamento o corante se desloca do banho para as fibras.

Diferente do processo Contínuo, o banho de tingimento no processo por Esgotamento é sempre várias vezes mais volumoso em relação ao peso do substrato.

Para os corantes reativos, o processo de tingimento é efetivo sob condições de pH neutro ou relativamente baixo, com adição de sal, para o esgotamento do corante. Nessas condições, o corante não reage, ou reage lentamente com as fibras, tendo lugar a

equalização. Isso é alcançado utilizando um álcali que permita que a reação se de lentamente e só depois o pH é elevado ao seu valor final, de modo que a fixação de equilíbrio tenha lugar. Após o tingimento, o tecido deve ser lavado para remover o corante não fixado nas fibras, por ter baixa substantividade (Dobly, 1980).

Segundo Salem (2000), vários fatores influenciam para que haja uma boa equalização do tingimento por Esgotamento:

- Contatos entre banho e substrato: O maior ou menor número de contatos entre o banho e o substrato depende exclusivamente dos parâmetros relativos à máquina;
- Velocidade de Montagem: A Velocidade de Montagem de um corante no substrato depende das propriedades de cada corante em função de sua estrutura química. Contudo existem fatores que podem acelerar ou retardar esta velocidade:
 - Temperatura / tempo: Com a influência da temperatura o corante se desloca do banho para as fibras (fase de montagem). Esse deslocamento deve ser feito dentro de um tempo pré-calculado, em função dos contatos / minutos. O tempo de fixação também é importante, pois tempo reduzido pode ser insuficiente para a difusão completa do corante nas fibras, ocasionando além de baixo rendimento, problemas de solidez;
 - Ácidos / álcalis (pH): Conforme a classe de corantes e as fibras, a velocidade e o rendimento da montagem podem ser influenciados pelos ácidos ou álcalis;
 - Eletrólitos (sais): Utilizados em tingimentos com algodão ou outras fibras celulósicas para aumentar a substantividade e, com isso, o rendimento tintorial do corante;
 - Aceleradores / retardantes: Esses auxiliares são aplicados ao tingimento para um melhor controle da velocidade de montagem;
 - Relação de banho: A relação de banho (massa de corante / massa de água) é muito importante no tingimento de fibras celulósicas com corantes diretos ou reativos. Quanto maior a concentração de

corante no banho, maior é a substantividade. Assim, quanto mais diluído for o banho, tanto menor é a afinidade do corante com as fibras. Dessa forma, para tingimentos com corantes diretos ou reativos, deve se trabalhar com a menor relação de banho possível.

- Migração do Corante (fase de equilíbrio): Propriedade do corante de permanecer, durante a fase de equilíbrio, em constante movimentação, montando nas fibras e retornando ao banho sucessivamente. A migração é específica para cada corante, como também depende de influências externas, como temperatura, tempo, pH e agentes auxiliares. Nem sempre é desejável ter uma alta migração de um corante, pois tingimentos com boa migração tem sempre pior solidez a tratamentos úmidos. Além disso, boa migração durante o processo de tingimento se traduz a uma má reprodutibilidade.

2.5.2.1.1 Processo tradicional por Esgotamento

Considerado obsoleto, devido sua aplicação ser muito trabalhosa, onde as múltiplas adições de produtos tornam difícil o seu uso em equipamentos modernos e de banhos curtos. O eletrólito empregado é o Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio e as quantidades variam conforme a intensidade da cor, sendo essas adições parceladas. O álcali mais usado é o Carbonato de Sódio. O Gráfico 2.1 ilustra o processo por esgotamento.

2.5.2.1.2 Processo por Esgotamento - migração

Mais adequado em equipamentos modernos, onde os banhos são curtos (*Jets, Over Flows, Jigger-flows*). Neste caso a adição do eletrólito pode ser no início, é facilitada, sendo que os corantes migram bem antes da adição do álcali. O processo pode ser visualizado no Gráfico 2.2.

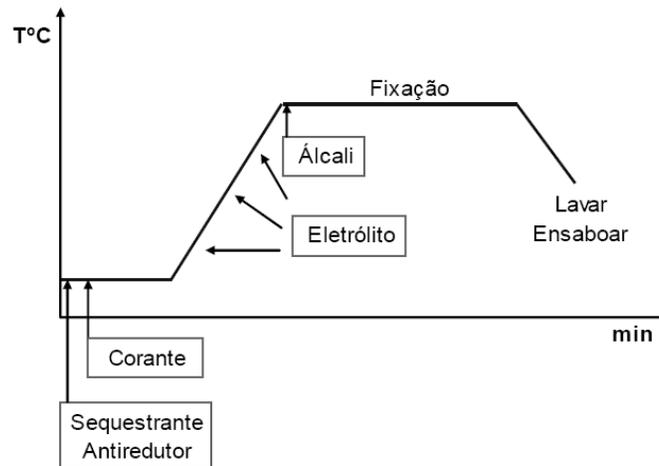


Gráfico 2.1- Processo Tradicional de Tingimento por Esgotamento com Corantes Reativos a Quente.

Fonte: Salem, 2000.

Os triângulos do Gráfico 2.2 abaixo representam a dosagem parcelada.

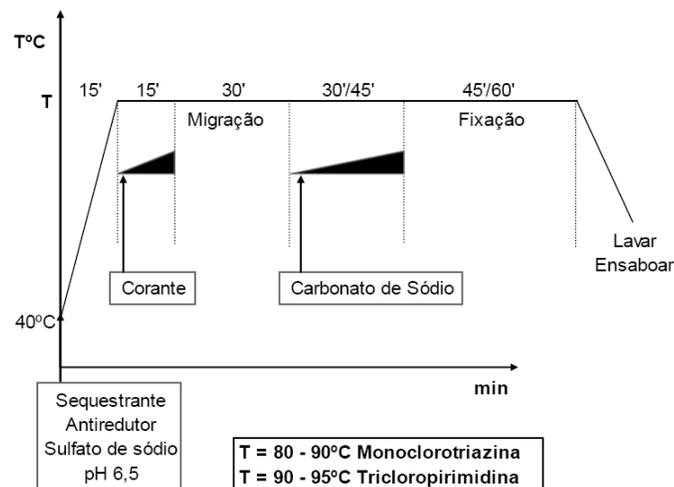


Gráfico 2.2- Processo de Tingimento por Esgotamento com Corantes Reativos a Quente por Migração.

Fonte: Salem, 2000.

2.5.2.1.3 Processo "All In"

O gráfico 2.3 ilustra o processo "All In".

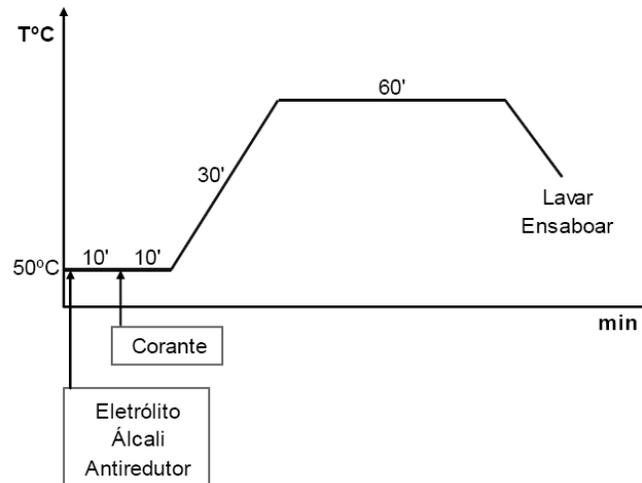


Gráfico 2.3- Processo "All In".

Fonte: Salem, 2000.

Esse processo é empregado em aparelhos de banho muito curto, onde a migração é limitada e a adição de produtos químicos e corantes é difícil. Deve se levar em consideração a reatividade do sistema. Inadequado para sistemas muito reativos, pois o esgotamento e a fixação acontecem simultaneamente, com insuficiente oportunidade de ocorrer à migração antes da ligação corante / fibras.

2.5.2.2 Processos Contínuos

A aplicação do corante é geralmente efetuada em *Foulard* com regulagem de *Pick-up* (regulagem de espremedura), ou por borrifação (spray) ou aplicação de espuma. A fixação do corante pode ser efetuada em vapor, por ar quente ou tratamento químico, por exemplo, oxidação.

A aplicação uniforme da solução do corante para o tecido é a parte mais crítica de um processo de tingimento contínuo e o desempenho satisfatório do *Foulard* com espremedor é crucial para o sucesso.

A operação de impregnação consiste de duas partes: primeiro a imersão do tecido no banho de tingimento para sua completa impregnação e, segundo, sua passagem entre os rolos espremedores para a eliminação do ar, forçar a penetração do banho no tecido (corante) e eliminar o excesso de líquido. Quando se trabalha com velocidades de 50 m/min., é suficiente uma única imersão e espremedura, nas velocidades mais elevadas ou em tecidos mais pesados, é preferível o processo de dupla imersão e espremedura.

2.5.2.2.1 *Pad-Steam* (calor úmido – vapor)

Processo contínuo para tecidos planos e de malhas de fibras celulósicas tingidos com corantes reativos e a tina. O tecido passa por um vapor logo após a impregnação, seguido de lavagem e oxidação do corante (Duckworth, 1983; Maluf. et al, 1996).

2.5.2.2.2 *Pad-Batch* (repouso a frio) - (Semi-contínuo)

Processo utilizado em tecidos de algodão tingidos com corantes reativos. O banho de tingimento contém álcali. O tecido é impregnado, aquecido e enrolado em grandes rolos. Esses são envolvidos por folhas de plástico para evitar a evaporação da água e conseqüentemente migração no tecido. Para evitar que ocorra a sedimentação da solução do banho na parte inferior do rolo, este é mantido girando lentamente. No caso do uso de corantes muito reativos, os rolos devem ficar de 2 a 24 horas em “repouso”. E para os corantes menos reativos, o repouso varia de 6 a 24 horas. Após essa etapa o tecido é lavado, enxaguado e secado.

2.5.2.2.3 *Pad-Roll* (repouso a quente) - (Semi-contínuo)

O processo consiste na impregnação do tecido em *Foulard*, seguido de aquecimento por radiação infravermelha e vapor saturado por alguns segundos e, em seguida, enrolados em grandes rolos mantidos por diversas horas em câmaras de armazenamento com atmosfera de vapor saturado, para a fixação do corante. Os rolos são mantidos em rotação lenta para evitar a sedimentação da solução de tingimento.

O objetivo é enrolar o tecido impregnado corretamente com pouca tensão, mantê-lo a temperatura constante, próxima de 100° C, sem a secagem do tecido ou condensação excessiva de umidade. Devido às dificuldades de se manter essas condições, este processo é pouco usado no tingimento, mas é usado com sucesso na desengomagem e alvejamento de tecidos de algodão e mistos de poliéster e algodão (Duckworth, 1983 e Maluf. et al, 1996).

2.5.3 Tipos de Tingimento: a Quente e a Frio

O tingimento têxtil pode ser realizado em banhos frios - mornos (de 30 - 60°C) ou quentes (de 80 - 98°C). No tingimento a frio, se tem uma reação mais efetiva com a celulose comparando-o com o quente.

Os corantes reativos são aplicados adicionando-se NaOH ou Na₂CO₃, para alcalinizar o banho e proporcionar a penetração e fixação do corante nas fibras. São aplicados em processos por esgotamento.

Inversamente proporcional, quanto maior for a reatividade do corante / fibras, menor será a temperatura de fixação da cor. Depois de adicionado o álcali para obter melhor equalização, o tingimento finaliza-se em 30 a 60 minutos. Contudo, não é todo o corante presente na receita que se fixa nas fibras celulósicas, resultando então, uma pequena parcela que reage com a água.

No termino do processo, cerca de 70 – 80% do corante foi fixado às fibras e o restante é considerado como sendo o hidrolisado que está substantivamente montado e difundido nas fibras (Salem, 2000).

Para obter um tingimento com boa solidez, deve-se eliminar por completo o hidrolisado através de enxágue e ensaboamento com auxílio de um detergente.

Portanto, normalmente são denominados corantes a frio, os de maior reatividade e os corantes a quente, os de menor reatividade.

2.5.3.1 Especificações do Tingimento a Quente com Corantes Reativos

Nos tingimentos com corantes reativos a quente, empregam-se sequestrantes, por serem os corantes sensíveis à dureza da água ou devido aos eletrólitos.

Durante esse tipo de tingimento é usado também um anti-redutor que protege o corante contra eventual redução, pois águas industriais frequentemente contêm substâncias orgânicas redutoras.

2.5.3.2 Especificações do Tingimento a Frio com Corantes Reativos

Segundo Salem (2000), esse tipo de tingimento com corantes reativos é utilizado quando:

- As cores são muito brilhantes;
- Há demanda de menor energia;
- A tinturaria também trabalha com processos contínuos ou semi-contínuos, onde os corantes a frio são mais adequados.

Os processos aplicados variam para cada grupo reativo. Tanto para os tingimentos com corantes a quente e a frio, utilizam-se os processos por esgotamento tradicionais ou por migração e “*All In*”, variando as condições de adições de produtos, tempo e temperatura, conforme já citado no item 2.5.2.

Contudo, a reatividade de um corante é função do seu grupo reativo. A escolha de um corante depende de parâmetros como o substrato, o maquinário, o sistema de automação e o tipo de processo, contínuo (semi-contínuo) ou por esgotamento.

O Gráfico 2.4 mostra os principais grupos reativos dos corantes, a quente e a frio.

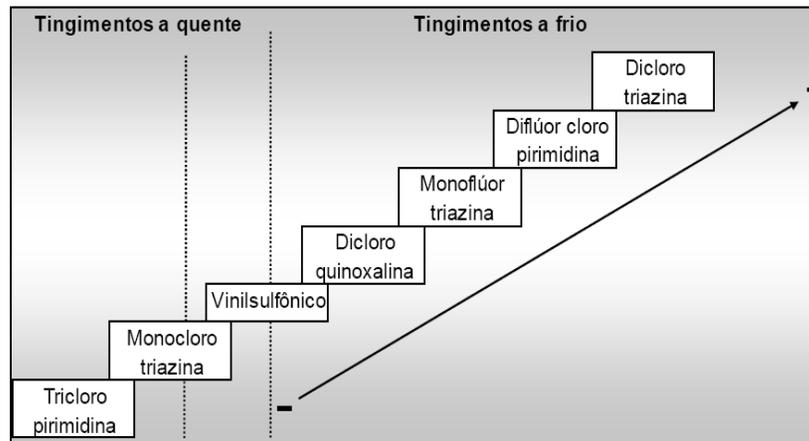


Gráfico 2.4- Escala de Reatividade.

Fonte: Salem, 2000.

2.5.4 Tingimento Reativo

Atualmente o tingimento reativo é uma especialidade, cuja chave é o conhecimento técnico e compreensão dos processos (M. Furrer *apud* CLARIANT, 2005).

Os aspectos mais importantes para um melhor tingimento reativo são:

2.5.4.1 Substantividade

Compreende-se pela quantidade de corante nas fibras, em pH neutro, antes da adição do álcali. A substantividade deve ser interpretada em função da temperatura, ou seja, baixa temperatura – alta substantividade, alta temperatura – baixa substantividade (inversamente proporcionais).

A substantividade revela qual é a quantidade de corante presente no material têxtil antes da adição do álcali. Isto significa que se tiver uma grande quantidade de corante no substrato têxtil antes da adição do álcali, não haverá problemas durante a fixação ou na dosagem do álcali. Entretanto, deve-se cuidar com a dosagem gradual do corante e conhecer a migração do mesmo.

2.5.4.2 Migração

Migração é o movimento (equalização) do corante, em pH neutro, ou seja, antes da adição do álcali. Temperaturas mais altas significam uma migração mais acentuada. Levando-se em consideração a quantidade de corante, quanto mais corante significa uma maior migração.

Para um melhor tingimento, deve-se sempre levar em consideração a migração e a substantividade.

2.5.4.3 Esgotamento do corante

Entende-se como a quantidade total de corante, fixado ou não, no substrato têxtil após o ciclo de tingimento, ou seja, todo o corante ligado às fibras e a parte não fixada que precisa ser removida por lavagem posterior. O conhecimento deste dado é importante, pois mostra a quantidade de corante que pode ser fixada no máximo no material têxtil, porém nunca mais alto do que o valor de esgotamento.

2.5.4.4 Fixação e Lavagem posterior

Sob fixação entende-se a quantidade de corante fixado, remanescido no substrato têxtil após o enxaguamento e ensaboamento. É óbvio que quanto mais eficaz a fixação, mais fácil será a lavagem posterior, reduzindo o volume de água, como também o tempo de enxágue e ensaboamento.

Lavagem posterior = valor de esgotamento – fixação, ou seja, a quantidade de corante hidrolisado que precisa ser removido. Contudo, para corantes de alta fixação, tem-se uma fácil lavagem posterior, gerando menor resíduo.

2.5.4.5 Reatividade

Demonstra a velocidade de fixação do corante nas fibras, sendo o ponto mais importante quanto à combinabilidade e ao comportamento reativo. A reatividade define a quantidade (concentração) do álcali e o tipo (carbonato de sódio, bicarbonato de sódio ou combinações com NaOH).

A reatividade é uma função do álcali, ou seja, quanto maior a adição do álcali, a fixação se processa de maneira mais rápida.

2.5.4.6 Difusão

É o fenômeno que representa a migração do corante para o interior do substrato têxtil (M. Furrer apud CLARIANT, 2005).

2.6 Princípios teóricos do Tingimento com Corantes Reativos

Segundo Salem (2000), os corantes reativos reagem com grupos hidroxílicos da celulose e para que ocorra esta reação, há a necessidade da ionização desta última:



A ionização da celulose aumenta com o aumento da alcalinidade do banho.

Existem duas razões para adição de álcali no processo de tingimento; as quais são: ionização da celulose e a neutralização do ácido formado durante a reação.

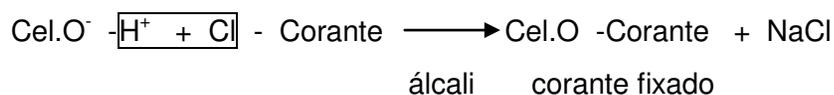
2.6.1 A Reação

Em meio alcalino ocorrem duas reações, uma desejável com as fibras e outra indesejável, porém inevitável, com a água. Elas distinguem-se em Reação por Substituição e Reação por Adição.

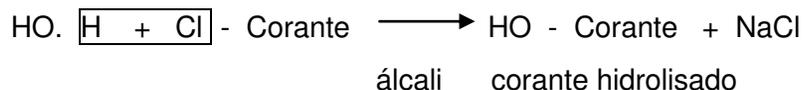
2.6.1.1 Reação por Substituição

Quando o grupo reativo é portador de um ou mais átomos de cloro ou de flúor. Exemplos: Corantes de Monoclorotriazina, Diclorotriazina, Tricloropiridina, Diflúor, Monocloropiridina entre outros.

- Reação por Substituição com as fibras:

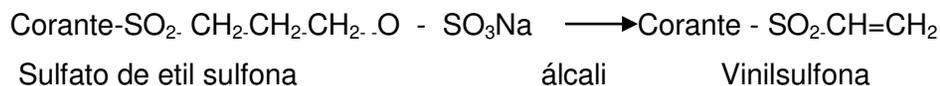


- Reação por Substituição com a água:

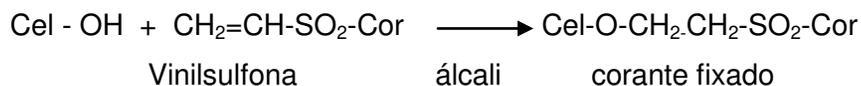


2.6.1.2 Reação por Adição

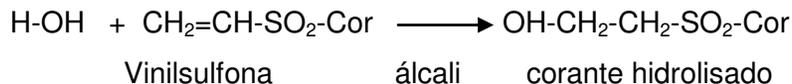
Quando se trata de um corante Vinilsulfônico.



- Reação por Adição com as fibras:



- Reação por Adição com a água:



Durante os processos de tingimento com corantes reativos deve se estabelecer condições que maximizam o rendimento da reação com as fibras e, conseqüentemente, minimizam a reação com a água.

O corante que reagiu com a água, como mostrado nas reações acima, resulta no corante hidrolisado. Este deve ser removido por posterior lavagem e ensaboamento.

Tanto a concentração do álcali (pH) e a temperatura de tingimento devem ser levadas em consideração para poder estimar a velocidade das reações. Com a variação desses parâmetros, alteram-se a velocidade da reação e conseqüentemente os rendimentos, ou seja, o grau de fixação do corante. Para cada gama de corantes reativos deve se estabelecer condições ideais de pH e temperatura, para atingir um melhor e maior grau de fixação.

2.6.2 Fenômenos Físico-químicos – Fase de Tingimento

O processo de tingimento com corantes reativos divide-se em duas fases: a adição do eletrólito e a adição do álcali.

2.6.2.1 Adição do Eletrólito

Com a adição do eletrólito no tingimento (Cloreto de Sódio), o corante monta nas fibras que constituem o tecido, ocorrendo os fenômenos de adsorção e difusão.

O gráfico 2.5 apresenta o segmento da curva superior até S, que representa a substantividade na fase de sal, ou seja, a montagem do corante devido ao sal. Após essa fase, antes da adição do álcali, ocorrerá o fenômeno de difusão. Sendo que este depende essencialmente da temperatura de tingimento e da estrutura molecular do corante.

A fase de substantividade (degrau ou pico) pode ser representada em um gráfico paralelo o qual, este mostra que a mesma está relacionada com o rendimento tintorial por intermédio da temperatura, conforme explicado no item 2.5.4.1.

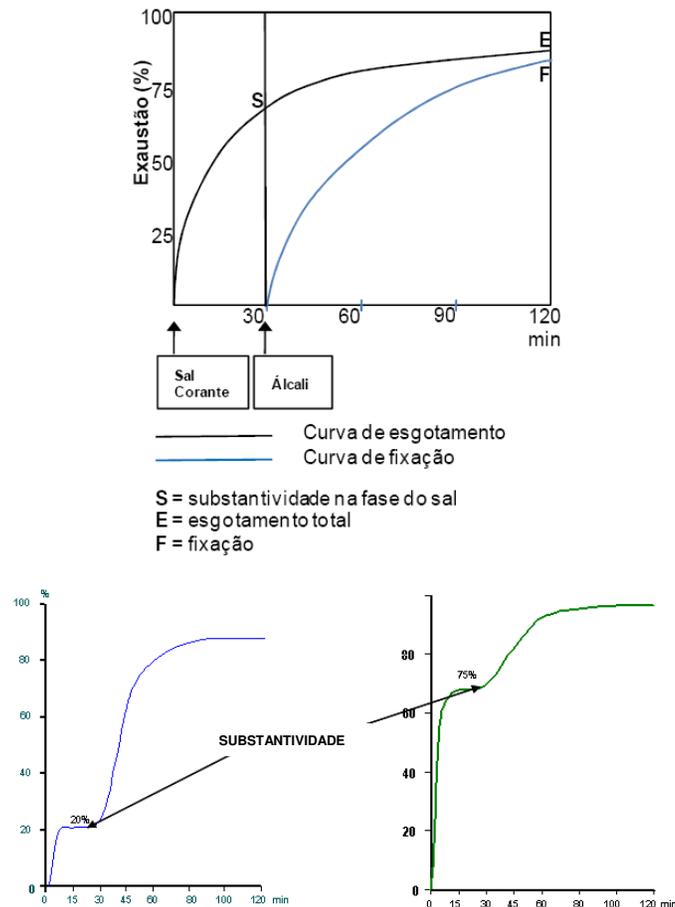


Gráfico 2.5- Curvas de Esgotamento e Fixação.

Fonte: Salem, 2000.

CLARIANT, 2005.

2.6.2.2 Adição do Álcali

Nesta fase seguinte, ocorre o fenômeno de esgotamento adicional, onde o álcali (Carbonato de Sódio) atua também como um eletrólito, provocando um esgotamento final do corante. Este esgotamento adicional varia em função do corante.

Na curva de montagem do Gráfico 2.5, o segmento S até E corresponde ao esgotamento adicional e a curva completa refere-se ao equilíbrio do tingimento.

Durante o fenômeno de fixação é onde ocorre a reação corante / fibras. A curva inferior do gráfico mostra esse fenômeno.

As formas das curvas variam conforme a gama ou os corantes individualmente.

2.7 Cinética e Termodinâmica no Processo de Tingimento

É de grande importância o conhecimento do mecanismo de tingimento para uma compreensão melhor da reação corante / fibras, contribuindo também para o desenvolvimento de novos corantes.

O processo de tingimento pode ser analisado por dois importantes aspectos, a Cinética e a Termodinâmica.

A Cinética determina a velocidade de deslocamento do corante para a superfície das fibras, a velocidade de difusão e de adsorção dentro delas, assim como, as influências da concentração de corante e eletrólitos, pH, temperatura e relação de banho sobre estas velocidades; já a Termodinâmica, analisa os fatores que favorecem a fixação do corante nas fibras, sendo denominados de “afinidade” (Salem, 2000).

O Gráfico 2.6 mostra a Cinética e a Termodinâmica no processo de tingimento.

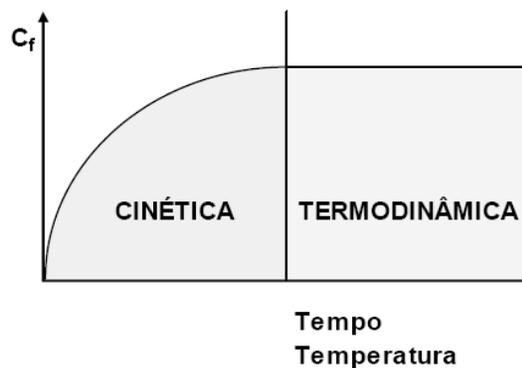


Gráfico 2.6- A Cinética e Termodinâmica no Processo de Tingimento.

Fonte: Salem, 2000.

2.7.1 Fase Cinética

A etapa de difusão ocorre através da “Lei de Fick”, que determina a velocidade de transporte de massa, que se dá pela migração de um componente de uma mistura, passar de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração. Assim sendo:

$$\frac{ds}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dC}{dx} \quad \text{Eq. 2. 2}$$

onde:

$$\frac{ds}{dt} = \text{Velocidade de Difusão (fluxo);}$$

$$\frac{dC}{dx} = \text{Gradiente de Concentração (força motriz para a difusão);}$$

D = Coeficiente de Difusão ou Difusividade;

A = Área (concentração molar).

2.7.1.1 Velocidade do Tingimento

De acordo com Costa M. R. *apud* Salem (2000), durante o tingimento, admi-se uma força motriz ou afinidade, responsável para a ocorrência do fenômeno e um parâmetro de velocidade ou o grau de resistência à difusão do corante no interior das fibras.

Dessa forma, a velocidade de tingimento é expressa pela seguinte fórmula:

$$Vt = \frac{Ft}{R} \quad \text{Eq. 2. 3}$$

onde:

Vt = Velocidade do Tingimento;

Ft = Força motriz de tingimento (Parâmetro de Afinidade, ligado à Termodinâmica);

R = Resistência à penetração das moléculas de corante, sendo

$\frac{1}{R}$ = Parâmetro de Velocidade, ligado à Cinética.

O Gráfico 2.7 segundo Smith (1987) *apud* Salem (2000), mostra a Curva de Esgotamento que relaciona o tempo de tingimento em função da porcentagem total de corante que é transferida para as fibras, ao alcançar o equilíbrio, tanto quanto para alcançar o meio esgotamento.

Muitos fatores críticos são importantes para uma boa equalização e reprodutibilidade. A forma destas curvas dependerá das condições de tingimento, variações da temperatura, pH e eletrólitos.

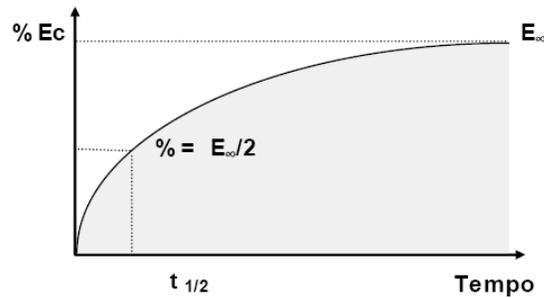


Gráfico 2.7- Curva de Esgotamento de um Tingimento.

Fonte: Salem, 2000.

onde:

E_{∞} = Esgotamento alcançado no equilíbrio;

$E_{\infty}/2$ = Meio Esgotamento;

$t_{1/2}$ = Tempo de meia tintura.

2.7.2 Termodinâmica do Tingimento

A permanência do corante nas fibras é afetada por vários fatores:

- Vibração da estrutura molecular das fibras, a cada momento, tomando novas configurações;
- Durante o tingimento, constante bombardeio do corante pelas moléculas da água, dificultando sua fixação nas fibras.

Todos esses fatores influenciam no esgotamento e justificam porque o rendimento não é total, nem a solidez aos tratamentos úmidos absoluta, conforme Costa M. R. *apud* Salem (2000).

Após a fase cinética, o tingimento entra em equilíbrio com o corante remanescente no banho, o que constitui a fase termodinâmica.

2.8 Modelagem dos Processos de Adsorção

Em processos de adsorção, o estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade ou capacidade de adsorção de um adsorvente pelo adsorbato, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um adsorvente satisfatório (Ernest, 2004). Além disso, o equilíbrio de um sistema de adsorção é uma condição prévia essencial para a aplicação de modelos matemáticos no estudo cinético do processo (Yang, 2005).

Nos processos de adsorção o equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de soluto adsorvida sobre o adsorvente é igual à quantidade dessorvida. Quando o equilíbrio for atingido, a concentração do soluto na fase líquida e na fase sólida permanece constante (Allen, 2003).

A condição de equilíbrio de adsorção é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio. Estes gráficos são denominados de isotermas de adsorção e refletem a capacidade de adsorção do adsorvente pelo soluto sob determinadas condições experimentais em que o processo é submetido. Em geral, as isotermas são descritas e baseadas em modelos matemáticos e são uma simplificação do quadro de adsorção e dessorção. Relatam os dados experimentais com equações simples e parâmetros empíricos (Chakraborty, 2005).

2.9 Modelagem do Banho de Tingimento

De acordo com Reddy, et al. (1995), os processos do banho de tingimento vem sendo estudados há mais de 60 anos e a literatura explica os vários fenômenos disponíveis durante esses processos. Uma incorporação total da modelagem para efeito

de conhecimento pode ser muito complicada e computacionalmente difícil. Contudo, um simples modelo de predição o efeito das alterações mais importantes no sistema e parâmetros são suficientes para o controle desses processos.

A tonalidade final obtida sobre o tecido é determinada pela taxa e quantidade de corantes transferidos, entre outros sistemas de variáveis.

Os corantes variam com sua sensibilidade ao sal e pH. Apresentando um sensível aumento do esgotamento na presença de sal e adequado pH. Uma combinação da temperatura com o sal e pH, são comumente utilizados para alcançar a desejada taxa de adsorção de corante e atingir o equilíbrio.

A Figura 2.9 ilustra o corante deslocando do banho para as fibras do tecido.

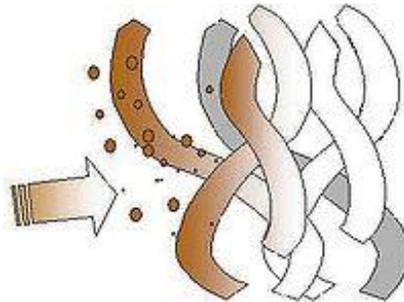


Figura 2.9 - Corante migrando do banho para o tecido.

Há uma série de modelos para os processos de tingimento relatados na literatura. O modelo de Difusão é considerado, sendo este o principal mecanismo para limitar a transferência de corante da solução para o tecido. Segundo a teoria de Difusão o corante é conduzido ao tecido, principalmente pelas diferenças de concentrações na solução e no tecido. Obtendo-se os resultados, correlacionando a metade do tempo de tingimento com o Coeficiente de Difusão das fibras (Crank, 1968).

Segundo Crank (1975), assumindo uma estrutura cilíndrica para as fibras, a equação de difusão da mudança de concentração do corante para as fibras pode ser escrita como:

$$\frac{\partial C^f}{\partial t} = D \cdot \left[\frac{\partial^2 C^f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C^f}{\partial r} \right] + \text{Taxa de reação} \quad \text{Eq. 2. 4}$$

onde:

C^f = concentração de corante nas fibras em função de t ;

D = constante de difusão nas fibras;

r = distância radial;

t = tempo.

Como há uma simetria da concentração com o raio e o centro das fibras, portanto, a condição limite para o centro das fibras é a seguinte:

$$\frac{\partial C^f}{\partial r} = 0 \quad \text{para } r = 0 \quad \text{Eq. 2.5}$$

O banho de corante é um sistema fechado e por isso a taxa de diminuição na concentração da solução é igual para a taxa de difusão do corante em toda a superfície das fibras, desconsiderando o termo de reação. Usando esta hipótese, e assumindo eficiente agitação, a condição limite da superfície das fibras é:

$$L \cdot \frac{\partial C^s}{\partial t} = D \cdot A \cdot N_c \cdot \frac{\partial C^f}{\partial r} \quad \text{para } r = a \quad \text{Eq. 2.6}$$

$$C^f(t) = K \cdot C_s^0 \quad \text{para } r = a \quad \text{Eq. 2.7}$$

onde:

L = relação de banho;

C^s = concentração de corante na solução;

C^f = concentração de corante nas fibras;

$N_{cilindros}$ = número de fios;

D = coeficiente de difusão;

A = área da superfície das fibras;

K = coeficiente de distribuição.

Uma resolução é dada por Wilson em Crank (1975), com base na quantidade total de corante nas fibras (M_t) após um tempo t , que expressa através de uma fração correspondente a quantidade de corante no tempo infinito (M_∞). Resoluções semelhantes estão disponíveis para a distribuição do corante nas fibras. Estas soluções são apresentadas para uma distribuição inicial uniforme de corante no banho (Crank, 1975).

Supondo que, o cilindro ocupa um espaço, $r < a$, durante a seção transversal em que o banho da solução está imersa em A (excluindo o espaço ocupado pelo cilindro). A concentração do soluto na solução é sempre uniforme e inicialmente C_0 . O cilindro é inicialmente livre de soluto. A quantidade total de soluto M_t , no cilindro depois do tempo t é expresso pela fração correspondendo à quantidade de M_∞ depois do tempo infinito pela relação (Wilson, 1948).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 q_n^2} \cdot e^{-\frac{Dq_n^2 t}{a^2}} \quad \text{Eq. 2. 8}$$

onde:

D = coeficiente de difusão nas fibras;

t = tempo;

a = raio das fibras (fio);

α = está relacionada com a fração de corante adsorvido ou o esgotamento (E),

q_n 's = são os raízes positivas, diferentes de zero da Eq. 2.9:

$$\alpha q_n J_0(q_n) + 2 \cdot J_1(q_n) = 0 \quad \text{Eq. 2. 9}$$

sendo $\alpha = A/\pi a^2$, razão dos volumes da solução e do cilindro.

O parâmetro α pode também ser calculado em termos da fração final compreendendo o soluto pelo cilindro pela expressão:

$$\frac{M_\infty}{AC_0} = \frac{1}{1+\alpha} \quad \text{Eq. 2. 10}$$

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, reagentes e equipamentos juntamente com as condições utilizadas para realização dos ensaios experimentais em laboratório, além da metodologia aplicada para a elaboração dos mesmos.

3.1 Materiais

Para adquirir os dados experimentais e poder realizar a simulação da curva de montagem dos tingimentos, foi preciso realizar os ensaios dos tingimentos primeiramente. Estes foram feitos utilizando-se sempre amostras de tecidos, corantes e reagentes da mesma procedência para garantir uma melhor reprodutibilidade do processo. Assim como o mesmo equipamento para efetuação dos ensaios.

3.1.1 Substrato

O tecido utilizado consiste de uma tela de gramatura 405 g/m², 100% algodão cardado, de título Ne 4/1 OET para a Trama e 8/2 OET para o Urdume, fornecido pela empresa Maliber LTDA. Pronto para tingir, ou seja, alvejado.

3.1.2 Corantes

Em todos os ensaios, foram utilizados corantes reativos da cor azul marinho (em pó), diferenciando-os o fornecedor e o grupo reativo, conforme descrito na Tabela 2.5.

Tabela 2.5- Corantes e Respetivos Fabricantes

FABRICANTE	CORANTE	GRUPO REATIVO	LOTE
CHT	BEZAKTIV S - MAX	Multifuncional (Vinil/Mono/Vinil)	484255
CHT	BEZAKTIV S - LF	Bifuncional (Mono/Vinil)	430.938
CLARIANT	Drimaren X/GN	Funcional (Monoclorotriazina)	BRQA040556
CLARIANT	Drimaren CL - R	Funcional (Vinilsulfônico)	CHA0068922

3.1.3 Produtos Auxiliares

Cloreto de Sódio (Sal): Marca Souto, Lote: 030309-01, com densidade 1,15 – 1,16 g/mL, índice de dureza (CaCO₃) Sol. 10% e peso molecular 58,45;

Carbonato de Sódio (Barrilha): álcali na forma de pó fornecido pela Rinen, Lote: RN470691, com pureza de 99,4%;

Ácido Acético: Neutracid – NVM 200;

Sabão: Trewash.

Banho de Catalase: Colóide protetor 0,5%, Catalase 0,07%.

3.1.4 Equipamentos

As pesagens dos corantes e reagentes foram feitas em uma balança da marca Marte modelo AL 200, com sensibilidade de uma miligrama.

Para a diluição dos corantes, utilizou-se um Erlenmeyer de 100 mL e uma proveta de 100 mL para medição da água.

Durante a preparação dos banhos de tingimentos, na titulação dos corantes já diluídos usou-se uma pipeta de 5 mL.

Após ensaios laboratoriais, utilizou-se uma pipeta de 1 mL para a adição de 1 mL do Neutracid e uma pipeta de 5 mL para a adição de 5 mL do sabão Trewash e dois Béquer de 1000 mL.

Os tingimentos foram realizados em máquina de tingir em escala laboratorial semelhante ao modelo HT MATHIS, com capacidade para 12 tubos, ou seja, 12 tingimentos simultâneos. Na Figura 2.10 é apresentada a máquina de tingir em escala laboratorial utilizada para a realização dos ensaios de tingimentos deste trabalho.



Figura 2.10- Máquina de tingir laboratorialmente.

Para cada solução (banhos), os espectros de absorção na região VIS foram registrados em Espectrofotômetro modelo DU – 650 e marca Spectrophotometer Beckman. Durante estas medições, para a coleta das amostras utilizou-se uma pipeta automática de 20-200 μ L. O aparelho deve ser calibrado com água destilada antes de qualquer medição.

Já para as amostras de tecido, as concentrações de cor foram determinadas pelo método de Colorimetria através do aparelho Spectraflash S F – 600, DATACOLOR. A Figura 2.11 ilustra a foto do equipamento utilizado para esse tipo de análise.

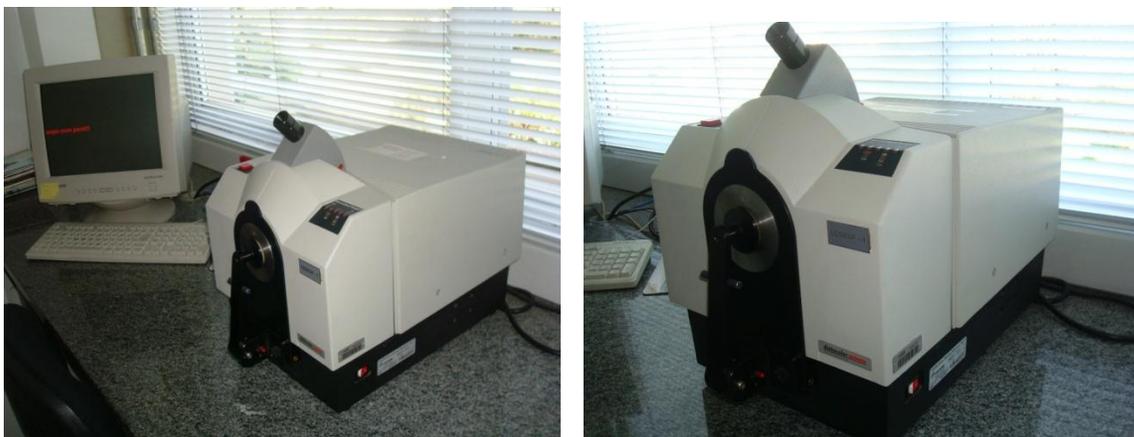


Figura 2.11- Spectraflash DATACOLOR.

3.2 Metodologia

Os tingimentos foram realizados em escala laboratorial, procurando trabalhar o mais próximo possível da realidade, ou seja, igual a produção em batelada e utilizando corantes classificados como reativos de diferentes grupos. Como substrato foi utilizado tecido de ligação tela 100% algodão alvejado.

Todas as soluções dos banhos de tingimentos foram coletadas e os substratos têxteis tintos também, ambos a cada 5 minutos, com triplicata. Em cada substrato têxtil foi verificada a tonalidade da cor de acordo com o tempo de tingimento, totalizando 45 minutos. Para a leitura da cor nos tecidos trabalhou-se com o método de Colorimetria, realizando-se a medição através de um aparelho da marca DATACOLOR. Os substratos, em triplicatas, foram colocados no equipamento e este automaticamente fez a leitura média, sendo os resultados apresentados em função da variação da tonalidade (ΔE) e intensidade da cor, de acordo com o sistema CIE, conforme apresentado em 2.3.3.1.

As leituras de absorvância dos banhos (soluções) de tingimentos no espectrofotômetro foram realizadas com comprimento de onda de máxima absorvância para cada corante testado, sendo todos na faixa de 600 nm, conforme Anexo A – Curvas de Varreduras. Assim sendo, obtiveram-se as medidas de absorvâncias de cada uma das amostras, podendo-se calcular, através da Lei de Beer perante a Curva de Calibração de cada corante, para encontrar o valor de ϵ – Anexo B, as concentrações proporcionais aos

tempos de tingimentos dos processos. Para a realização das medidas de absorvância precisou-se diluir (com água) as concentrações originais das soluções variando entre 2 a 20 vezes de acordo com a intensidade / tempo de cada corante.

Neste trabalho foram testados somente corantes da cor azul marinho, de dois fabricantes, CLARIANT E CHT, sendo estes distintos em suas propriedades, grupo reativo e temperatura de tingimento. Nos quatro ensaios de tingimentos, trabalhou-se com uma concentração igual a 0,5% de corante.

3.2.1 Preparação dos corantes e produtos auxiliares para o tingimento

Para os tingimentos das amostras de tecido em laboratório, os corantes foram diluídos em água com uma relação de banho 1:100 e alíquotas de 2,5 mL destas soluções foram pipetadas.

Os produtos auxiliares como Neutracid e Trewash foram diluídos em proporções de 1 e 5 mL para 1000 mL de água respectivamente. Os tecidos foram submetidos a um banho de Neutracid por ± 5 minutos depois de tintos e em seguida por um ensaboamento – Trewash por mais 5 minutos. Em ambos, utilizou-se água quente em torno de 50°C.

3.2.2 Preparação dos substratos têxteis para o tingimento

As amostras de tecido de algodão designadas para estes testes foram cortadas em tamanho tal que pesem em torno de 5 gramas, podendo variar $\pm 0,450$ gramas. Antes de serem tintas, as amostras foram deixadas em repouso por ± 10 minutos dentro de um Banho de Catalase, para a retirada do residual de Peróxido presentes no tecido alvejado, caso exista, para não afetar os rendimentos dos corantes.

3.2.3 Preparação dos banhos de tingimentos

Junto aos corantes foram adicionados nos banhos de tingimentos, Cloreto de Sódio (Sal) e Carbonato de Sódio (Barrilha), para melhor fixação e migração. As quantidades destes reagentes foram estipuladas pelos fabricantes de acordo com a proporção de corantes usados.

A Tabela 2.6 mostra as quantidades utilizadas de Cloreto de Sódio e Carbonato de Sódio, correlacionados com os corantes, para as quantidades de solução e tecido utilizados nos experimentos.

Tabela 2.6- Quantidades Utilizadas dos Reagentes

Corante	Cloreto Sódio (g)	Carbonato Sódio (g)
BEZAKTIV S-MAX	2,000	0,400
BEZAKTIV S-LF	0,750	0,250
Drimaren CL-R	1,250	0,130
Drimaren X/GN	0,900	0,200

Depois de adicionada a quantidade determinada de corante já diluído e os reagentes, completou-se com água, totalizando um banho de 25 mL, já que se trabalhou com uma relação de banho de 1:5, a menor possível e uma amostra de tecido de 5 gramas. Esta mesma metodologia foi mantida para os quatro corantes testados.

Todo o banho de cada tingimento, juntamente com a amostra de tecido, foi colocado em um tubo de ferro e em seguida dentro de um equipamento usado para tingir em escala laboratorial, que consiste em um banho de glicerina, aquecido a 60^o C ou 90^o C, dependendo do corante, sob agitação e temperatura constantes. A Tabela 2.7 mostra as condições de cada processo.

As amostras dos banhos de tingimentos foram coletadas em intervalos de 5 minutos até atingir o tempo total de 45 minutos, com triplicata, já que se trabalhou com uma porcentagem $\leq 0,5\%$ de corante sem adição de Soda Cáustica. O mesmo foi feito para os tecidos.

Tabela 2.7- Condições dos Processos e Respectivo Corante

Corantes	Grupo Reativo	Tipo Ting.	Conc. Corante (%)	Temp. (°C)
BEZAKTIV S-MAX	Multifuncional	Frio	0,5	60
BEZAKTIV S-LF	Bifuncional	Quente / Frio	0,5	60
Drimaren CL-R	Funcional	Frio	0,5	60
Drimaren X/GN	Funcional	Quente	0,5	90

3.2.4 Determinação do Coeficiente de Difusão

Para a determinação do Coeficiente de Difusão (D) é necessário resolver a Eq. 2.8, contudo, essa equação depende das raízes de Bessel que são obtidas pela da Eq. 2.9.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 q_n^2} \cdot e^{-\frac{D \cdot q_n^2 \cdot t}{a^2}} \quad \text{Eq. 2.8}$$

$$\alpha q_n J_0(q_n) + 2 \cdot J_1(q_n) = 0 \quad \text{Eq. 2.9}$$

Para a obtenção dos valores de J_0 e J_1 de Bessel utilizou-se os programas fornecidos em Press et al (1992).

Verificando a Eq. 2.8, esta possui um somatório onde dentro dela pedem-se os valores de Bessel e através de um banco de dados das raízes da Eq. 2.9 adquiriu-se esses valores. Esse banco de dados foi gerado utilizando um programa de bissecção que também foi retirado de Press et al (1992).

Com o banco de dados das raízes q_n , foram utilizados os métodos matemáticos dos Mínimos Quadrados, Newton Raphson e Eliminação de Gauss para a determinação do Coeficiente de Difusão, a partir dos dados experimentais de cada corante testado.

A aplicação do método dos Mínimos Quadrados primeiramente teve a finalidade de garantir que o modelo matemático adotado, apresente os menores desvios possíveis entre os valores experimentais e os valores simulados, assim:

$$\text{Função: } \sum_{i=1}^{npo} (\text{Valor experimental} - \text{Valor simulado})^2 = \phi \quad \text{Eq. 5.1}$$

onde Eq. 2.11

$$\phi = \sum_{i=1}^{npo} \left[\frac{M_t}{M_\infty} - 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 q_n^2} \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot q_n^2 \cdot t}{a^2}\right) \right]^2$$

Admitindo a primeira derivada da função ϕ igual a zero, com o objetivo de minimizá-la:

$$F = \frac{\partial \phi}{\partial D} = 0 \quad \text{Eq. 2.12}$$

Resolvendo a derivada parcial acima, tem-se:

$$F(n) = \frac{\partial \phi}{\partial D} = \sum_{i=1}^{npo} \left[\frac{M_t}{M_\infty} - 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 q_n^2} \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot q_n^2 \cdot t}{a^2}\right) \right]$$

Eq. 2.13

$$\cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 q_n^2} \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot q_n^2 \cdot t}{a^2}\right) \cdot \frac{q_n^2 \cdot t}{a^2} = 0$$

Para o cálculo da Eq. 2.13 no programa computacional, fez-se uso de uma subrotina.

Em seguida é adicionado um incremento (ΔD) à estimativa inicial do Coeficiente de Difusão e a nova função $F(n + \Delta D)$ é resolvida pela mesma subrotina. As equações $F(n)$ e $F(n + \Delta D)$ são utilizadas no cálculo da derivada numérica F' , que é utilizada no método de Newton-Raphson, como apresenta a Eq. 2.14.

$$F' = \frac{F(n + \Delta D) - F(n)}{\Delta D} \quad \text{onde:} \quad \Delta D = D^{n+1} - D$$

Eq. 2.14

Com a obtenção das funções $F(n)$ e F' é possível calcular o Coeficiente de Difusão por meio do método de Newton-Raphson, sendo:

$$D^{n+1} = D^n - \frac{F}{F'}$$

Eq. 2.15

Para a resolução da Eq. 2.15 é utilizado o Método de Gauss.

Os cálculos prosseguem até que a precisão desejada seja alcançada. Como critério de parada pode-se utilizar a falta de progresso nos dados, ocorrendo quando a diferença de dois iterados torna-se muito pequena.

Os valores do Coeficiente de Difusão obtidos pelos métodos acima, na sequência, são utilizados novamente na Eq. 2.8 que fornece os dados de (M_t/M_{eq}) versus tempo, onde a partir desses dados fez-se as curvas de simulação. O programa computacional em linguagem FORTRAN está listado no Anexo E. Ressalta-se que, a simulação foi executada somente entre os vinte primeiros minutos do tingimento, pois é a fase onde acontece a difusão corante / fibras, sem a etapa de reação, uma vez que, esta acontece, somente depois da fase de substantividade conforme a teoria. Dessa forma, foi desconsiderada a etapa da reação na modelagem computacional.

O diagrama 3.1 representa o algoritmo para o cálculo do Coeficiente de Difusão.

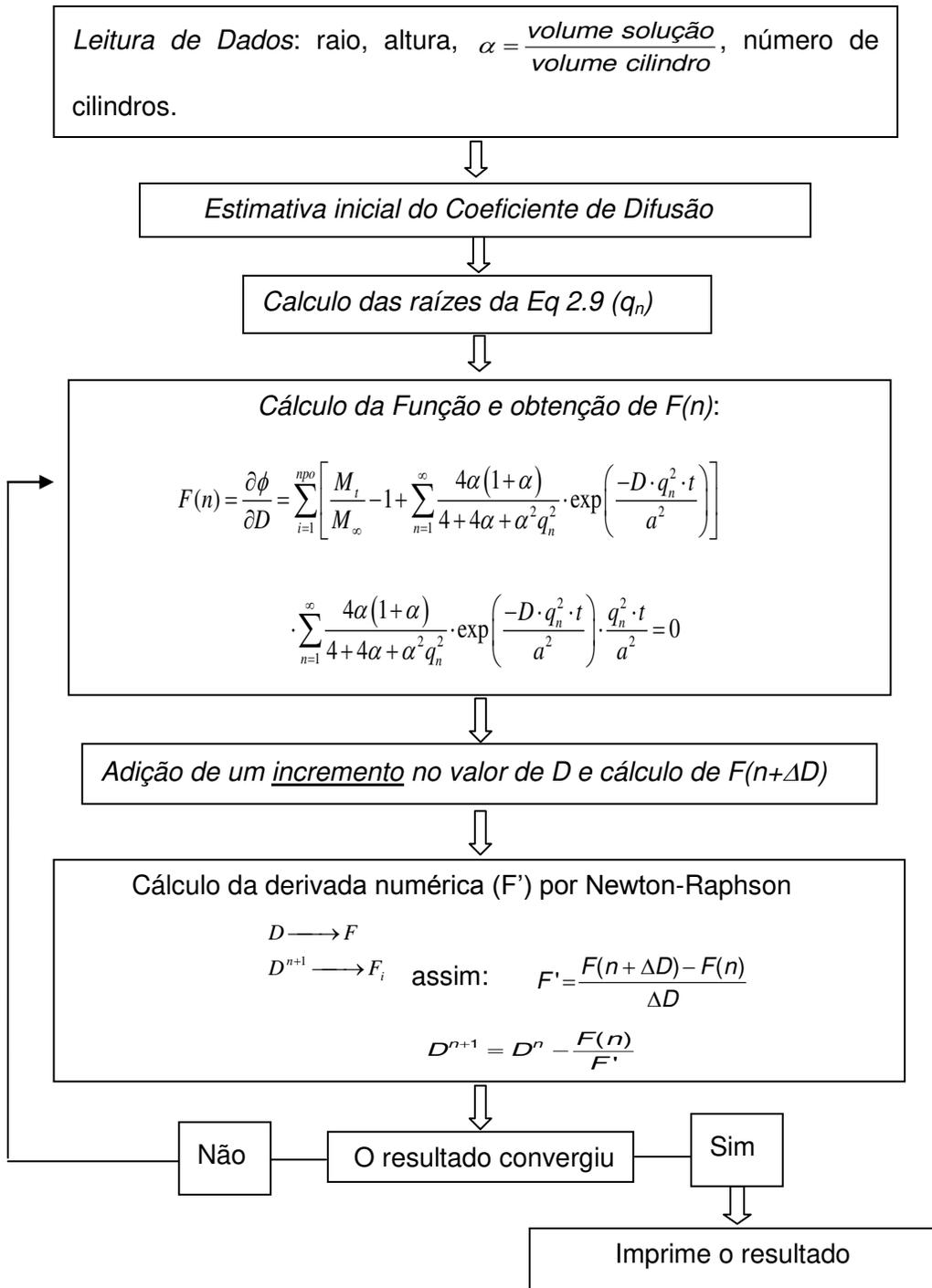


Diagrama 3.1- Algoritmo para o Cálculo do Coeficiente de Difusão.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados mediante os ensaios realizados experimentalmente e os estudos feitos a partir desses resultados laboratoriais e discutidos conforme a teoria.

4.1 Ensaios de Tingimentos

Nos quatro ensaios de tingimentos, percebeu-se um comportamento similar entre os corantes por meio das curvas de concentrações. Constatou-se o equilíbrio dos corantes durante todo os processos dos banhos de tingimentos, uma vez que, no final dos experimentos, praticamente a concentração de corante permaneceu constante para cada um dos tingimentos, conforme apresenta o Gráfico 2.8.

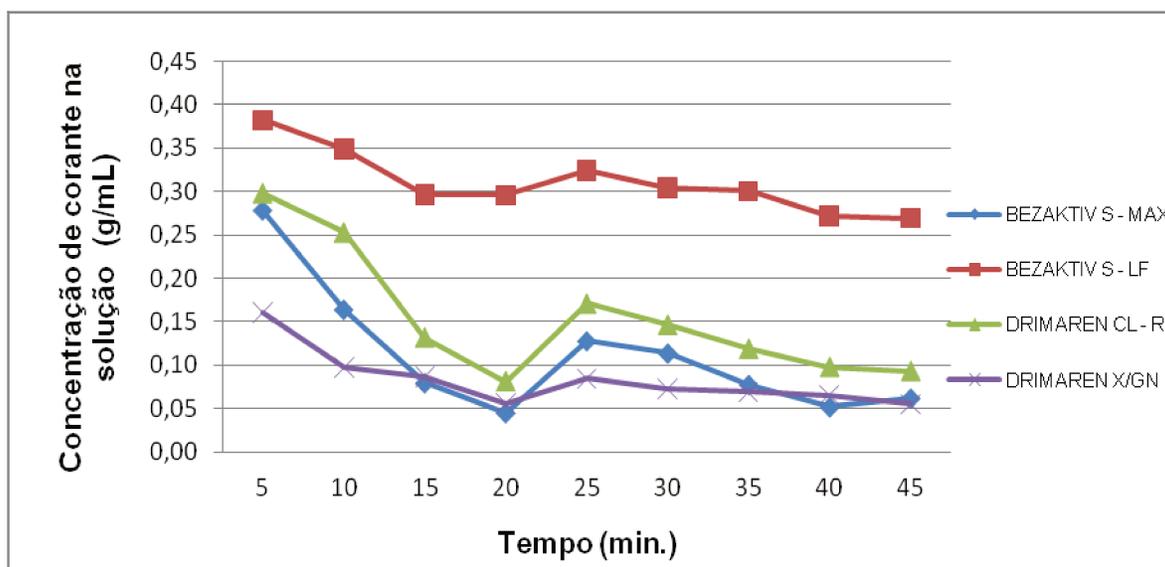


Gráfico 2.8- Gráfico de Concentrações / Tempos (solução) dos quatro corantes.

Verificou-se, entre os intervalos de tempos 20 – 25 minutos que ocorreu um pico ou degrau referente à etapa de Substantividade em todos os tingimentos. Nos tempos de

0 a 20 minutos, com a adição do Cloreto de Sódio, que atua como eletrólito, os corantes montam nas fibras, ocorrendo o fenômeno de difusão. E com a adição do álcali Carbonato de Sódio que também atua como eletrólito, este provoca um esgotamento adicional dos corantes e tornando mais eficiente sua fixação. Já que entre os primeiros 20 minutos os corantes montam somente na superfície sem reagir com as fibras, como se estivesse em constante movimentação do banho para as fibras, se difundindo mediante a temperatura do tingimento.

Nas curvas de concentrações dos corantes no tecido (Cor), os resultados mostram que as interações corantes / solução e corantes / fibras são inversamente proporcionais confirmando um tingimento gradual e efetivo do tecido. O Gráfico 2.9 abaixo mostra as curvas de concentrações da cor no tecido para cada corante, com um grau de Substantividade de 82 % médio, comprovando que os tingimentos foram efetivos.

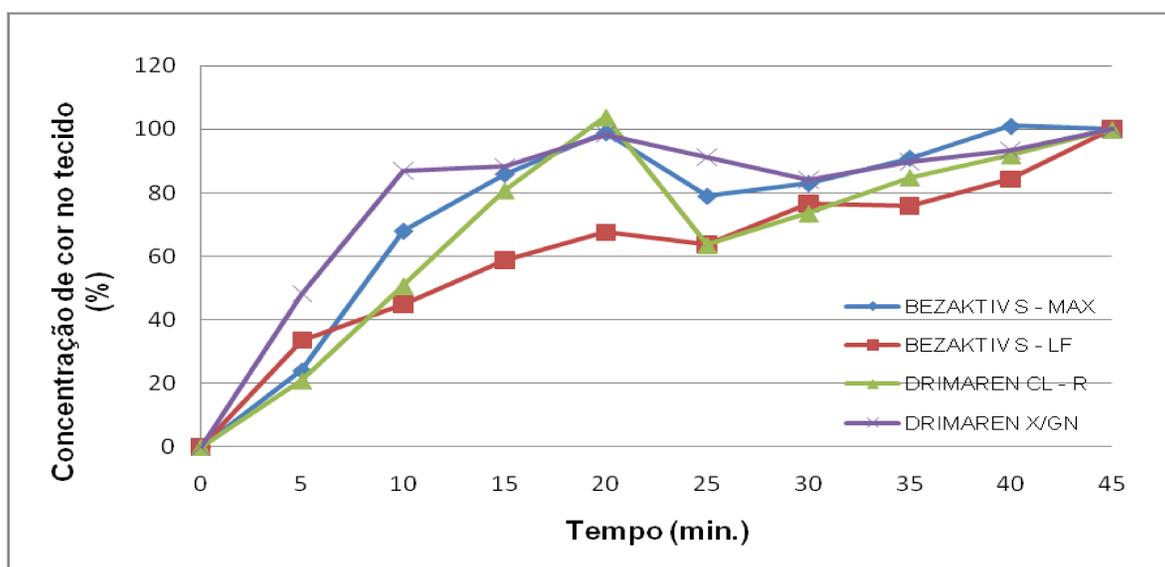


Gráfico 2.9- Gráfico de Concentrações / Tempos (tecido) dos quatro corantes.

4.1.1 Correlações proposta

Foram propostas correlações para representar o comportamento dos tingimentos para os corantes BEZAKTIV S-MAX e Marinho Drimaren CL-R, escolhidos por serem classificados ambos para o tingimento a frio, onde se tem uma reação mais efetiva com a celulose, comparado com o tingimento a quente. Estas correlações foram determinadas

com base nos dados experimentais de concentrações dos corantes na solução e no tecido em função do corante, tempo e a interação entre corante e tempo, como descrito na Eq 4.1. Para a realização desse estudo utilizou-se um programa computacional em linguagem FORTRAN, o qual foi tomado como base Himmelblau (1970), trabalhando com uma tabela T-Student com 95% de confiança.

$$\text{Correlação} = A + B \cdot \text{corante} + C \cdot \text{tempo} + D \cdot \text{corante} \cdot \text{tempo} \quad \text{Eq. 4. 1}$$

Para representar os dados correlacionados, foi preciso dividi-los em níveis, da mesma forma que se utilizada no planejamento experimental, sendo o corante BEZAKTIV S-MAX representado como nível -1, e o corante Drimaren CL-R como nível 1, para se conseguir determinar as correlações.

Os estudos das correlações foram executados em duas partes do processo de tingimento, devido à fase de Substantividade, sendo a primeira nos primeiros vinte minutos de tingimento, onde ocorreu a difusão e a segunda para os vinte e cinco minutos restantes do processo dados pela reação. Ambos para as concentrações dos corantes / solução e corantes / tecido.

Os valores encontrados a partir destes estudos para as correlações corantes / solução (g/mL) e corantes / tecido (%) com corante, tempo (min) e interação corante e tempo para os vinte primeiros minutos e vinte e cinco minutos restantes são descritos respectivamente nas Eqs 4.2 a 4.5.

Para concentrações de corantes na solução:

$$\begin{aligned} \text{Correlação} = & 0,3608 \pm 0,01752 + 0,02417 \pm 0,01752 \cdot \text{corante} \\ & - 0,01560 \pm 0,01278 \cdot \text{tempo} + 6,667 \cdot 10^{-5} \pm 0,0128 \cdot \text{corante} \cdot \text{tempo} \end{aligned} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$\begin{aligned} \text{Correlação} = & 0,2485 \pm 0,01822 + 0,02550 \pm 0,01822 \cdot \text{corante} \\ & - 0,04100 \pm 0,0005102 \cdot \text{tempo} + 1,667 \cdot 10^{-4} \pm 0,0005102 \cdot \text{corante} \cdot \text{tempo} \end{aligned} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Para concentrações de corantes no tecido:

$$\begin{aligned} \text{Correlação} = & 1,395 \pm 5,550 - 7,105 \pm 5,550 \cdot \text{corante} \\ & + 5,221 \pm 0,4053 \cdot \text{tempo} + 0,3615 \pm 0,4053 \cdot \text{corante} \cdot \text{tempo} \end{aligned} \quad \text{Eq. 4.4}$$

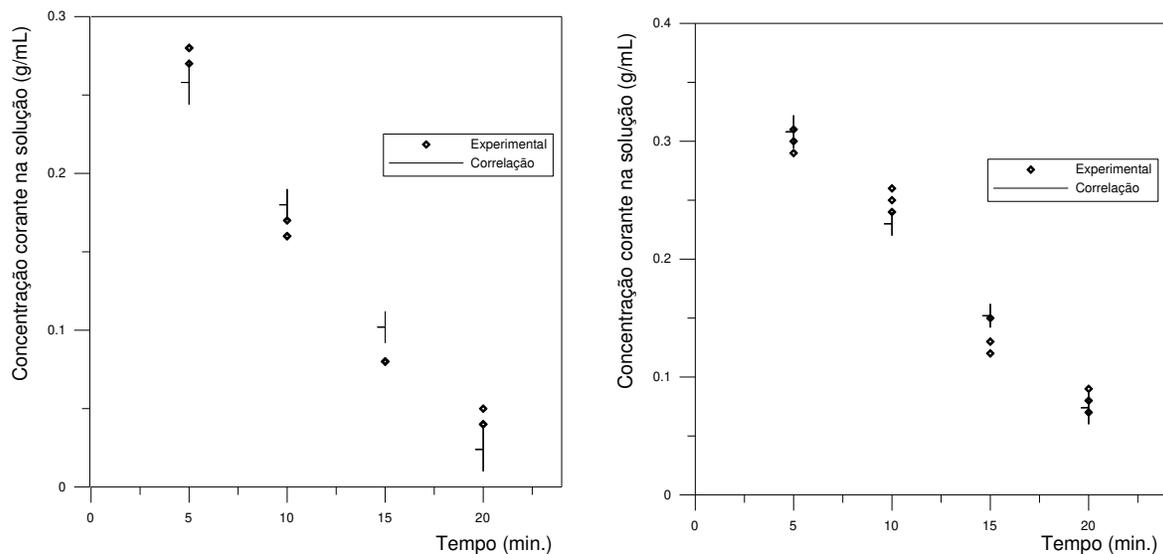
$$\begin{aligned} \text{Correlação} = & 33,88 \pm 3,174 - 14,92 \pm 3,174.\text{corante} \\ & + 1,512 \pm 0,08888.\text{tempo} + 0,3119 \pm 0,08888.\text{corante.tempo} \end{aligned} \quad \text{Eq. 4.5}$$

Correlacionando as concentrações dos corantes na solução variando o tempo e o corante, os valores correlacionados foram ajustados aos experimentais. Contudo, como podemos observar pelas Eqs 4.2 e 4.3, a interação *corante.tempo* pode ser considerada nula, pois não tem significado físico, uma vez que, quando aplicados os desvios encontrados, assume valor zero. Assim sendo, para as correlações dos corantes na solução desconsiderando a interação *corante.tempo*, temos as seguintes novas equações:

$$\begin{aligned} \text{Correlação} = & 0,3608 \pm 0,01707 + 0,02500 \pm 0,006967.\text{corante} \\ & - 0,01560 \pm 0,001246.\text{tempo} \end{aligned} \quad \text{Eq. 4.6}$$

$$\begin{aligned} \text{Correlação} = & 0,2485 \pm 0,01796 + 0,01967 \pm 0,003557.\text{corante} \\ & - 0,004100 \pm 0,0005030.\text{tempo} \end{aligned} \quad \text{Eq. 4.7}$$

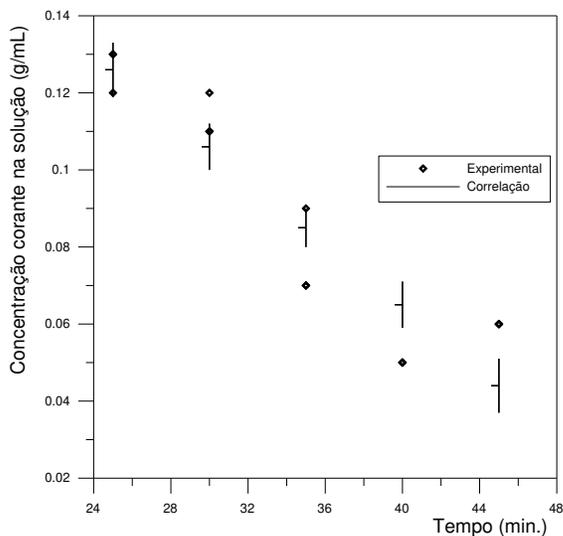
Os Gráficos 2.10 e 2.11 abaixo mostram o efeito das correlações desconsiderando a interação *corante.tempo*, confirmando que os valores simulados representam adequadamente o processo.



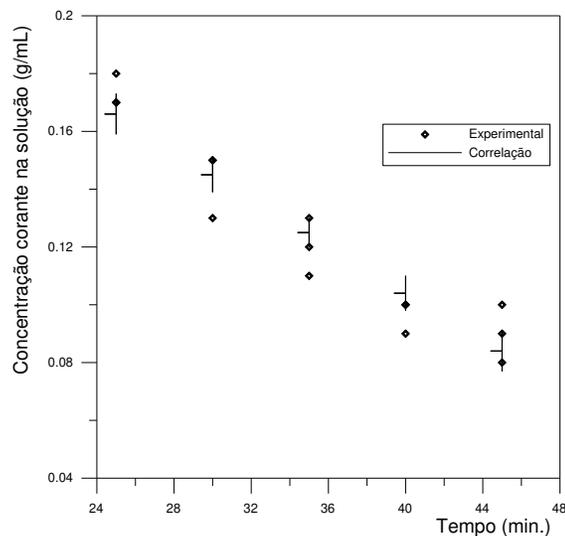
(a)

(b)

Gráfico 2.10 - Concentrações de corantes na solução versus tempos e corantes (primeiros 20 minutos). (a) para corante -1 e (b) para corante 1



(a)



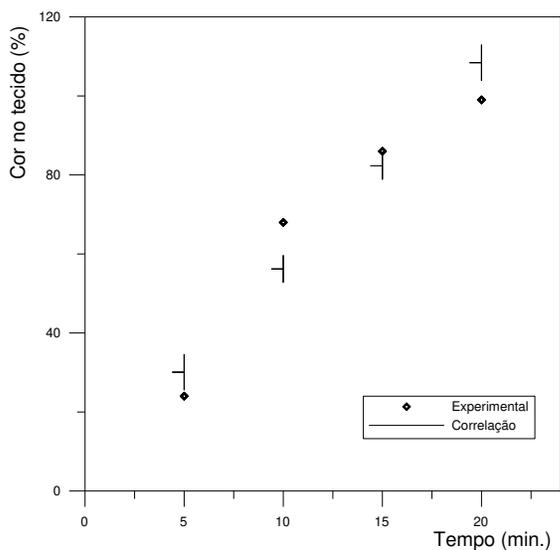
(b)

Gráfico 2.11 - Concentrações de corantes na solução versus tempos e corantes (25 minutos restantes). (a) para corante -1 e (b) para corante 1

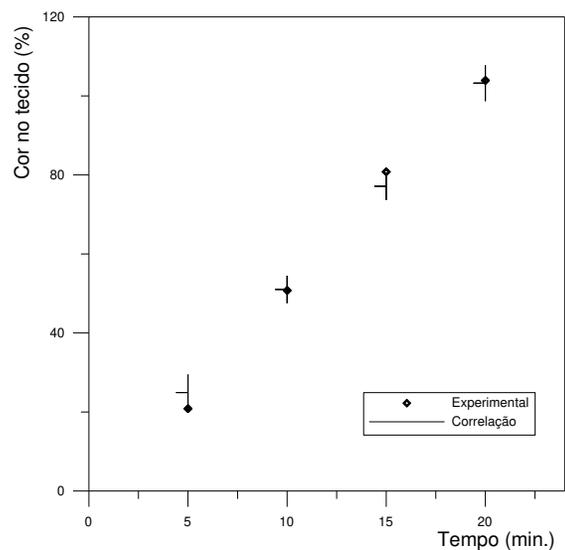
Para as correlações executadas no tecido, a interação *corante.tempo* também foi desprezível nos vinte primeiros minutos do tingimento, obtendo-se a Eq 4.8.

$$\begin{aligned}
 \text{Correlação} = & 1,395 \pm 5,715 - 2,586 \pm 2,331.\text{corante} \\
 & + 5,221 \pm 0,4174.\text{tempo}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 4.8}$$

O Gráfico 2.12 apresenta os resultados obtidos.



(a)



(b)

Gráfico 2.12 – Concentrações de corantes no tecido (cor) versus tempos e corantes (primeiros 20 minutos). (a) para corante -1 e (b) para corante 1

Para os vinte e cinco minutos restantes do tingimento no tecido, todas as variáveis correlacionadas de acordo com a equação proposta Eq. 4.5 resultaram em um bom ajuste entre os valores simulados e experimentais.

O Gráfico 2.13 abaixo ilustra a correlação das concentrações de corantes no tecido.

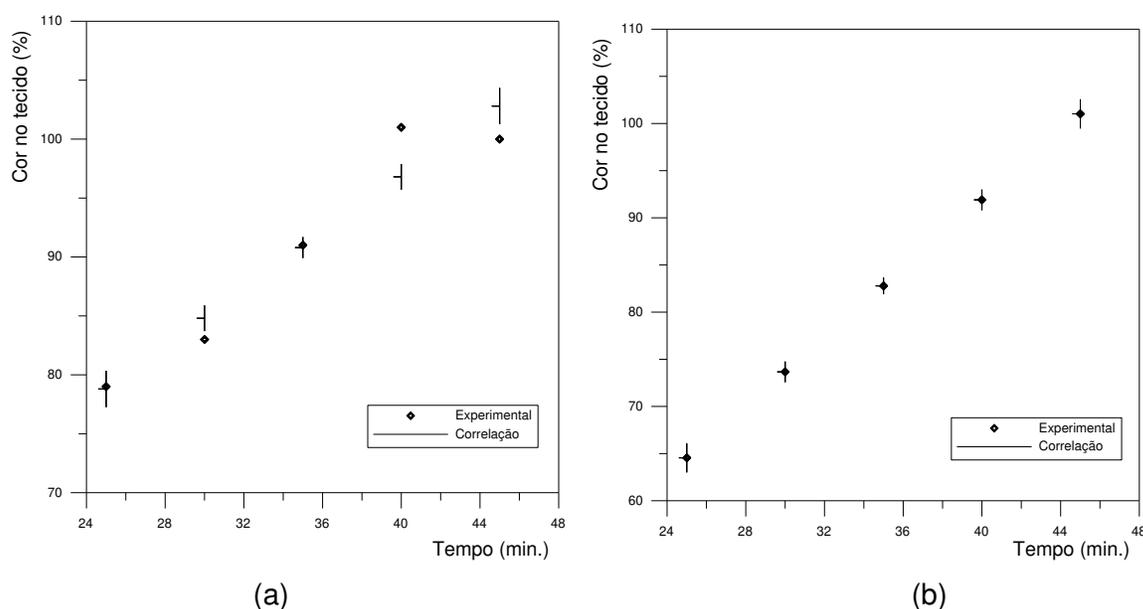


Gráfico 2.13 – Concentrações de corantes no tecido (cor) versus tempos e corantes (25 minutos restantes). (a) para corante -1 e (b) para corante 1

4.1.2 Determinação do Coeficiente de Difusão

A determinação do Coeficiente de Difusão foi executada nos primeiros vinte minutos de cada tingimento, referente à curva de montagem do corante, onde ocorreu a difusão propriamente dita. Os outros vinte e cinco minutos restantes referem-se ao esgotamento adicional, adquirido com o auxílio da Barrilha (Carbonato de Sódio) que atuou como um ativador para tornar mais eficiente o processo de tingimento, já que os corantes podem ser melhor aproveitados.

O programa utilizado para a realização da simulação da curva de montagem de cada corante foi baseado no Modelo de Difusão – Fick a partir do Método de Mínimos Quadrados, Newton Raphson e Eliminação de Gauss.

4.1.2.1 Dados iniciais para a simulação

Para a realização da determinação do Coeficiente de Difusão, são necessárias informações sobre a concentração final de cada corante / solução e corante(cor) / tecido, em vinte minutos de ensaio, o raio do cilindro, relação de volumes, α , e a quantidade de ensaios. Para o cálculo da relação de volumes, é necessário o conhecimento do número de fios (cilindros) presentes nas amostras de tecido.

A Tabela 2.8 a seguir mostra os valores utilizados para geração dos arquivos de dados de acordo com as amostras.

Tabela 2.8- Valores para gerar Arquivos de Dados

Raio (cm)	Altura (cm)	α	Nº Cilindros
0,03055	12,07	1,580	447

Para o cálculo da relação de volumes, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\alpha = \frac{\text{Volume solução}}{\text{Volume cilindro}} = \frac{25}{\pi \cdot r^2 \cdot h} \cdot N_{\text{cilindros}} \quad \text{Eq. 4.9}$$

4.1.2.2 Resultados da Determinação do Coeficiente de Difusão

Os gráficos 2.14 a 2.21 apresentam os resultados simulados a partir dos dados experimentais tanto para as concentrações de corantes / solução quanto para as concentrações de cor / tecido de cada corante.

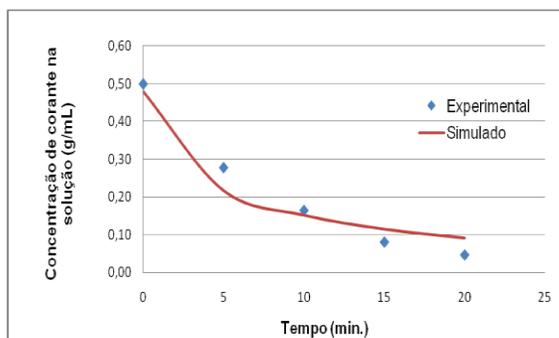


Gráfico 2.14 - Corante BEZAKTIV S-MAX
Simulação Solução.

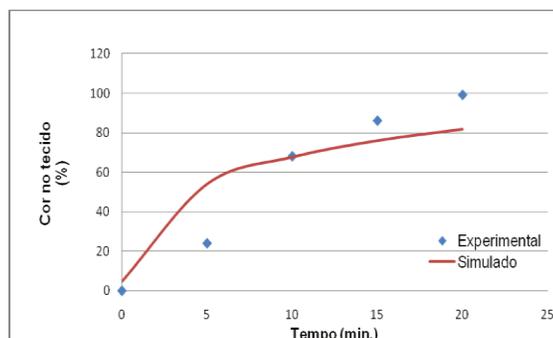


Gráfico 2.15- Corante BEZAKTIV S-MAX
Simulação Tecido.

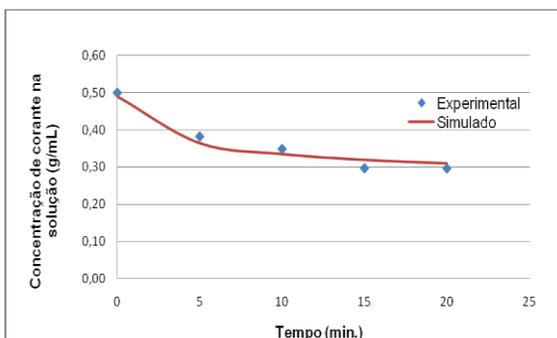


Gráfico 2.16 - Corante BEZAKTIV S-LF Simulação Solução.

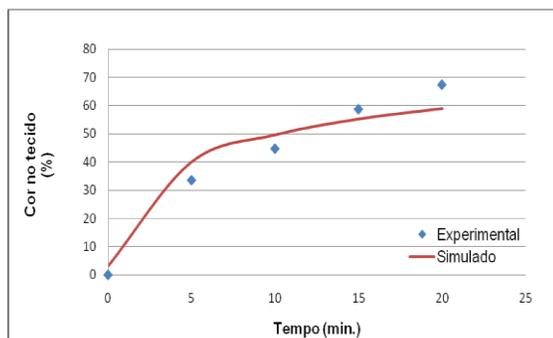


Gráfico 2.17 - Corante BEZAKTIV S-LF Simulação Tecido

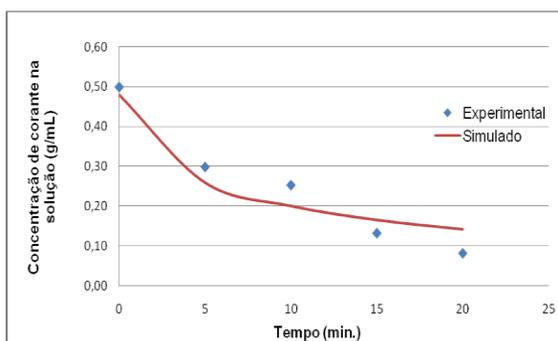


Gráfico 2.18 - Corante Drimaren CL-R Simulação Solução.

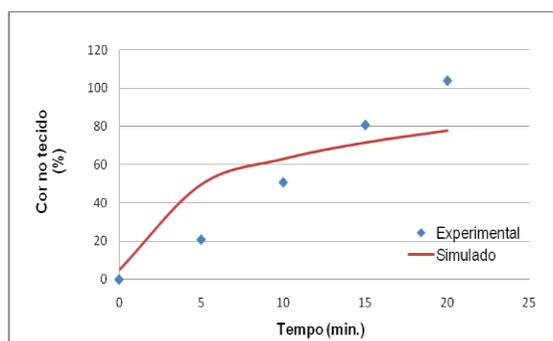


Gráfico 2.19 - Corante Drimaren CL-R Simulação Tecido.

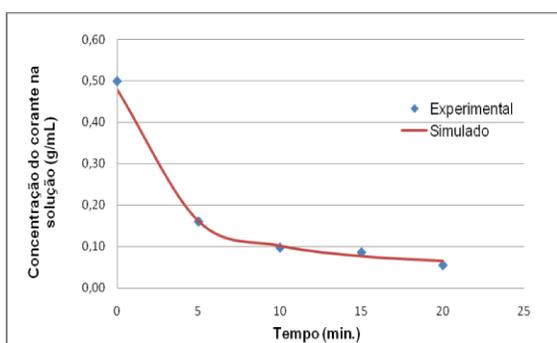


Gráfico 2.20 - Corante Drimaren X/GN Simulação Solução.

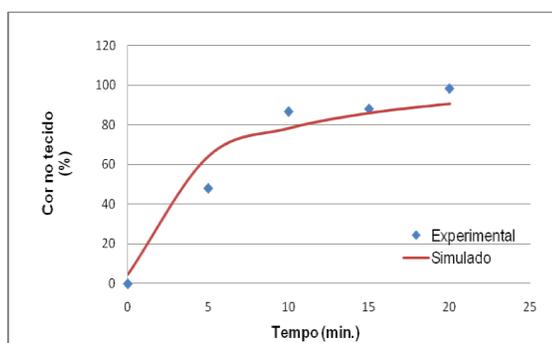


Gráfico 2.21 - Corante Drimaren X/GN Simulação Tecido.

Dessa forma, pode-se notar que os valores simulados, de um modo geral, condizem com os experimentais tanto para as concentrações de corantes na solução quanto para as concentrações de cor no tecido sendo estes inversamente proporcionais, isto é, o processo de difusão tem o seu comportamento adequadamente representado.

Os Coeficientes de Difusão encontrados para todos os tingimentos simulados apresentaram valores com ordem de grandeza aceitável para estes coeficientes, como é apresentado na Tabela 2.9.

Tabela 2.9- Valores dos Coeficientes de Difusão

Corante	Coeficiente Difusão (cm ² /s) 10 ⁷	Coeficiente Difusão (cm ² /s) 10 ⁷
	Corantes/solução	Corantes/tecido
BEZAKTIV S-MAX	1,4389	0,9593
BEZAKTIV S-LF	1,7490	1,2393
Drimaren CL-R	1,1227	0,6613
Drimaren X/GN	2,8475	1,6625

Analisando-se os Coeficientes de Difusão entre os corantes estudados, o corante Drimaren X/GN apresentou um maior Coeficiente de Difusão. Isto ocorreu devido à utilização de uma temperatura maior, 90 °C. Isto não significa que todos os corantes devam ser utilizados a esta temperatura, pois pode ocorrer a degradação destes, além de aumentar o consumo de energia.

Comparando os demais corantes entre si, todos tintos a uma mesma temperatura, 60 °C, o corante BEZAKTIV S-LF teve uma melhor difusão, já que apresentou um valor do Coeficiente de Difusão maior, sendo menor sua resistência para difundir nas fibras de algodão.

Ao analisarmos o Gráfico 2.9, nota-se que para o corante BEZAKTIV S-LF apresentou uma maior inclinação da curva de concentração de cor no tecido versus tempo, principalmente nos 5 minutos iniciais do tingimento, o que corresponde a uma maior Coeficiente de Difusão. Na sequência, temos o corante BEZAKTIV S-MAX e por último Drimaren CL-R, de acordo com a Tabela 2.9.

De um modo geral, todos os corantes tiveram um comportamento esperado nos ensaios experimentais, comportamento este conforme apresentado na revisão bibliográfica.

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados apresentados atestam que todos os corantes tiveram um bom desempenho no processo de tingimento experimental. Contudo, para atingir o equilíbrio no tingimento, além da escolha adequada da temperatura, a adição do Carbonato de Sódio é essencial para melhor aproveitamento do corante e menor geração de resíduo industrial. Dessa forma, com a combinação da temperatura e quantidades de Sal e Barrilha adequadas e indicadas pelos fabricantes, se alcançou um tingimento equalizado.

Um estudo das correlações dos corantes destinados ao tingimento a frio foi executado, comprovando que os resultados dos tingimentos experimentais são representados pela correlação proposta, tornado-se eficiente para descrever o processo com relação ao tempo de processo de tingimento.

O modelo de Difusão de Fick mostrou-se adequado para representar os resultados experimentais, obtendo os valores de Coeficientes de Difusão. A simulação foi aplicada somente nos primeiros vinte minutos dos tingimentos já que o Coeficiente de Difusão das fibras pode ser obtido com a metade do tempo de tingimento ($T_{1/2}$).

Entre os quatro corantes testados, a simulação mostrou que o Drimaren X/GN foi o que se difundiu melhor nas fibras devido à influência da temperatura mais alta. Para os demais corantes, à temperatura constante de 60°C, o BEZAKTIV S-LF obteve um melhor desempenho no processo difusional. Assim o efeito de uma maior temperatura deve levar a um maior Coeficiente de Difusão, mas deve-se sempre correlacionar com a substantividade, para garantir um melhor aproveitamento e rendimento do corante.

A partir das conclusões descritas e com o intuito de prover uma orientação que seja útil para eventuais estudos complementares, são apresentadas as seguintes sugestões:

- Para os corantes utilizados, estudar o efeito da temperatura no tempo de tingimento, de modo a termos uma cor desejada no menor intervalo de tempo e com o mínimo de resíduo;
- Estudar o efeito das quantidades de sal e barrilha, para atingir um melhor esgotamento do corante, caso haja;
- Estudar o efeito do pH, que também influencia a cor do tecido;

- Estudar um processo para reverter o corante hidrolisado resultante do tingimento, para o aproveitamento do mesmo e conseqüentemente menor geração de resíduos industriais tóxicos;
- Executar também a simulação nos vinte e cinco minutos restantes do tingimento incluindo a parte de reação na modelagem computacional, para a obtenção da curva de montagem completa do tingimento.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, Stephen J. et al. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, v. 88, 2003

AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS – AATCC. Technical Manual Test Method, 1995

ARAÚJO, Fabiana V. Fonseca; YOKOYAMA, Lídia. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, v. 29, nº 1, p. 11-14, 2006

ARAÚJO, M.; MELO E CASTRO, E. M. Manual de engenharia textil. Coimbra, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, v. 2, 1982

ARGAMAN, Bulent; TURAN, Mustafa; ÇELIK, Mehmet S. Equilibrium studies of the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination*, v. 170, p. 33-39, 2004

ASPLAND, J. R. What are dyes? What is dyeing? AATCC, v. 12, n. 1, p. 24-26, 1980

BHATNAGAR, Amit; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 281, p. 49-55, 2005

BIRD C. L. The Theory of Coloration of Textiles, Dyers Company Publications Trust, 1975

BODMANN, Bardo Ernst Josef; DICK, Deborah Pinheiro; DICK, Yeda Pinheiro. Na adsorption isotherm from a micro-state model. *Adsorption*, v. 10, p. 277-286, 2004

BONAN A. A., KOROISHI, E. T. & SILVA, C. F. Remoção de corantes reativos de efluentes industriais têxteis utilizando diferentes adsorventes. *Anais do III Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Recife, PE, p. 217-221, 2002

CHAKRABORTY, Sourja et al. Adsorption for the removal of a basic dye experimental and modeling. *Chemosphere*, v. 58, p. 1079-1086, 2005

CHOY, Keith K. H.; MCKAY, Gordon; PORTER, John F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 27, p. 57-71, 1999

CIBA Brasil. Tendências Industriais, 2001

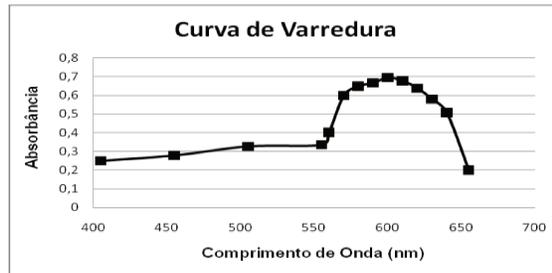
CLARKE, W. An introduction to textile printing. 4^o Ed. London: Newness –Butterworths, 1977

- CONCHON, J. A. Base têxtil, 1999
- CORBOMAN, B. P. Textiles, fiber to fabrics. 6^o ed. Singapore: McGraw-Hill International Editions, p. 541-545, 1983
- CRANK. J., PARK G. S. Diffusion in Polymers, University of Wales Institute of Science and Technology, Cardiff, Wales, p. 01-37, 1968
- CRANK. J. The Mathematics of Diffusion, 2^o ed. Oxford university Press, p. 69-78, 1975
- CRISTMENT, A. Color & Colorimetria, datacolor international, editions 3C Conseil, Paris, France, fevereiro, 1998
- DOBLY, P. J. Dyeing with reactive dyes. AATCC, v. 12, n. 9, p. 240-246, 1980
- DUCKWORTH, C. Engineering in textile coloration. West Yorkshire, England: Dyers Company Publications Trust, 1983
- GALINDO, C., KALT, A. Dyes and Pigments, 1999
- GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. Química Nova, v. 23, p. 71-78, 2000
- HIMMELBLAU, D. M. Process Analysis by Statistical Methods. John Wiley e Sons, Inc. New York, p. 105-165, 1970
- KARGI, Fikret; OZMIHCI, Serpil. Comparison of adsorption performances of powdered activated sludge and powdered activated carbon for removal of turquoise blue dyestuff. Process Biochemistry, v. 40, p. 2539-2544, 2005
- KLOCH, U. Apresentação Química da Madeira – Celulose. UFPR/DETF, 2002
- KURBUS, T., SLOKAR, Y. M., MARECHAL, A. M. Dyes and Pigments, 2002
- LEE, jae-Wook et al. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dye. Dyes and Pigments, v. 69, p. 196-203, 2006
- LI, Yan-Hui et al. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes. Water Research, v. 39, p. 605-609, 2005
- MALUF, E. et al. Apostila introdução à tecnologia têxtil. São Paulo: IPT/LTex, 1996
- MALUF E. E KOLBE W. Manual Dados Técnicos para Indústria Têxtil, 2^o edição, São Paulo: IPT, p. 01-63, 195-269, 2003

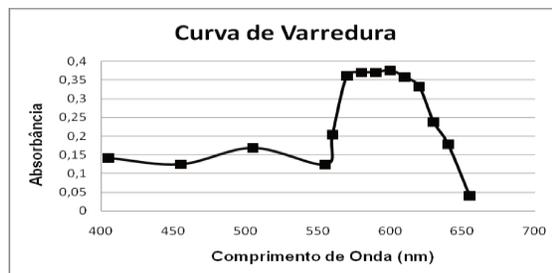
- MANUAL CELLULOSIC FIBERS. Sizing, pretreatment, dying, 1977
- MEDINA, J. C. Plantas fibrosas da flora mundial. Campinas: Instituto Agrônômico de Campinas, 1959
- MC GREGOR, R. Kinetics and equilibria in dyeing. AATCC, v. 12, n. 12, p. 306-310, 1980
- MOTSCHI, H. Chemical Safety, 1994
- NAMANE, A. et al. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . Journal of Hazardous Materials B, v. 119, p. 189-194, 2005
- NIGAM, P. et al. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. Bioresource Technology, v. 72, p. 219-226, 2000
- NOURI, Sirous; HAGHSERESTH, F. Research on the BET surface area and packing of molecules on the activated carbon. Adsorption, v. 10, p. 69-77, 2004
- O'NEILL, Cliona et al. Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a Review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 74, p. 1009-1018, 1999
- OZCAN, A. Safa; OZAN, Adnan. Adsorption of acid dye from aqueous solutions onto acid-activated Bentonite. Journal of Colloid and Interface Science, v. 276, p. 39-46, 2004
- OZCAR, Mahmut; SENGIL, I. Ayhan. Adsorption of reactive dyes on calcined Alunite from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials B, v. 98, p.211-224, 2003
- PRESS, W. H., TEUKOLSKY, S. A., VETTERLING, W. T., FLANNERY, B. P. Numerical Recipes in Fortran 77, 2ª edição, Volume 1, Cambridge, University Press, p. 223-230 1992
- REDDY M., LEE G., MCGREGOR R., JASPER W. Modeling of the Batch Dyeing Process, Washington, p. 2180-2184, Junho 1995
- ROBINSON, Tim et al. Remediation of dyes in textile effluents: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, v. 77, p. 247-255, 2001
- ROBINSON T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, Corncobs and Barley Husks on dye adsorption. Bioresource Technology, v.85, p.119-124, 2002

- RUTHEVEN, D. M. & GODDARD. Sorption and diffusion of C₈ aromatic hydrocarbons in faujasite type zeolites. Equilibrium isotherms and separation factors-zeolites, v. 6, p. 275-282, 1986
- SALEM V. Curso de Tingimento Têxtil - Golden Química do Brasil LTDA, Módulo 01, p. 14-16, 25-28, 49-53 e 65-74 e Módulo 02, p. 12-22, 2000
- SENAI. SP. Escola SENAI "Francisco Matarazzo". Processos Produtivos Têxteis: tecnologia têxtil, beneficiamentos têxteis. 1ª edição, São Paulo, p. 4, 2004
- SILVA A. et al. Tingimento de fibras de algodão com corantes reativos – resumo. Santa Catarina: Universidade Comunitária Regional de Chapecó, 2001
- SIVARAJ, Rajeshwari; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) for aqueous solutions. Waste Management, v. 21, p. 105-110, 2001
- TOGINHO FILHO, D. O. Catálogo de experimentos do laboratório integrado de física geral. Departamento de Física. Universidade Estadual de Londrina, agosto, p. 1-3, 2009
- TWARDOKUS, ROLF GUENTER. Reuso de água no processo de tingimento na indústria têxtil. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. 136p. Dissertação (Mestrado)
- VAIDYA, A. A. & DATYE, K. V. environmental pollution during chemical processing of synthetic fibers, Colourate, v. 14, p. 3-10, 1982
- WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of dye from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. Chemical Engineering Journal, v. 83, p. 201-206, 2001
- YANG, Qingxiang et al. Decolorization of azo dye, reactive black 5 and MnP production by yeast isolate: Debaryomyces Polymorphus. Biochemical Engineering Journal, v. 24, p. 249-253, 2005
- ZAMORA, Patrício P; SOUZA, Cláudio R. L. Degradação de corantes reativos pelo sistema Ferro Metálico/Peróxido de Hidrogênio. Química Nova, v. 28, nº 2, p. 226-228, 2005

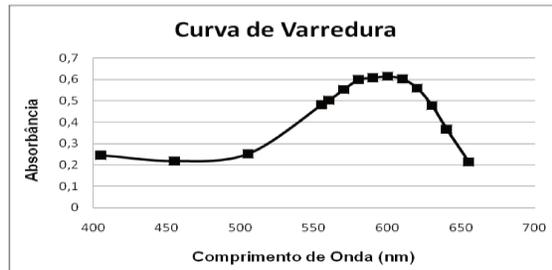
ANEXO A



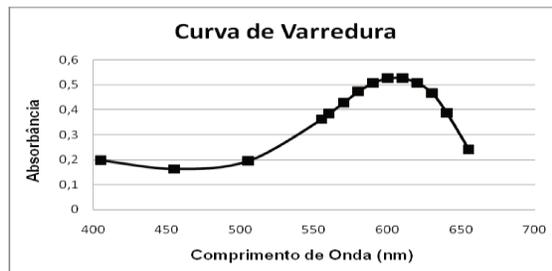
Corante BEZAKTIV S – MAX



Corante BEZAKTIV S – LF

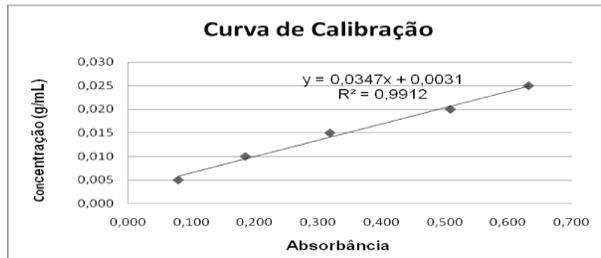


Corante Dimaren CL – R

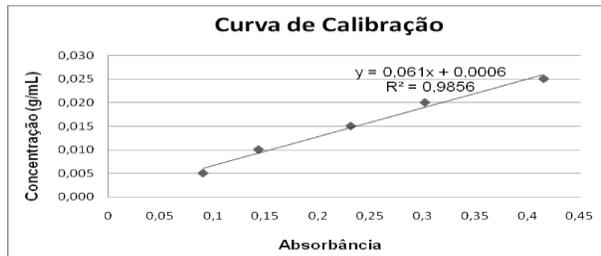


Corante Dimaren X/GN

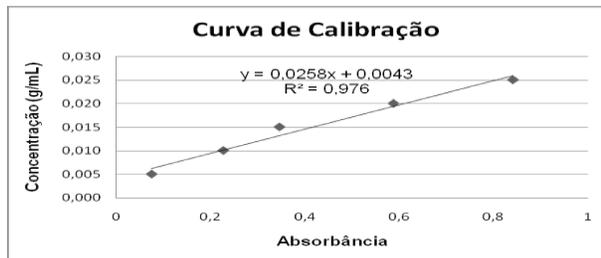
ANEXO B



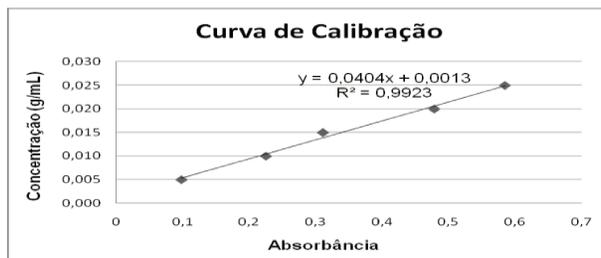
Corante BEZAKTIV S – MAX



Corante BEZAKTIV S – LF



Corante Dimaren CL – R



Corante Dimaren X/GN

ANEXO C

Tempo (min.)	Concentração (g/mL)	Cor (%)
0	-	0,00
5	0,160760	24,00
10	0,097701	68,00
15	0,086320	86,00
20	0,055371	99,00
25	0,084523	79,00
30	0,072651	83,00
35	0,068997	91,00
40	0,065440	101,00
45	0,055088	100,00

Corante BEZAKTIV S – MAX

Tempo (min.)	Concentração (g/mL)	Cor (%)
0	-	0,00
5	0,382226	33,60
10	0,348351	44,80
15	0,296196	58,80
20	0,295850	67,50
25	0,323951	63,70
30	0,304349	76,60
35	0,300506	75,90
40	0,272060	84,30
45	0,269254	100,00

Corante BEZAKTIV S – LF

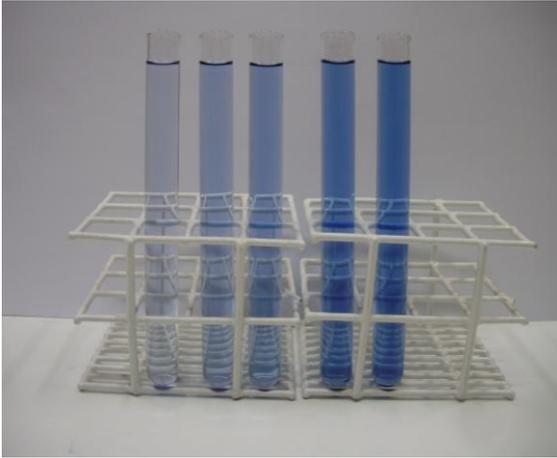
Tempo (min.)	Concentração (g/mL)	Cor (%)
0	-	0,00
5	0,298517	20,86
10	0,252825	50,77
15	0,131433	80,77
20	0,080933	103,91
25	0,170700	63,56
30	0,146333	73,58
35	0,118583	84,90
40	0,097500	91,89
45	0,092897	100,00

Corante Drimaren CL – R

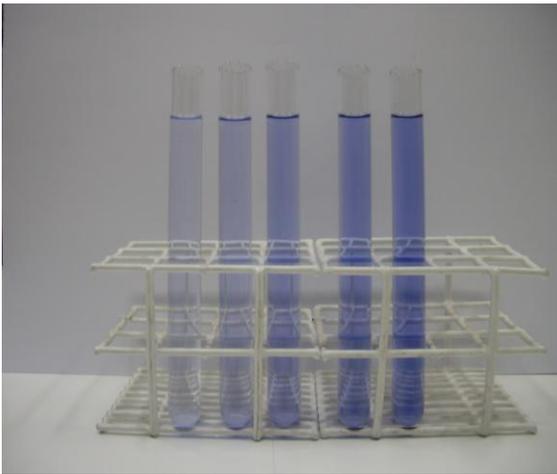
Tempo (min.)	Concentração (g/mL)	Cor (%)
0	-	0,00
5	0,160760	48,18
10	0,097701	86,87
15	0,086320	88,20
20	0,055371	98,46
25	0,084523	91,19
30	0,072651	84,03
35	0,068997	89,74
40	0,065440	93,34
45	0,055088	100,00

Corante Drimaren X/GN

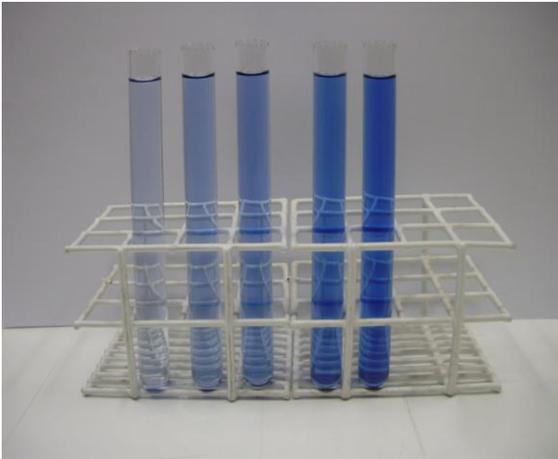
ANEXO D



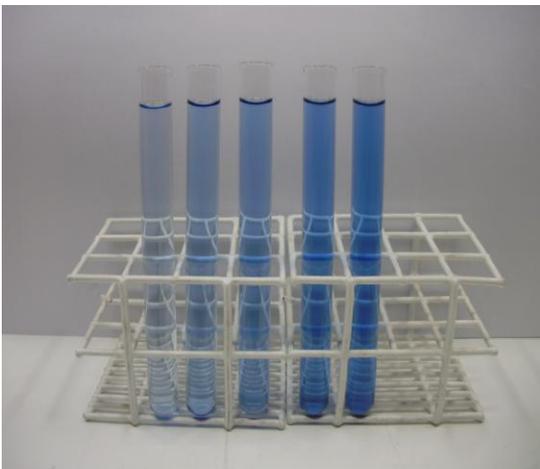
BEZAKTIV S - MAX



BEZAKTIV S - LF



Drimaren CL - R



Drimaren X/GN

ANEXO E

Este programa aplica o método de Newton Raphson para resolução de sistemas de equações não lineares.

```

C
C
C           NOME E FUNCOES DAS VARIAVEIS
C
C           EX - Erro permitido
C           E - Erro calculado
C           X - Vetor que contem os valores das variáveis das
C           equações
C           VA - Valor que multiplica o valor de uma variável
C
C
C           Implicit Real*8 (A-H,O-Z)
C           Common t(30),Xmt(30),Xmeq,raio,npo,alfa
C           DIMENSION X(10),F(10),E(10),AM(20,21)
C
C           IC=0
C           VA=1.001
C           NP=1
C
c           raio = raio do cilindro = a
c           alfa = relação entre volume da solução por volume do cilindro
C
C           open(unit=11,file='arq.dat',status='old')
C           read(11,*)Xmeq,raio,alfa,npo
C           do 5 i=1,npo
5           Read(11,*) t(i),Xmt(i)
C
C           X(1)=1.0d-08
C           WRITE(*,20) X(1)
20          FORMAT(2X,' D', ' = ',E12.5)
C           EX=0.001
C           WRITE(*,'(/,2X,A,2X,F5.2)') 'Erro porcentual permitido',EX
C
C           Determinação dos valores das funções
35          CALL SUBFUN (NP,X,F)
C           DO 40 I=1,NP
C           AM(I,NP+1)=-F(I)
40          CONTINUE
C           DO 50 J=1,NP
C           X(J)=X(J)*VA
C
C           Determinação dos novos valores das funções
C           CALL SUBFUN (NP,X,F)
C           X(J)=X(J)/VA
C           DO 50 I=1,NP
c           write(*,*) x(j),f(i),am(i,np+1)
C           AM(I,J)=(F(I)+AM(I,NP+1))/((VA-1.0)*X(J))
50          CONTINUE
  
```

```

C
C   Resolução do sistema de equações lineares
CALL GAUSS (NP,1,AM)
IC=IC+1
WRITE(*,*)
DO 70 I=1,NP
E(I)=AM(I,NP+1)*100.0/X(I)
X(I)=X(I)+AM(I,NP+1)
WRITE(*,60) I,X(I),E(I),F(I)
60  FORMAT(2X,I2,' X = ',e12.5,3X,'E = ',e12.5,3X,'F = ',e12.5)
70  CONTINUE
DO 80 I=1,NP
IF(ABS(E(I)).GT.EX) GO TO 35
80  CONTINUE
WRITE(*,90) IC
90  FORMAT(/,2X,' Convergiu em ',I3,' interacoes',/,/,2X,
* ' Valores obtidos: ')
DO 110 I=1,NP
WRITE(*,100) I,X(I)
100 FORMAT(2X,I2,' X', ' = ',e12.5)
110 CONTINUE
Call valor (X)
END

```

```

C
C   SUBROUTINE GAUSS(N,NS,A)
DOUBLE PRECISION A(20,21),X
N1=N+1
NT=N+NS
IF(N.EQ.1) GO TO 50
DO 40 I=2,N
IP=I-1
I1=IP
X=DABS(A(I1,I1))
DO 10 J=I,N
IF(DABS(A(J,I1)).LT.X) GO TO 10
X = DABS(A(J,I1))
IP=J
10  CONTINUE
IF(IP.EQ.I1) GO TO 30
DO 20 J=I1,NT
X = A(I1,J)
A(I1,J) = A(IP,J)
20  A(IP,J) = X
30  DO 40 J=I,N
X = A(J,I1)/A(I1,I1)
DO 40 K=I,NT
40  A(J,K) = A(J,K)-X*A(I1,K)
50  DO 70 IP=1,N
I = N1-IP
DO 70 K=N1,NT
A(I,K) = A(I,K)/A(I,I)

```



```
IF (I.EQ.1) GO TO 70
I1 = I-1
DO 60 J=1,I1
60  A(J,K) = A(J,K)-A(I,K)*A(J,I)
70  CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE SUBFUN (NE,XN,FC)
C
Implicit Real*8 (A-H,O-Z)
Dimension xn(10),fc(10)
Common t(30),Xmt(30),Xmeq,raio,mpo,alfa
C
aux1=raio*raio
somat=0.0
do 100 i=1,mpo
n=0
soma=0.0
x1=0.001
x2=3.2
10  aux2=4.0*alfa*(1.0+alfa)
call bisec(x1,x2,qn)
x1=qn+0.05
x2=qn+3.2
aux3=4.0+4.0*alfa+alfa*alfa*qn*qn
aux4=exp(-xn(1)*qn*qn*t(i)/aux1)*qn*qn*t(i)/aux1
aux5=aux2*aux4/aux3
soma=soma-aux5
n=n+1
if(abs(aux5/soma)*100.gt.0.001) go to 10
C
n=0
soma1=0.0
x1=0.001
x2=3.2
20  aux2=4.0*alfa*(1.0+alfa)
call bisec(x1,x2,qn)
x1=qn+0.05
x2=qn+3.2
aux3=4.0+4.0*alfa+alfa*alfa*qn*qn
aux4=exp(-xn(1)*qn*qn*t(i)/aux1)
aux5=aux2*aux4/aux3
soma1=soma1+aux5
n=n+1
if(abs(aux5/soma1)*100.gt.0.001) go to 20
C
aux6=(Xmt(i)/Xmeq - 1.0 + soma1)
C
100 somat=somat+aux6*soma
C
fc(NE)=somat
```



```
return
end

SUBROUTINE VALOR (XN)
C
Implicit Real*8 (A-H,O-Z)
Dimension xn(10)
Common t(30),Xmt(30),Xmeq,raio,npo,alfa
C
open(unit=12,file='sai.dat',status='unknown')
aux1=raio*raio
do 100 i=1,npo
C
soma=0.0
x1=0.001
x2=3.2
20  aux2=4.0*alfa*(1.0+alfa)
call bisec(x1,x2,qn)
x1=qn+0.05
x2=qn+3.2
aux3=4.0+4.0*alfa+alfa*alfa*qn*qn
aux4=exp(-xn(1)*qn*qn*t(i)/aux1)
aux5=aux2*aux4/aux3
soma=soma+aux5
if(abs(aux5/soma)*100.gt.0.001) go to 20
C
C
aux6=1.0 - soma
write(12,*)t(i),Xmt(i)/Xmeq,aux6
write(*,*)t(i),Xmt(i)/Xmeq,aux6
100 continue
C
return
end
C
C
Subroutine Bisec(x1,x2,rtbis)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
PARAMETER (JMAX=40)
call funqn(x2,f)
xacc=0.000001
fmid=f
call funqn(x1,f)
if(f*fmid.ge.0.) pause 'root must be bracketed in rtbis'
if(f.lt.0.)then
rtbis=x1
dx=x2-x1
else
rtbis=x2
dx=x1-x2
endif
do 11 j=1,JMAX
```



```

    dx=dx*.5
    xmid=rtbis+dx
    call funqn(xmid,f1)
    fmid=f1
    if(fmid.le.0.)rtbis=xmid
    if(abs(dx).lt.xacc .or. fmid.eq.0.0d0) return
11  continue
    pause 'too many bisections in rtbis'
    END

C
SUBROUTINE funqn (X,F)
C
C   A SUBROTINA funqn APRESANTA AS FUNCOES OBTIDAS PELA MINIMIZACAO
C
C   SERA SEMPRE ACIONADA
C
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C
c
alfa=1.0
f=alfa*x*bessj0(x)+2.0*bessj1(x)
C
c
RETURN
END
C

FUNCTION bessj0(x)
C   Returns the Bessel function J0(x) for any real x.
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
SAVE p1,p2,p3,p4,p5,q1,q2,q3,q4,q5,r1,r2,r3,r4,r5,r6,
* s1,s2,s3,s4,s5,s6
DATA p1,p2,p3,p4,p5/1.d0,-.1098628627d-2,.2734510407d-4,
* -.2073370639d-5,.2093887211d-6/, q1,q2,q3,q4,q5/-.1562499995d-1,
* .1430488765d-3,-.6911147651d-5,.7621095161d-6,-.934945152d-7/
DATA r1,r2,r3,r4,r5,r6/57568490574.d0,-13362590354.d0,
* 651619640.7d0,-11214424.18d0,77392.33017d0,-184.9052456d0/,
* s1,s2,s3,s4,s5,s6/57568490411.d0,1029532985.d0,
* 9494680.718d0,59272.64853d0,267.8532712d0,1.d0/
if(abs(x).lt.8.)then
y=x**2
bessj0=(r1+y*(r2+y*(r3+y*(r4+y*(r5+y*r6))))
* /(s1+y*(s2+y*(s3+y*(s4+y*(s5+y*s6))))
else
ax=abs(x)
z=8./ax
y=z**2
xx=ax-.785398164
bessj0=sqrt(.636619772/ax)*(cos(xx)*(p1+y*(p2+y*(p3+y*(p4+y*p5))))
* -z*sin(xx)*(q1+y*(q2+y*(q3+y*(q4+y*q5))))
endif
return
END

```

```

FUNCTION bessj1(x)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
c   Returns the Bessel function J1(x) for any real x.
  SAVE p1,p2,p3,p4,p5,q1,q2,q3,q4,q5,r1,r2,r3,r4,r5,r6,
  * s1,s2,s3,s4,s5,s6
  DATA r1,r2,r3,r4,r5,r6/72362614232.d0,-7895059235.d0,
  * 242396853.1d0,-2972611.439d0,15704.48260d0,-30.16036606d0/,
  * s1,s2,s3,s4,s5,s6/144725228442.d0,2300535178.d0,
  * 18583304.74d0,99447.43394d0,376.9991397d0,1.d0/
  DATA p1,p2,p3,p4,p5/1.d0,.183105d-2,-.3516396496d-4,
  * .2457520174d-5,-.240337019d-6/, q1,q2,q3,q4,q5/.04687499995d0,
  * -.2002690873d-3,.8449199096d-5,-.88228987d-6,.105787412d-6/
  if(abs(x).lt.8.)then
    y=x**2
    bessj1=x*(r1+y*(r2+y*(r3+y*(r4+y*(r5+y*r6))))
    * /(s1+y*(s2+y*(s3+y*(s4+y*(s5+y*s6))))
  else
    ax=abs(x)
    z=8./ax
    y=z**2
    xx=ax-2.356194491
    bessj1=sqrt(.636619772/ax)*(cos(xx)*(p1+y*(p2+y*(p3+y*(p4+y
    * *p5))))-z*sin(xx)*(q1+y*(q2+y*(q3+y*(q4+y*q5))))
    * *sign(1.,x)
  endif
  return
end

```