

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E
ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

**TINGIMENTO DE MALHAS DE POLIAMIDA/
ELASTANO COM SOLUÇÕES ALCOÓLICAS
VISANDO POTENCIAL APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA
TÊXTIL**

Antônio Luís Petters

Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto
Co-orientador: Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento

Caxias do Sul, 2022

ANTÔNIO LUÍS PETTERS

**TINGIMENTO DE MALHAS DE POLIAMIDA/
ELASTANO COM SOLUÇÕES ALCOÓLICAS
VISANDO POTENCIAL APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA
TÊXTIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientado pelo professor Dr. Matheus Poletto e co-orientado pelo professor Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

P499t Petters, Antônio Luís
Tingimento de malhas de poliamida/elastano com soluções alcoólicas visando potencial aplicação na indústria têxtil [recurso eletrônico] / Antônio Luís Petters. – 2022.
Dados eletrônicos.
Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2022.
Orientação: Matheus Poletto.
Coorientação: José Heriberto Oliveira do Nascimento.
Modo de acesso: World Wide Web
Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>
1. Corantes e tingimento. 2. Poliamidas. 3. Química têxtil. 4. Indústria têxtil. I. Poletto, Matheus, orient. II. Nascimento, José Heriberto Oliveira do, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 66.099.6

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

ANTÔNIO LUÍS PETTERS

**TINGIMENTO DE MALHAS DE POLIAMIDA/
ELASTANO COM SOLUÇÕES ALCOÓLICAS
VISANDO POTENCIAL APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA
TÊXTIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientado pelo professor Dr. Matheus Poletto e co-orientado pelo professor Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 22 DE JULHO DE 2022

Orientador:

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Co-orientador:

Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ademir José Zattera
Universidade de caxias do Sul – UCS

Profª Drª Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Profª Drª Késia Karina de Oliveira Souto Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus pais, Lori e José que sempre lutaram para que seus filhos estudassem apesar de todas as dificuldades. Aos meus tios Nelsi e Claudio (in memorian) pelo apoio na minha formação.

A minha esposa Manoela e filha Maria Luiza pelo amor, paciência e ajuda em toda a jornada do mestrado e na jornada da vida.

Aos meus orientadores Matheus Poletto e José Heriberto Oliveira do Nascimento pelo grande tempo dedicado a mim, sempre colaborando para o meu crescimento e amadurecimento como estudante e pesquisador.

Aos membros desta banca por aceitarem colaborar na construção e melhoria deste trabalho.

Aos demais professores do programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias que sempre exerceram seu papel de mestres de maneira exemplar, não medindo esforços para a construção do conhecimento.

A empresa Pettenati por me acolher como profissional nestes últimos quatorze anos e auxiliar com os recursos para o desenvolvimento deste projeto.

A empresa Goldem Química pela parceria e possibilidade de utilizar a sua estrutura fabril para realizar parte dos experimentos deste trabalho.

Ao CAPES pelos recursos financeiros que proporcionaram esta jornada de aprendizado.

“ Quando a mente está pensando, está falando consigo mesma”

Platão

RESUMO

A indústria têxtil é conhecida por utilizar uma grande quantidade de insumos em seu processo produtivo. O aumento da preocupação com as questões que envolvem a conservação do meio ambiente acarreta a busca por processos produtivos que possam consumir uma menor quantidade de recursos naturais. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da utilização de soluções alcoólicas na redução da temperatura do processo de tingimento e nas propriedades físicas e químicas da malha. Foram utilizados no tingimento soluções de etanol, butanol e fenilmetanol. A concentração do álcool no banho foi fixada inicialmente em 25 g/l, enquanto a temperatura final do tingimento foi igual a 50°C. As amostras tingidas foram comparadas com a amostra padrão que em seu tingimento contém ácido acético, corante preto ácido 194 e um agente igualizante. O processo de tingimento foi realizado conforme procedimento operacional padrão realizado na indústria, a 100°C. As amostras foram avaliadas por meio de espectroscopia de reflectância difusa atenuada, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), ensaios de solidez da cor e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados demonstraram que o valor de K/S para a amostra padrão foi de 31,4 ao final do processo. A utilização de etanol e butanol reduziu os valores de K/S para 6,9 e 18,2, respectivamente. O melhor rendimento colorimétrico foi alcançado com a utilização de fenilmetanol apresentando um valor de K/S igual a 28,7 com temperatura de tingimento de 50°C. O tratamento com os álcoois testados não acarretou o surgimento de novas bandas nos espectros de FTIR. As análises realizadas utilizando o MEV comprovaram que os diferentes processos de tingimento testados não modificaram a estrutura física da fibra de poliamida. Os testes de DRX demonstram que as amostras não tiveram modificação nas suas distâncias interplanares. Os resultados de solidez da cor são similares entre a amostra padrão e o fenilmetanol. A utilização de fenilmetanol contribuiu de forma efetiva na redução da temperatura do banho de tingimento sem causar modificações significativas na estrutura química e morfológica das fibras analisadas.

Palavras-chave: poliamida, álcool benzílico, tingimento, química têxtil.

ABSTRACT

The textile industry is known for using a large amount of inputs in its production process. The increased concern with issues involving environmental conservation leads to the search for production processes that can consume a smaller amount of natural resources. In this context, the present work aims to evaluate the effect of the use of alcoholic solutions in the reduction of the temperature of the dyeing process and in the physical and chemical properties of the mesh. Solutions of ethanol, butanol and phenylmethanol were used in the dyeing. The alcohol concentration in the bath was initially set at 25 g/l, while the final dyeing temperature was 50°C. The dyed samples were compared with the standard sample which in its dyeing contains acetic acid, acid black dye 194 and an equalizing agent. The dyeing process was carried out according to the standard operating procedure performed in the industry, at 100°C. The samples were evaluated by means of attenuated diffuse reflectance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), color fastness assays and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the K/S value for the standard sample was 31.4 at the end of the process. The use of ethanol and butanol reduced the K/S values to 6.9 and 18.2, respectively. The best colorimetric yield was achieved with the use of phenylmethanol presenting a K/S value equal to 28.7 with a dyeing temperature of 50°C. Treatment with the tested alcohols did not lead to the emergence of new bands in the FTIR spectra. The analyzes carried out using the SEM showed that the different dyeing processes tested did not change the physical structure of the polyamide fiber. XRD tests demonstrate that the samples had no change in their interplanar distances. Color fastness results are similar between the standard sample and phenylmethanol. The use of phenylmethanol contributed effectively in reducing the temperature of the dyeing bath without causing significant changes in the chemical and morphological structure of the analyzed fibers.

Keywords: polyamide, benzyl alcohol, dyeing, textile chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo de fibras têxteis no Brasil, em mil toneladas (Adaptado de ABIT, 2020a).....	18
Figura 2 – Classificação das fibras têxteis naturais (ALVES, 2015).....	19
Figura 3 – Classificação das fibras têxteis não naturais (ALVES, 2015).....	20
Figura 4 – Processo de fabricação de fibras sintéticas (RHODIA, 2000).....	21
Figura 5 – Estrutura cristalina e amorfa de moléculas poliméricas de fibras têxteis (WARDMAN, 2018).....	22
Figura 6 – Reação de obtenção da Poliamida 6,6 (SALEM, 2010).....	23
Figura 7 – Fases da fiação da fibra de algodão (VELLOSO SARMENTO GOMES, 2016).....	24
Figura 8 – Fluxo reduzido da indústria têxtil (BNDES, 2020).....	25
Figura 9 – Estrutura do tecido plano e tecido de malha (AUDACES, 2020).....	26
Figura 10 – Cinética do tingimento em três etapas (A, B e C) (WARDMAN, 2018).....	29
Figura 11 – Secção transversal e longitudinal da fibra nas etapas de tingimento (WARDMANN, 2018).....	30
Figura 12 – Mecanismo de tingimento da poliamida (SALEM, 2010).....	32
Figura 13 – Classificação dos corantes ácidos e suas características (SALEM, 2010).....	33
Figura 14 – Gráficos de tingimento dos corantes do grupo 1 e grupo 2 (a) e do grupo 3 (b) (WARMAN, 2018).....	35
Figura 15 – Mistura substantiva de cores (WARDMAN, 2018).....	37
Figura 16 – Estrutura de distribuição de cor de Munsell (WARDMAN, 2018).....	38
Figura 17 – Amostras de tingimentos sem e com preparação de descarga de plasma (GASI <i>et al</i> , 2020).....	40
Figura 18 – Estrutura química do Deca-metilciclopentasiloxano (D5) (SALEEM, 2020).....	41
Figura 19 – Fórmula química do cloreto de colina (a) e da uréia (b).....	43
Figura 20 – Estrutura do corante Preto Ácido 194 (SEBASTIANO <i>et al</i> ,	

2012).....	44
Figura 21 – Processo de tingimento industrial da poliamida.....	45
Figura 22 – Gráfico de processo de tingimento da poliamida em laboratório.....	47
Figura 23 – Gráfico do tingimento de poliamida a baixa temperatura.....	50
Figura 24 – Curva de saturação K/S versus comprimento de onda.....	52
Figura 25 – Curva de saturação K/S versus concentração de corante.....	53
Figura 26 – Curva de saturação K/S versus concentração de corante.....	54
Figura 27 – Curva de montagem do corante C. I. Preto Ácido 194 no processo a 100°C.....	55
Figura 28 – Curva de montagem do corante C. I. Preto Ácido 194 no processo a 50°C.....	57
Figura 29 – Triplicata das amostras TEC4, TEC5, TEC6 e TEC7.....	59
Figura 30 – Curva de montagem do corante Preto Ácido 194 no processo a 50°C com variações da quantidade de álcool benzílico.....	60
Figura 31 – Amostras dos tingimentos TEC5, TEC8 e TEC9.....	61
Figura 32 – Curvas de montagem do corante C. I. Preto Ácido 194 utilizando álcool benzílico com variações na temperatura de processamento.....	62
Figura 33 – Amostras dos tingimentos TEC9, TEC10 e TEC11.....	63
Figura 34 – Curvas de montagem do corante C. I. Preto Ácido 194 em diferentes processos.....	65
Figura 35 – Amostras dos tingimentos TEC2, TEC5 e TEC11.....	67
Figura 36 – Espectro de FTIR / ATR das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6.....	68
Figura 37 - Micrografia no MEV da amostra TEC1, com magnitude de 2000x.....	69
Figura 38 – Micrografia no MEV (TEC1), com magnitude de (a) 500x e (b) 125x.....	70
Figura 39 – Micrografias no MEV de TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6 com ampliação de 2000x.....	70
Figura 40 – Difratoograma das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6.....	71
Figura 41 – Curva termogravimétrica (TG) das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6.....	72
Figura 42 – Curvas termogravimétricas (DTG) das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6.....	74

Figura 43 – Amostras dos testes de solidez a lavagem (A) e solidez a água (B).....	75
---	----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação dos corantes por aplicação (SALEM, 2010).....	27
Quadro 2 – Produtos químicos utilizados por fase de processo (SALEM, 2010).....	28
Quadro 3 – Estrutura química dos Produtos Químicos e Corantes (RADEI <i>et al</i> , 2018).....	42
Quadro 4 – Identificação das amostras.....	48
Quadro 5 – Conjunto de amostras do TEC1.....	56
Quadro 6 – Comparativo entre amostras TEC4, TEC5, TEC6 e TEC7.....	58
Quadro 7 – Comparativo entre amostras TEC5, TEC8 e TEC9.....	61
Quadro 8 – Comparativo das amostras TEC9, TEC10 e TEC11.....	63
Quadro 9 – Comparativo das amostras TEC2, TEC5 e TEC11.....	66
Quadro 10 – Bandas de espectro da poliamida.....	68
Quadro 11 – Valores do Difratoograma das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6.....	72
Quadro 12 – Valores das temperaturas de degradação da poliamida 6,6 nas curvas termogravimétricas.....	73
Quadro 13 – Notas dos testes de Solidez.....	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA.....	16
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
4.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL BRASILEIRA.....	17
4.1.1 Histórico da indústria têxtil.....	17
4.1.2 A indústria têxtil brasileira na atualidade.....	17
4.2 FIBRAS TÊXTEIS.....	18
4.3 FLUXO DE PROCESSO EM UMA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	23
4.4 CORANTES E AUXILIARES QUÍMICOS.....	26
4.5 ASPECTOS CINÉTICOS DO TINGIMENTO.....	29
4.6 TINGIMENTO DA POLIAMIDA.....	31
4.7 COR E COLORIMETRIA.....	36
4.7.1 Conceito fundamental de cor.....	36
4.7.2 Colorimetria.....	37
4.7.3 Lei de Kubelka-Munk.....	39
4.8 ESTADO DA ARTE.....	39
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
5.1 MATERIAIS.....	44
5.2 METODOLOGIA.....	45
5.2.1 Preparação do tecido.....	46
5.2.2 Definição do Processo de Tingimento Padrão.....	46
5.2.3 Identificação das amostras analisadas.....	47
5.2.4 Primeira Etapa.....	49
5.2.5 Segunda Etapa.....	49

5.2.6	Terceira Etapa.....	50
5.2.7	Quarta Etapa.....	50
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	50
5.3.1	Espectrofotometria de Reflectância.....	50
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
5.3.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	51
5.3.4	Difração de Raios X (DRX).....	51
5.3.5	Termogravimetria (TG).....	51
5.3.6	Ensaio de Características de Solidez Úmida.....	51
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
6.1	ESPECTROFOTOMETRIA DE REFLECTÂNCIA.....	52
6.1.1	Determinação do processo padrão.....	52
6.1.2	Influência dos Produtos Auxiliares no Tingimento Padrão.....	54
6.1.3	Tingimento com Soluções Alcoólicas.....	57
6.1.4	Variação da concentração da solução alcoólica.....	59
6.1.5	Variação da temperatura de processamento.....	62
6.1.6	Comparando diferentes processos.....	64
6.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	67
6.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	69
6.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	71
6.5	TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	72
6.6	ENSAIOS DE CARACTERÍSTICAS DE SOLIDEZ ÚMIDA.....	74
7.	CONCLUSÃO.....	77
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
	REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um segmento industrial de grande importância no Brasil sendo responsável pela produção média de 1550 mil toneladas de produtos têxteis no período entre 2013 e 2018 (ABIT, 2020a). Este montante por sua vez pode ser classificado pelo tipo de fibra que foi processada, as fibras podem ser divididas em fibras de origem natural, artificial e sintéticas. As fibras sintéticas consumidas no Brasil em 2018 representaram 773,2 mil toneladas correspondendo a 50,5% do total consumido. As fibras sintéticas por sua vez são subdivididas em fibras de poliamida, poliéster, acrílico e polipropileno (SALEM, 2010). O consumo da fibra de poliamida correspondeu a 10,4% do percentual das fibras sintéticas utilizadas no país. Desta forma, em torno de 80 mil toneladas de fibras de poliamida foram processadas no Brasil durante o ano de 2018 (ABIT, 2020a).

A expectativa de crescimento do mercado para produtos têxteis no país é de 2,8% ao ano até o ano de 2025. Este aumento, no entanto, deve ocorrer devido ao incremento na procura por tecidos fabricados com fibras sintéticas. Estes dados ressaltam a importância destas fibras na composição geral do consumo do mercado brasileiro (MONTIBELLER; LOPO, 2019).

Os principais recursos utilizados para o processo de tingimento das fibras de poliamida e suas misturas na indústria têxtil são a água e a quantidade de energia necessária para aquecer esta água até a temperatura de tingimento usual da fibra, que situa-se entre 98 e 105°C. A quantidade de água utilizada está diretamente relacionada com as características dos equipamentos empregados no processo. Estes equipamentos geralmente trabalham com uma quantidade de água entre 5 a 12 vezes a massa da fibra que está sendo processada pelo equipamento. Considerando a quantidade de fibras de poliamida processada anualmente no país, associado ao elevado consumo de água e ao gasto energético necessário para aquecer o banho de tingimento, torna-se necessário realizar estudos que busquem a redução do uso de insumos no processo.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um método de tingimento de malha de poliamida / elastano, onde o produto têxtil final tenha as mesmas características de desempenho técnico de um tecido processado pelo sistema convencional, mas com economia na utilização de recursos energéticos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da utilização de soluções alcoólicas no processo de tingimento e nas propriedades físicas, químicas e térmicas da fibra de poliamida e elastano.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Verificar se a utilização de etanol, butanol e fenilmetanol possibilita a redução da temperatura de processo durante o tingimento da poliamida.

Analisar e caracterizar a ocorrência de possíveis modificações nas propriedades químicas (FTIR), morfológicas (MEV) e térmicas (TGA) das fibras de poliamida antes e após o processo de tratamento convencional e tratamento com os álcoois propostos.

Caracterizar os resultados quanto ao controle de qualidade da solidez da cor para as fibras de poliamida obtidas após o tingimento processado pelo sistema atual e pelo processo utilizando os álcoois propostos.

3. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

A indústria têxtil é conhecida por utilizar uma grande quantidade de insumos em seu processo produtivo. Durante o tingimento das fibras são utilizadas grandes quantidades de água e energia. Por outro lado, o aumento da preocupação com as questões que envolvem a conservação do meio ambiente acarreta na busca por processos produtivos mais otimizados e que possam consumir uma menor quantidade de recursos naturais. Na literatura existem poucos estudos sobre a utilização de soluções alcoólicas que possam auxiliar no tingimento das fibras de poliamida, reduzindo a temperatura do banho de tingimento (SUN, 1994; QUEIRÓS DOMINGUES; ROCHA GOMES; MARTINS, 2003; RIETZLER, BECHTOLD, PHAM, 2018). Alguns estudos utilizam solventes tóxicos como o metanol (SUN, 1994; LIU et al., 2013). Assim, o presente estudo avalia a utilização de outros álcoois que quando utilizados nos banhos de tingimento de fibras têxteis de poliamida possam causar a redução da temperatura de aquecimento do banho, reduzindo o consumo energético do processo.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL BRASILEIRA

4.1.1 Histórico da indústria têxtil

A indústria têxtil no Brasil iniciou logo após o descobrimento. Há relatos que os índios brasileiros já conheciam o algodão antes da chegada dos portugueses. No período colonial brasileiro já havia uma cultura algodoeira forte no Nordeste e no Norte do país. A industrialização inicia com a criação de diversas manufaturas têxteis para processar esta matéria-prima, já que neste momento o Brasil era produtor de matérias-primas para Portugal. Em 1785 o processo de manufatura foi proibido, visto que o governo português queria que toda a mão de obra do Brasil estivesse direcionada para a produção de matérias-primas agrícolas e minérios. Somente em 1808 com a vinda da família real ao Brasil a atividade foi retomada (FUJITA; JORENTE, 2015).

Outro momento histórico importante na indústria têxtil nacional aconteceu durante a Segunda Guerra Mundial. Durante os anos da guerra os países envolvidos no conflito tiveram seus recursos desviados para produção militar abrindo espaço para o crescimento da produção brasileira. Neste período o crescimento das exportações de têxteis brasileiras aumentou em 15 vezes. O Brasil ocupou naquele momento o posto de segundo maior produtor mundial de artigos têxteis (FUJITA; JORENTE, 2015).

Em 1995, depois de uma série de acordos internacionais que tiveram como objetivo resguardar os parques industriais de diversos países, foi criado o acordo sobre artigos têxteis e de vestuário (ATV) que previu o fim das restrições no comércio mundial de produtos têxteis. O mercado têxtil brasileiro sentiu fortemente os efeitos deste acordo, pois o investimento em modernização do parque industrial, bem como a qualidade geral dos produtos fabricados internamente estava abaixo da média do mercado internacional (CHANG; MANFREDINE, 1999).

4.1.2 A indústria têxtil brasileira na atualidade

A indústria têxtil e de confecção é uma indústria representativa no Brasil, sendo responsável por um faturamento de 48,3 bilhões de reais em 2018. Este número representa 5,7% do faturamento da indústria de transformação nacional. A produção de peças no ano de 2018 alcançou a marca de 8,9 bilhões de unidades o que totaliza um valor de 1,2

milhões de toneladas de produção têxtil nacional (ABIT, 2020a).

Segundo o relatório da Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) o total de fibras consumidas no Brasil no ano de 2018 foi de 1531 mil toneladas, demonstrando assim a continuidade da tendência de crescimento observada a partir do ano de 2017, que pôs fim a uma sequência de quedas de consumo que vinha sendo observada desde 2013 (ABIT, 2020a), como pode ser observado na Figura 1.

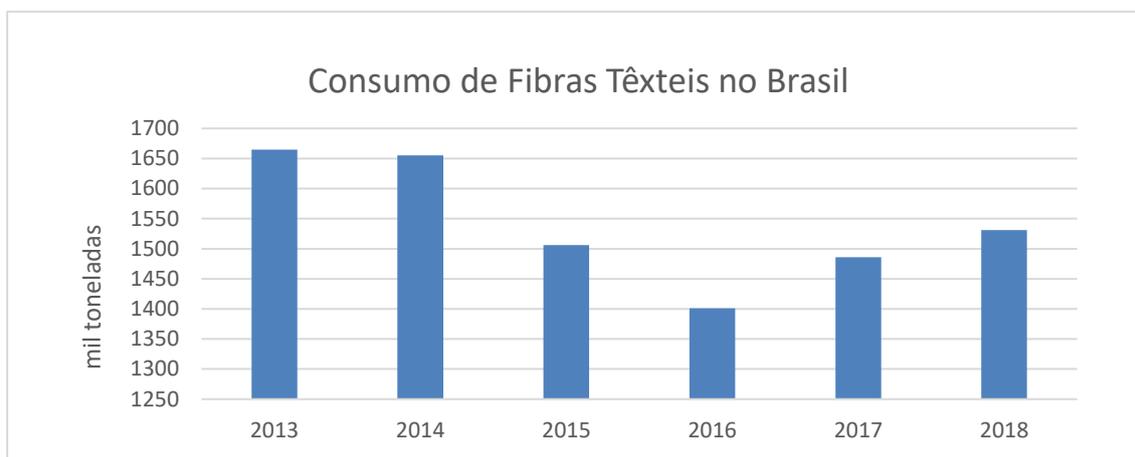


Figura 1: Consumo de fibras têxteis no Brasil, em mil toneladas (ABIT 2020a).

Do ponto de vista da balança comercial a situação brasileira é desfavorável no montante de 3,1 bilhões de dólares, sendo o total de exportações brasileiras de 2,4 bilhões de dólares e o valor das importações de 5,7 bilhões de dólares, dados relativos ao total da movimentação comercial com exclusão do algodão em fibra em 2017 (ABIT, 2020b). A relação comercial do Brasil no setor têxtil é muito forte com a China. Os dados do ano de 2018 reforçam esta afirmação, pois do total de importações realizadas pelo Brasil de peças já confeccionadas, 68,96 % foram realizadas do país oriental. O total de importações realizadas em 2018 alcançou a marca de 119 mil toneladas de artigos de vestuário (ABIT, 2020c). Em relação a geração de empregos o setor é responsável pela geração de 1,5 milhões de empregos diretos e 8 milhões de indiretos. A indústria têxtil é o segundo maior empregador da indústria de transformação brasileira. Este número representa 16,7% dos empregos da indústria de transformação (ABIT, 2020b).

4.2 FIBRAS TÊXTEIS

As fibras têxteis podem ser subdivididas em dois grandes grupos: fibras naturais e

fibras não naturais ou também chamadas de fibras químicas. Cada um destes dois grupos pode ser dividido de acordo com sua natureza química. O grupo das fibras naturais pode ser dividido em dois subgrupos principais. O subgrupo das fibras proteicas, são feitas de uma proteína chamada queratina, neste subgrupo estão as fibras animais tais como a lã e os pelos. A lã de ovelha é a das representantes mais importantes deste subgrupo. Destaca-se ainda o subgrupo das fibras celulósicas, que são aquelas obtidas a partir de caule, folhas ou sementes de plantas (WARDMAN, 2018). Este subgrupo tem na fibra de algodão o seu maior expoente. Na Figura 2 apresenta-se esquematicamente a divisão das fibras naturais.

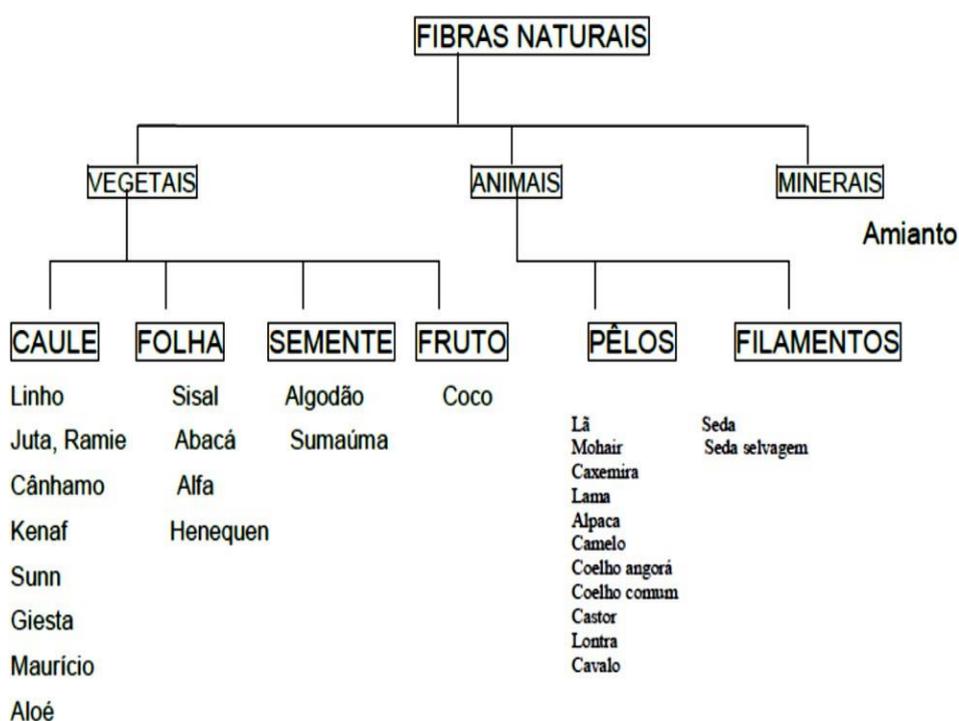


Figura 2 – Classificação das fibras têxteis naturais (ALVES, 2015).

O grupo das fibras de origem química está subdividida em duas partes, as fibras de origem artificial e as fibras de origem sintéticas. As fibras artificiais ou também chamadas fibras regeneradas são aquelas que possuem sua origem em um polímero natural e foram processadas quimicamente para que sejam conferidas novas características para as mesmas, a fibra de viscose, que tem sua origem na madeira é um exemplo deste tipo de fibra.

As fibras sintéticas são produzidas a partir de recursos não renováveis, principalmente do petróleo. Esta classe de fibras é fabricada por meio de reações químicas de obtenção, como por exemplo adição simples (polimerização) ou adição com

perda de água (policondensação) gerando moléculas de cadeias lineares com alto peso molecular (SALEM, 2010; WARDMAN, 2018). Na Figura 3 apresenta-se em esquema a divisão das fibras não naturais e os respectivos polímeros ou copolímeros.

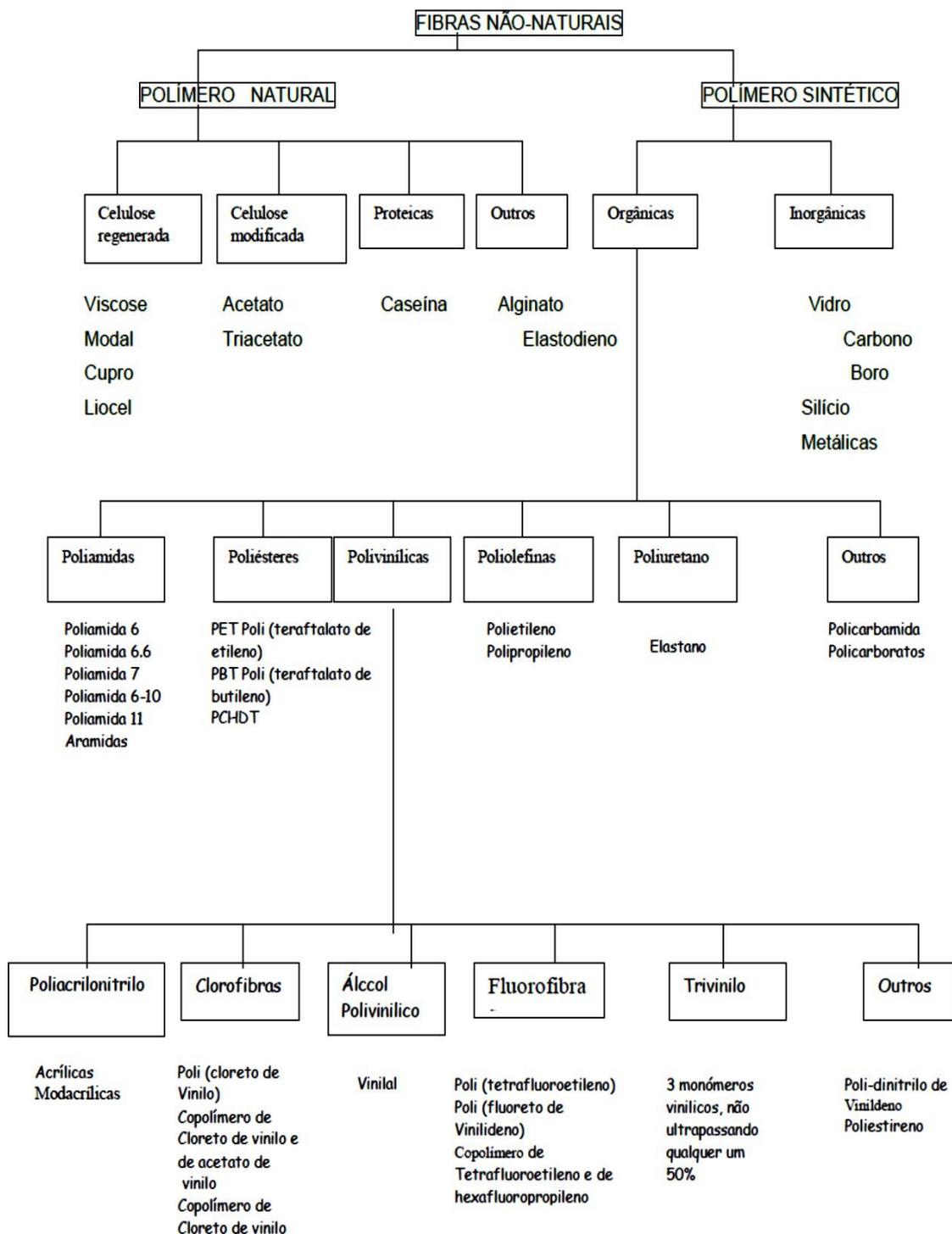


Figura 3 – Classificação das fibras têxteis não naturais (ALVES, 2015).

No grupo das fibras químicas ou não naturais vale salientar a importância das fibras

de origem de polímeros sintéticos, estes polímeros por sua vez são subdivididos em fibras originárias de policondensação e polimerização de adição.

A reação química de obtenção de fibras sintéticas é realizada em reatores químicos onde ocorrem reações de polimerização, formando o monômero, que posteriormente reage entre si formando o polímero. A massa de fibras produzida é submetida a vários processos físicos originando assim os filamentos. Estes filamentos sofrem posterior estiragem, torção e enrolamento (SALEM; DE MARCHI; MENEZES, 2005). A Figura 4 mostra o processo de obtenção das fibras sintéticas.

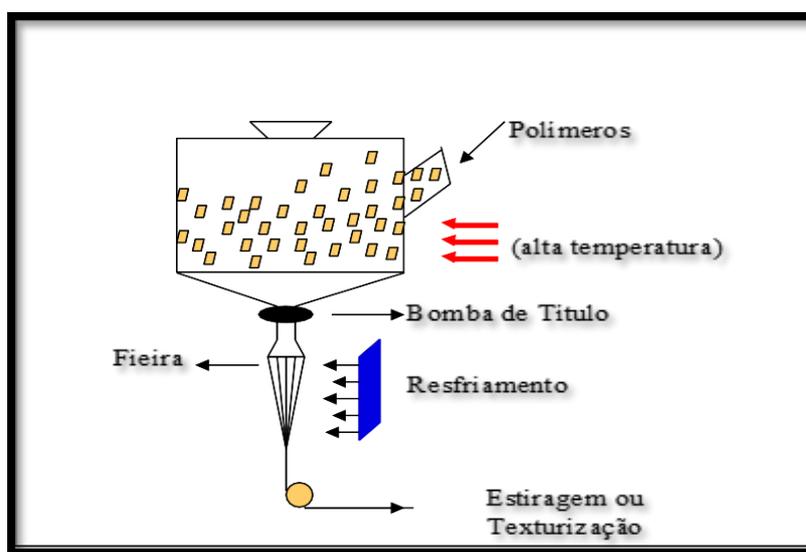


Figura 4: Processo de fabricação de fibras sintéticas (RHODIA, 2000).

Os tipos de fibras têxteis sintéticas recebem nomes genéricos que são baseados nos grupos químicos comuns que conferem as propriedades características das mesmas, como por exemplo os grupos $-COO-$ na fibra de poliéster, $-CONH-$ na fibra de poliamida e $-(CH_2-CH-CN)-$ na fibra de acrílico (WARDMAN, 2018).

As cadeias poliméricas que constituem as fibras são muito longas quando comparadas com a sua largura, a orientação e a capacidade da formação de ligações intermoleculares tem influência nas propriedades da fibra. Estas ligações influenciam em características como resistência e rigidez. O alinhamento das cadeias poliméricas vizinhas umas com as outras, propiciam que as forças de atração as mantenham unidas, promovendo entre estas cadeias coesão e cristalinidade. A formação de regiões cristalinas ocorre onde forma-se um alinhamento das cadeias poliméricas, gerando assim elevado grau de orientação.. Existem também regiões onde há pouca orientação das cadeias

poliméricas, estas regiões são chamadas de amorfas. Geralmente são estas regiões que sofrem a ação de produtos químicos ou corantes pela maior facilidade de acesso a estrutura da fibra (WARDMAN, 2018). A Figura 5 representa a estrutura cristalina e amorfa formada nas cadeias poliméricas.

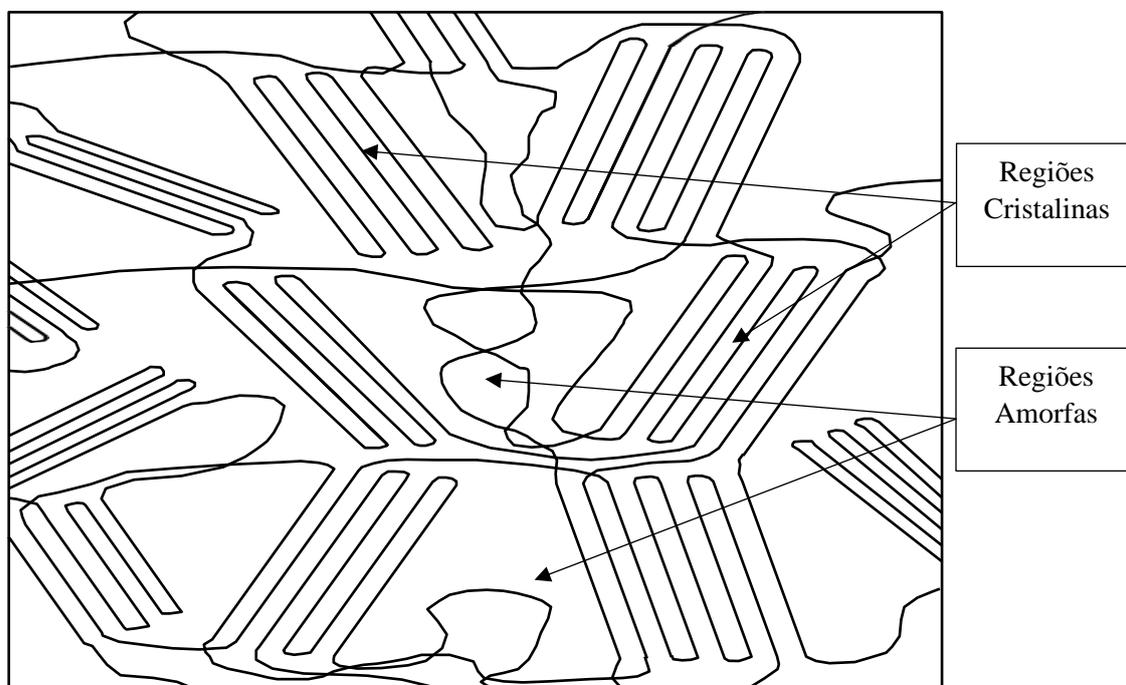


Figura 5 – Estruturas cristalina e amorfa em fibras têxteis de natureza polimérica (WARDMAN, 2018).

Uma característica muito importante no tingimento de fibras têxteis é a temperatura de transição vítrea do polímero que objetiva-se processar. Temperaturas de processamento acima da T_g tornam a estrutura do polímero mais acessível para as moléculas de produtos químicos e de corantes (RADEI; CARRIÓN-FITE; ARDANUY; CANAL, 2018).

No resfriamento do processo de tingimento as temperaturas abaixo da T_g auxiliam nas características de solidez pois as moléculas do corante ficam retidas na matriz polimérica.

Dentre as fibras de origem química derivadas de polímeros sintéticos obtidos pelo processo de policondensação destaca-se a poliamida. Esta fibra é empregada desde a fabricação de tecidos automotivos, vestuário, tecidos técnicos e ainda carpetes. O processo de produção da poliamida é realizado a partir de uma reação de polimerização por condensação de um grupo amina e um ácido carboxílico, como mostra a Figura 6. Geralmente são usados o ácido adípico e a hexametilenodiamina (SALEM, 2010).

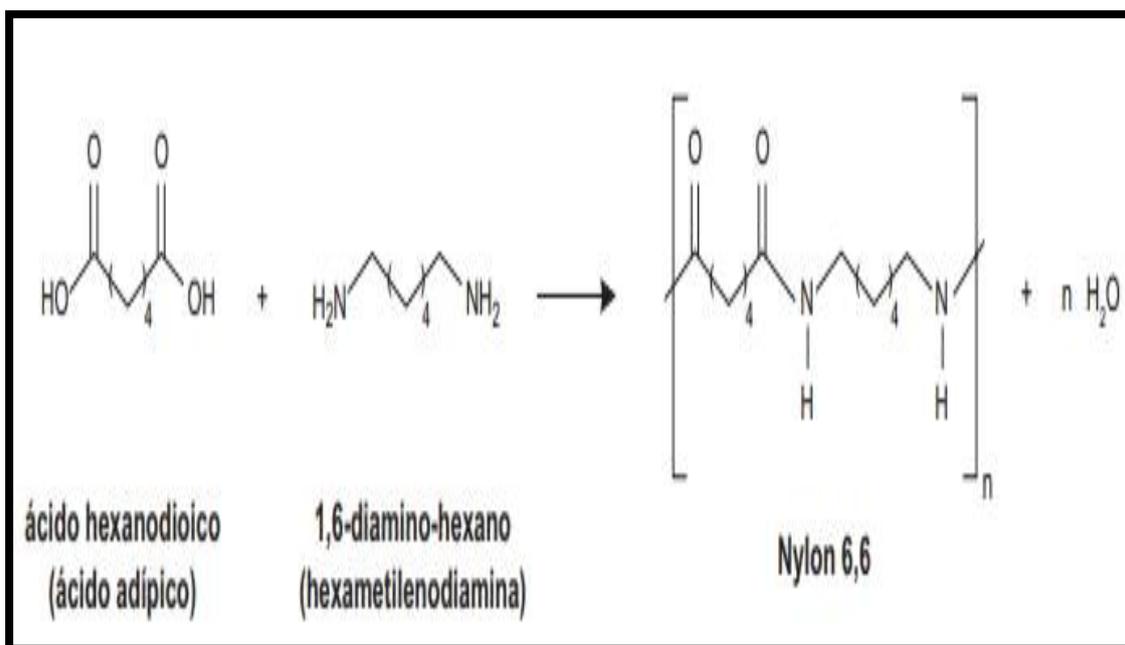


Figura 6 – Reação de obtenção da poliamida 6,6 (SALEM, 2010).

A poliamida 6,6 recebeu este nome pois o ácido dicarboxílico utilizado possui seis átomos de carbono, assim com a diamina utilizada. Verificou-se que esta poliamida é a mais indicada para a fabricação de fibras porque os grupos metileno na unidade de repetição proporcionam a fibra equilíbrio entre o caráter hidrofóbico e o caráter hidrofílico dos grupos amida presentes (WARDMAN, 2018).

4.3 FLUXO DE PROCESSO EM UMA INDÚSTRIA TÊXTIL

O processo produtivo dentro da indústria têxtil é muito longo, e de acordo com a classificação das fibras, possui vários pontos de origem diferentes. As fibras químicas sintéticas, como o nylon, poliéster, lycra e polipropileno são produzidas pelas indústrias químicas. O produto final destas indústrias podem ser os filamentos contínuos ou formas intermediárias denominadas tops ou fita, que posteriormente são transformadas em fibras cortadas dentro das fiações (SALEM; DE MARCHI; MENEZES, 2005). O processamento das fibras químicas artificiais é muito semelhante, porém antes do processo de extrusão que ambas são submetidas, as fibras químicas artificiais sofrem processos de solubilização, uma vez que sua origem são matérias-primas como a celulose de origem natural (BONA; ISNARDI; STRANEO, 1991).

As fibras de origem natural, onde estão englobadas a lã, seda, algodão dentre outras são processadas por sua vez de formas muito específicas e diferentes entre si. Sendo a fibra de algodão a de maior importância comercial e econômica dentre elas, na Figura 7 mostra-se as fases da fiação da fibra algodão, desde a planta do algodoeiro até a obtenção da linha ou fio. O processamento do algodão depois da colheita inicia em plantas industriais denominadas de fiações. As fiações processam a fibra por uma série de máquinas, que geralmente estão dispostas em setores produtivos dentro das empresas. O processo de transformação mecânica que estas fibras são submetidas é extenso. Abrange desde operações de limpeza, paralelização, estiragem, duplicação e torção. Cada uma destas operações é realizada por um tipo de maquinário específico.



Figura 7 – Fases da fiação da fibra de algodão (VELLOSO SARMENTO GOMES *et al*, 2016).

A Figura 8 exemplifica o processo desde a classificação da fibra até o uso final. Uma vez transformado em fio, o mesmo segue para a etapa seguinte, que é o processo de fabricação do tecido propriamente dito.

Este entrelaçamento de fios pode ser realizado de várias maneiras, as principais descritas no fluxo reduzido exibido na Figura 8, são o processo de tecelagem plana onde as máquinas utilizadas são os teares planos e o processo de malharia circular onde as máquinas utilizadas são as máquinas de malharia circular. O entrelaçamento pode facilitar ou dificultar o processo de tingimento, pois cada tipo de material deve ser processado em

um tipo de máquina específica, a gramatura elevada pode dificultar as características cinéticas de tingimento (BONA; ISNARDI; STRANEO, 1991.)

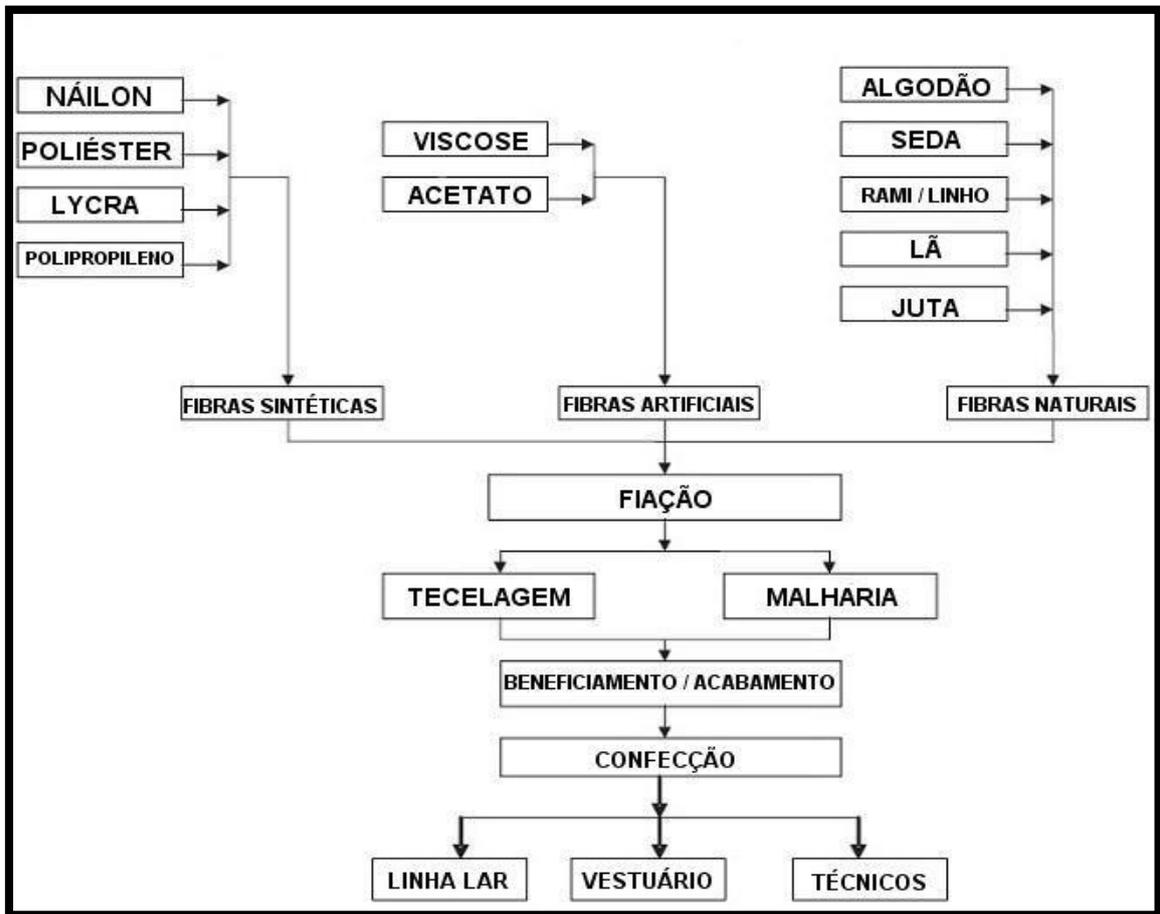


Figura 8 – Fluxo reduzido da indústria têxtil (BNDES,2020).

Os tecidos planos são obtidos pelo entrelaçamento no sentido longitudinal denominados de fios de urdume e no sentido transversal denominados de fios de trama. Na Figura 9 (a) os fios em amarelo representam o urdume e os fios azuis representam as tramas. Os tecidos de malha são estruturas têxteis produzidas por meio do entrelaçamento de um único grupo de fios que são entrelaçados de maneira transversal com laçadas no sentido da largura do tecido. A máquina é composta por um conjunto de agulhas, onde cada uma delas é alimentada por um único fio. As malhas são formadas sucessivamente praticamente uma sobre as outras, na Figura 9 (b) pode-se visualizar um conjunto de quatro fios formando as laçadas da malha.

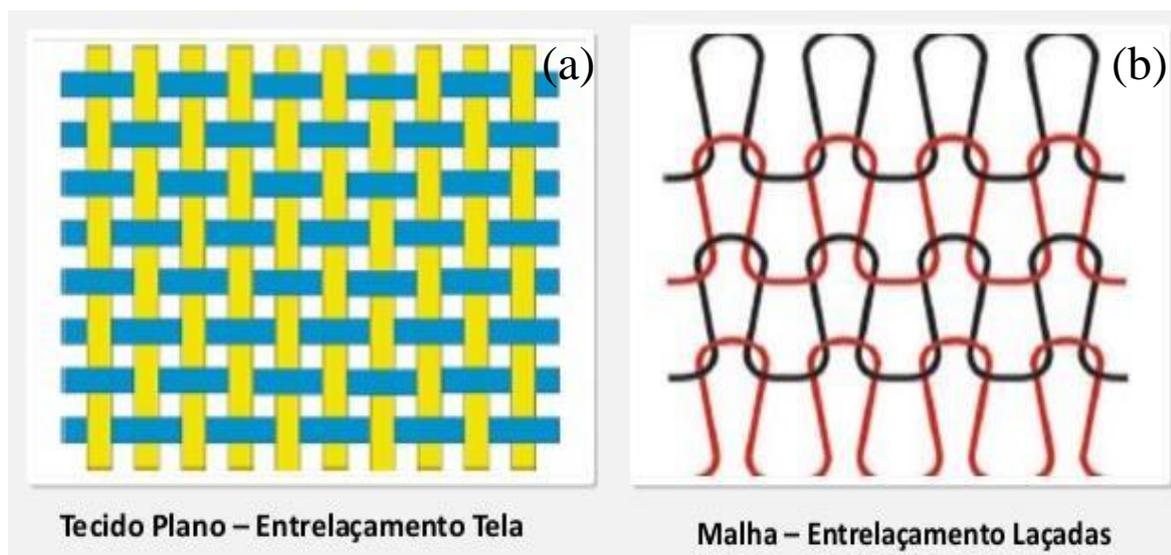


Figura 9: Estrutura do tecido plano (a) e tecido de malha (b) (AUDACES, 2020).

O beneficiamento / acabamento é uma série de operações que o tecido é submetido após o seu processo de entrelaçamento. Neste conjunto de operações estão incluídos os processos de preparação prévia ao tingimento, tingimento, estabilização dimensional dos tecidos, acabamentos especiais mecânicos, aplicação de suavizante, dentre outras (SALEM; DE MARCHI; MENEZES, 2005). O produto deste processo é o rolo de tecido acabado que será utilizado pelas confecções para a elaboração dos mais diversos tipos de produtos têxteis. Destinados a vários segmentos como o do vestuário, linha lar e tecidos técnicos.

4.4 CORANTES E AUXILIARES QUÍMICOS

Na indústria têxtil o processo de conferir ao substrato têxtil a capacidade de refletir luz por meio de modificações físico-químicas na sua estrutura, fazendo com que o observador tenha uma percepção de cor, é denominado de tingimento. Este processo é realizado com a utilização de corantes e pigmentos, a diferença entre eles está na sua solubilidade. Os corantes podem ser dispersados ou solubilizados em água e durante o processo de tingimento são adsorvidos e depois difundem para o interior da fibra e se fixam. Os pigmentos são insolúveis em água e são fixados geralmente de maneira superficial nas fibras com o auxílio de resinas (WARDMAN, 2018).

O processo de absorção da energia luminosa por um corante ou pigmento causa no elétron um salto para um nível de energia mais alto (banda de condução), fazendo com

que a molécula se mova para um estado excitado. Para um elétron π (π) de uma ligação dupla é mais fácil saltar para um nível de energia mais alto, se na estrutura do corante ou pigmento existirem ligações duplas e simples alternadas este salto se tornará ainda mais fácil, por isso os corantes e pigmentos são moléculas ricas em anéis aromáticos. A medida que o estado de excitação do elétron é facilitado, a energia espectral se movimenta da região UV invisível para comprimentos de onda maiores no espectro visível. A molécula do corante passa por uma transição eletrônica durante o processo de excitação. Estas energias de excitação correspondem a comprimentos de onda específicos do espectro visível. Um outro fator que facilita a excitação da molécula de corante ou pigmento é a presença de anéis aromáticos devido ao deslocamento das ligações duplas no anel (WARDMAN, 2018)

O Quadro 1 exemplifica vários tipos de fibras e os corantes que podem tingir cada uma delas. Como auxiliares químicos são classificados todos os produtos químicos que são utilizados para realizar as fases do processo de tingimento. Eles são usados nas fases de preparação ao tingimento, nos processos de tingimento propriamente dito e nas fases de tratamento posterior.

Quadro 1 – Classificação dos corantes por aplicação (SALEM, 2010).

Corantes/Fibras Têxteis	Celulósicas	Lã	Seda	Poliamida	Poliéster	Acrílico
Diretos	X	R	X	R	-	-
Reativos	X	R	X	R	-	-
Sulfurosos	X	-	-	-	-	-
Azóicos	X	-	-	-	-	-
A tina	X	-	-	-	-	-
Leuco ésters	X	-	-	-	-	-
Catiônicos	-	-	-	-	-	X
Ácidos	-	X	X	X	-	-
Complexo metálicos	-	X	X	X	-	-
Cromo	-	X	X	X	-	-
Dispersos	-	-	-	R	X	R

X – Aplicado

R - Aplicado com restrição

Os auxiliares tem várias funções específicas que variam desde o auxílio na remoção de óleos advindos dos processos de tecimento do tecido, eliminação das cascas celulósicas, no caso da fibra de algodão. Eles são responsáveis pela diminuição da tensão superficial dos líquidos, possibilitando a execução dos vários processos citados acima.

Também fornecem condições de pH necessárias aos processos de ligação química entre fibra e corante durante a fase de tingimento. São usados nos processos de tratamento final para a eliminação de corantes hidrolisados, no caso dos tingimentos reativos, e na eliminação de corantes não fixados no caso de poliéster e poliamida (SADEGHI-KIAKHANI; GUARANJIG, 2015).

Os tratamentos posteriores englobam montagem, fixação e tratamento final. Na montagem do corante, a molécula se desloca do banho de tingimento para a fibra, uma vez na fibra ocorre a fixação por reações químicas entre o corante e a fibra ou por insolubilização. Depois é seguida pelo tratamento final, que é em muitos casos uma sequência de lavagens para fazer a retirada do corante excedente (hidrolizado) não fixado que está na superfície da fibra. Existem vários tipos de tratamentos posteriores, adequados a cada tipo de processo e fibra que está sendo trabalhada (GUARANINI; ZANONI, 2000; SALEM, 2010).

No Quadro 2 pode-se visualizar as fases do processo de tingimento e os produtos químicos que são utilizados. O processo de tingimento das fibras têxteis pode ser dividido em três etapas que são a limpeza prévia, o tingimento e o tratamento posterior, segundo Salem (2010).

Quadro 2 – Produtos químicos utilizados por fase de processo (SALEM, 2010).

Produtos Químicos / Fase do processo	Limpeza Prévia	Tingimento	Tratamento Posterior
Detergentes	X	-	-
Igualizantes	-	X	-
Retardantes	-	X	-
Dispersantes	-	X	X
Carriers	-	X	-
Agentes de reserva	-	X	-
Antiredutores	-	X	-
Fixadores	-	-	X
Redutores	-	-	X
Oxidantes	X	-	-
Antimigrantes	-	X	-
Agentes de lavagem	-	-	X
Sequestrantes	X	X	X

4.5 ASPECTOS CINÉTICOS DO TINGIMENTO

Quando coloca-se um material têxtil em uma solução de corantes, as moléculas de corante se transferem de maneira espontânea desta fase aquosa para a fibra. A velocidade que este processo apresenta é de fundamental importância para que esta distribuição seja uniforme sobre a fibra resultando em tingimentos com boa igualização. Características como a fixação de corante na periferia e no interior da fibra, bem como a resistência aos processos de lavagem posterior definem se um corante é classificado como substantivo para esta determinada fibra (WARDMAN, 2018). Na Figura 10 estão exemplificadas as etapas de transferência do corante para a fibra.

O processo de transferência do corante que está na solução aquosa para o interior da fibra acontece basicamente em três etapas:

- Na primeira etapa (A) ocorre a transferência das moléculas de corante do banho de tingimento para a superfície da fibra. Esta etapa é influenciada pela solubilidade do corante e pelo fluxo de banho através da fibra que varia de acordo com a máquina utilizada para efetuar o tingimento.

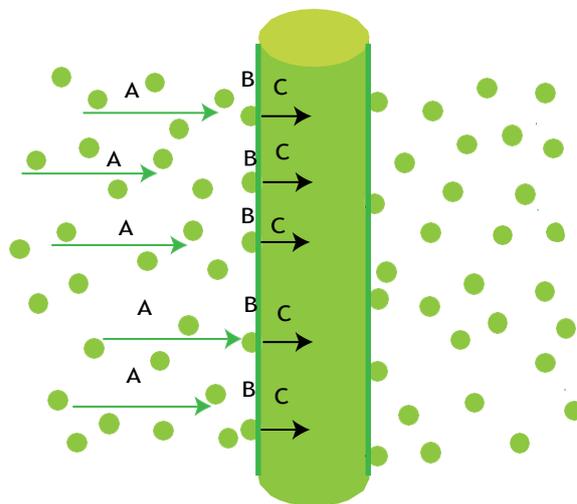


Figura 10: Cinética de tingimento em três etapas (WARDMAN, 2018).

- Na Segunda etapa (B) ocorre a adsorção das moléculas de corante na superfície da fibra, para esta etapa os fatores importantes são a natureza da superfície da fibra e os fenômenos

de interação entre corante e fibra, que são influenciados por vários fatores como pH, presença de produtos químicos e a concentração de corante.

- Na terceira etapa (C) ocorre a difusão das moléculas de corante da superfície para o interior da fibra, nesta etapa são fatores importantes o tamanho da molécula de corante, a estrutura da fibra e a temperatura de processo.

No processo de tingimento uma vez que as moléculas de corante alcançam a superfície da fibra e começam a ser adsorvidas a sua concentração na superfície da fibra aumenta. Os processos que acontecem em seguida buscam nivelar a diferença de concentração do corante entre as diferentes regiões da fibra, neste momento começa a difusão do corante da superfície para o interior da fibra, até que haja uma distribuição uniforme do corante em toda matriz polimérica da fibra (WARDMAN, 2018).

Na Figura 11 demonstra-se a secção transversal e longitudinal de uma fibra nas três etapas de transferência do corante da solução para a fibra.

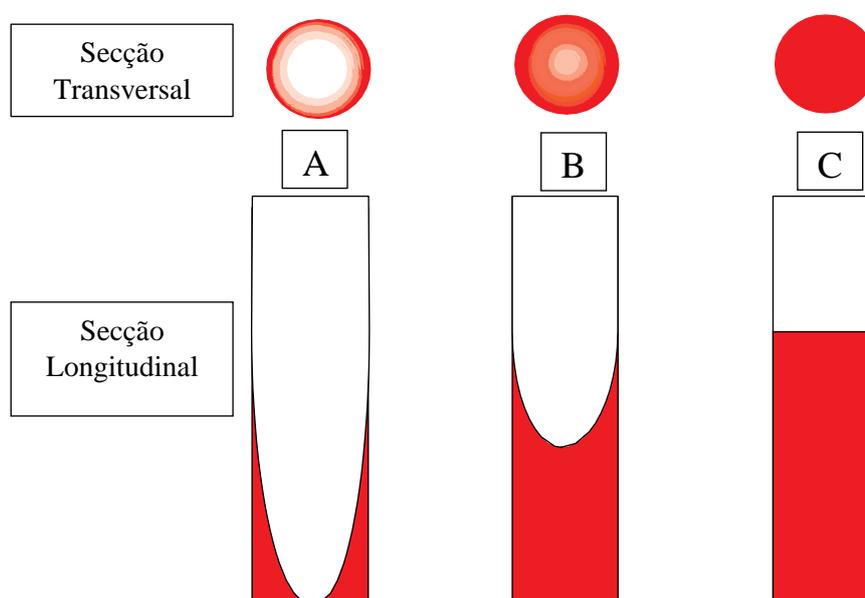


Figura 11: Secção transversal e longitudinal da fibra nas etapas de tingimento (WARDMAN, 2018).

A difusão das moléculas de corante para o interior da fibra ainda é influenciada pelo teor de cristalinidade dos polímeros, uma vez que as moléculas de corante terão maior facilidade de se deslocar pelas regiões amorfas do que pelas regiões cristalinas. A

temperatura é um fator importante no controle das taxas de difusão, sendo que em temperaturas mais altas o processo ocorre de maneira mais rápida.

4.6 TINGIMENTO DA POLIAMIDA

O processo de tingimento convencional da poliamida é realizado por uma série de banhos químicos. Esses banhos tem como função a remoção dos óleos presentes na fibra, o processamento da reação química entre corante e fibra, seguido geralmente por processos que eliminem a quantidade de corante não fixado na fibra, além da adição de produtos que melhorem a característica de solidez aos processos úmidos e secos que um tecido pode ser submetido posteriormente no momento de seu uso pelo consumidor final.

O primeiro processo é denominado de purga, este processo é responsável pela remoção de óleos da fibra têxtil, para este fim são utilizados produtos emulgadores de óleo, também chamados de tensoativos ou detergentes, que podem ser produtos com características não iônicas ou aniônicas. Este processo é geralmente realizado em temperaturas de 50 a 60°C. Depois do processo de purga é realizado o processo de tingimento. Nessa fase é onde a reação química do corante ácido ou complexo metálico e a fibra de poliamida acontece (SALEM, 2010).

As fibras de poliamida contém um número limitado de grupos amina, portando há um limite para a quantidade de corante que pode de ligar a fibra de poliamida por meio de atrações eletrostáticas, o que é o caso de corante ácidos que possui baixa massa molecular assim como os corantes di ou tri sulfonados. Corantes com moléculas maiores e um grupo sulfonado na sua estrutura em geral apresentam um maior rendimento de cor. A difusão do corante ácido na fibra de poliamida é lenta, e a quantidade limitada de grupos amina terminais na fibra pode provocar tingimentos não igualizados, uma vez que os corantes da tricromia de tingimento selecionado competem entre si por estes espaços bloqueando a montagem linear da tricromia (WARDMAN, 2018).

Existem vários métodos de tingimento que podem ser utilizados, com variações na escolha da função química dos produtos auxiliares utilizados, bem como na variação da quantidade de uso dos mesmos e do valor de ajuste de pH indicado para o início do processo. Os fatores de escolha de qual processo será utilizado estão relacionados ao tipo químico do corante utilizado no processo de tingimento e o tipo de fibra de poliamida que foi utilizada para fabricar o artigo têxtil que vai ser processado, portanto vários processos

diferentes podem ser escolhidos como base comparativa (BURKINSHAW; MASEKA; COX, 1996; SALEEM et al, 2021; GÜNSEL et al 2019). A Figura 12 exemplifica a reação entre a fibra de poliamida e um corante.

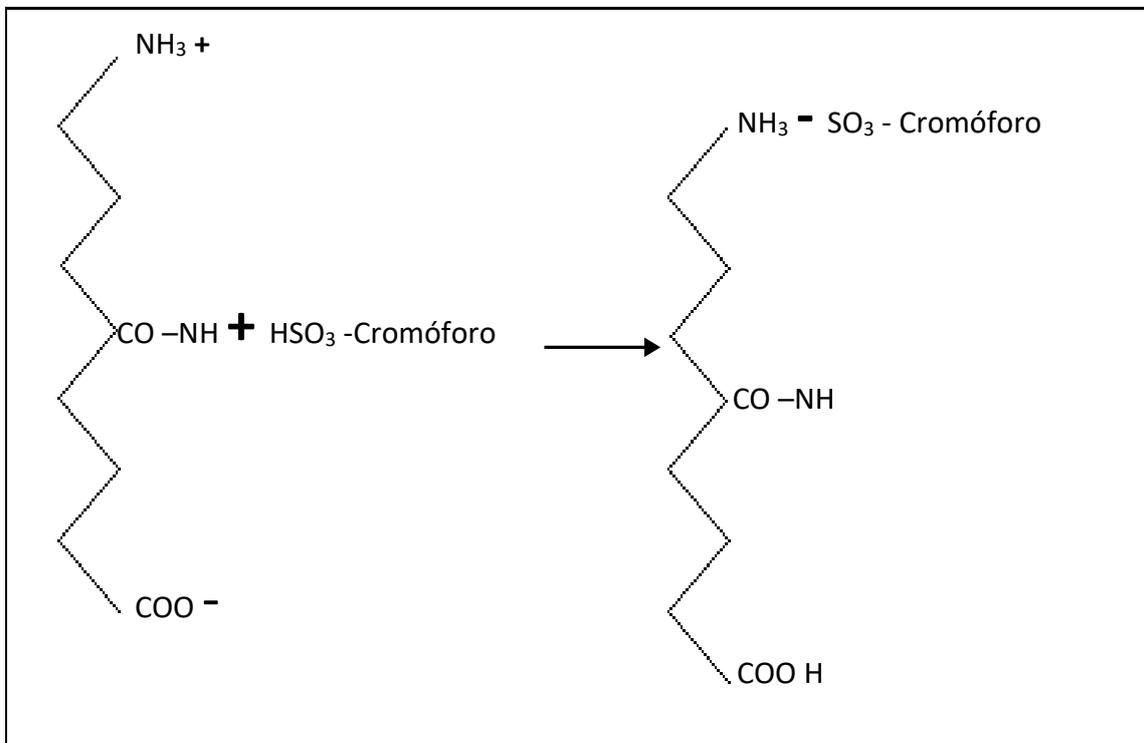


Figura 12: Mecanismo de tingimento da poliamida (SALEM, 2010).

Os corantes ácidos reagem com as fibras de poliamida que contém porções ionizáveis, os grupos amino e carboxil, respectivamente. Esses grupos fornecem locais propícios de ligação de hidrogênio fornecendo assim substantividade para várias classes de corantes aniônicos. A substantividade pode ser definida como a capacidade de um corante que está em um banho de tingimento se deslocar para a fibra têxtil, sob condições ácidas, os grupos terminais da fibra de poliamida tornam-se protonados e a ligação química entre corante e fibra acontece (AKHTAR; KAZMI; ALI; ABBAS; PARVEEN, 2018; PARK et al, 2016).

Os corantes ácidos são classificados em dois grupos. O primeiro grupo constituído pelos corantes das classes I e II que são aqueles que apresentam um nível de saturação média, uma boa migração e níveis menores de solidez úmida final. São geralmente utilizados para o tingimento de cores claras e médias. Os níveis de saturação de um tingimento são definidos por dois fatores, os grupos amino terminais da fibra de poliamida

e a constituição química do corante. Os grupos amínicos terminais da fibra são limitados e variam, dependendo do tipo de poliamida que está sendo processada e devido a variações nos processos de fabricação. Os corantes ácidos podem quimicamente ser classificados em mono, di ou tri sulfonados, quanto maior o número de grupos sulfônicos na molécula do corante menor a saturação, ou seja, uma quantidade menor de corante ocupará um número maior de grupos terminais da fibra (SALEM, 2010). A Figura 13 mostra a classificação dos corantes e suas principais características.

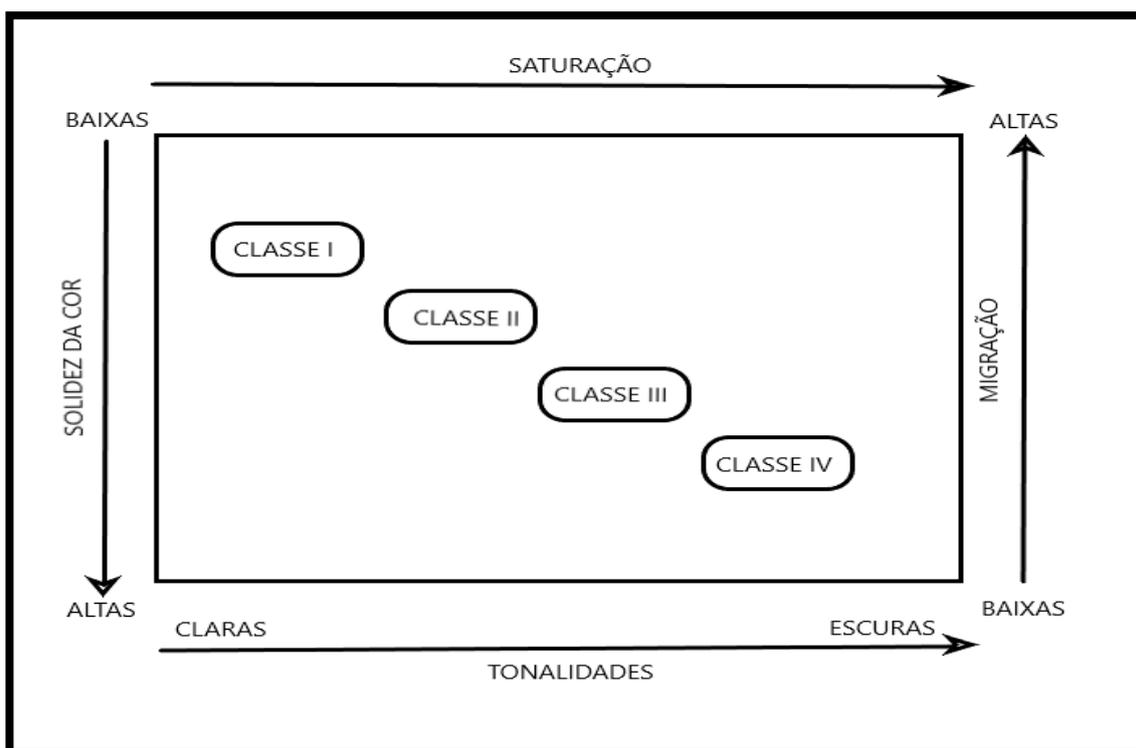


Figura 13: Classificação dos corantes ácidos e suas características (SALEM, 2010).

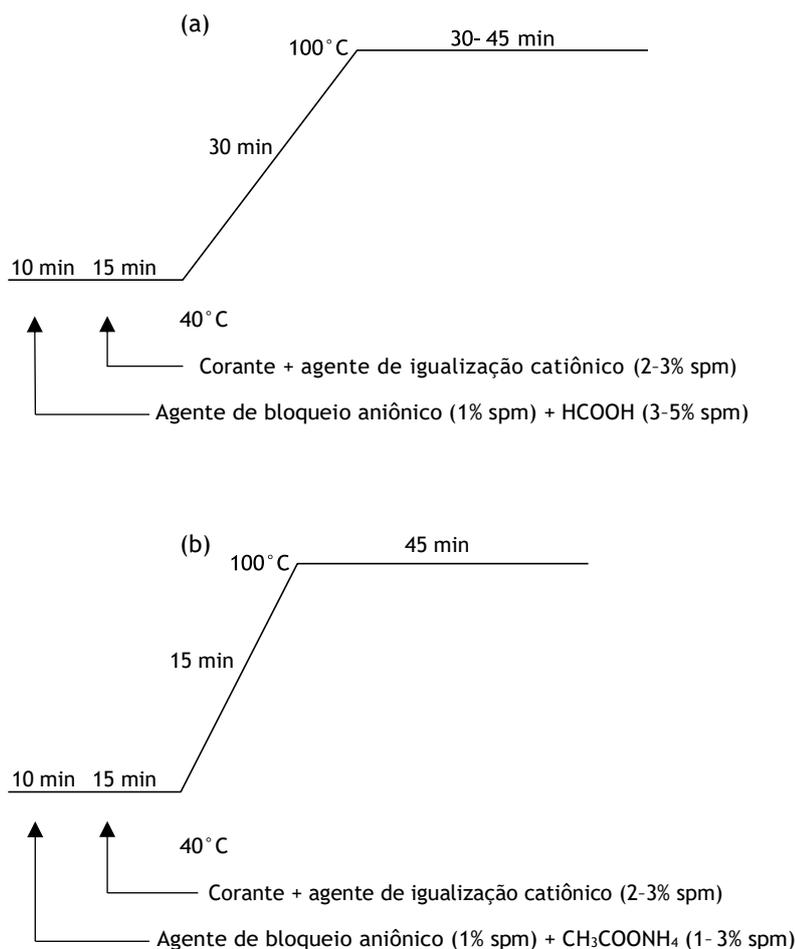
No processo de tingimento com classes de corantes I e II são utilizados produtos igualizantes de caráter químico aniônico e são adicionados ao banho de tingimento no início do processo, ao mesmo tempo o pH é regulado para faixa de 6,5 a 7,5. Neste momento de processo o igualizante reage com os grupos amínicos terminais da fibra, bloqueando temporariamente os mesmos. Na sequência, o corante é adicionado e se inicia o aquecimento deste sistema geralmente a uma taxa de 1 °C/min. Durante o processo de aquecimento, o pH deve ser deslocado gradativamente para uma faixa de pH que pode ficar entre 4 a 5, para isso utiliza-se a adição controlada de ácidos orgânicos ou adiciona-se no início do processo produtos denominados de doadores de ácido que realizam este deslocamento de pH em função do aumento da temperatura. Durante o processo descrito

as ligações entre igualizante e fibra vão se desfazendo e o corante começa a se ligar aos sítios catiônicos da fibra de poliamida. Quando o sistema atinge a temperatura pré determinada, na faixa de 98 a 105°C, o processo é mantido nesta temperatura por 40 minutos e em seguida é resfriado até 60°C na mesma taxa usada no aquecimento (KOH; KIM; LEE; KIM, 2018; REGAL; RAFAT; EL-SATTAR, 2019).

O outro grupo de corantes que pode ser utilizado para o tingimento da poliamida é composto pelas classes III e IV que são corantes que possuem um nível de saturação maior, menor capacidade de migração e níveis de solidez úmida final mais elevados. Estes corantes são geralmente utilizados para tingimentos de cores escuras. No processo de tingimento com estas classes de corante são utilizados produtos químicos retardantes, neste caso produtos levemente catiônicos a base de sulfato de metilo etoxilado, ocorrendo uma ligação fraca entre eles e os corantes (SALEM, 2010). Esta ligação permite que a montagem dos corantes das classes III e IV sobre a fibra de poliamida seja mais lenta, pois no decorrer do processo de aquecimento a ligação formada entre o retardante e o corante vai se desfazendo e o corante vai realizando a ligação com a fibra. A sequência de adição de produtos químicos e corantes, os gradientes de aquecimento, temperatura, tempo de permanência na mesma, bem como resfriamento são iguais aos descritos para as classes I e II.

Wardman (2018) apresenta uma classificação dos corantes ácidos diferente da apresentada por Salem (2010), ele os classifica em três grupos. No grupo 1 estão os corantes monosulfonados que apresentam pouca substantividade para a fibra de poliamida em condições fracamente ácidas, este grupo possui um bom esgotamento em condições fortemente ácidas, por exemplo pH 3 a 4. No grupo 2 estão os corantes com uma substantividade maior que os do primeiro grupo, possuindo também características de solidez a lavagem melhores, eles possuem um poder de igualização menor quando comparados ao grupo 1 e podem ser processados com um valor de pH de 3 a 5. No grupo 3 estão os corantes com massa molecular mais elevada, possuem melhor substantividade que os corantes dos outros dois grupos e podem ser processados em meio neutro (pH 7). Neste grupo os corantes possuem uma capacidade de igualização de cor baixa, mas os tingimentos realizados com eles proporcionam um alto nível de solidez a lavagem.

Na Figura 14 são mostrados os gráficos de tingimento segundo a classificação dos corantes ácidos elaborada por Wardman (2018), os produtos químicos utilizados estão em spm (sobre o peso do material).



*spm: sobre o peso do material

Figura 14: Gráficos de tingimento do grupo 1 e 2 (a) e do grupo 3 (b). (WARDMAN, 2018).

Em alternativa aos processos convencionais de tingimento descritos acima, vários autores descrevem opções, como o sistema de tingimento em condições constantes de pH e a adição controlada de corante a uma temperatura de 85°C, este processo de tingimento resulta em tingimentos mais superficiais, uma vez que o corante quando adicionado ao banho de tingimento lentamente sem a presença de produtos que retardem sua montagem é rapidamente absorvida pela superfície do material têxtil e não ocorre uma migração adequada para o seu interior (MOTAMEDIAN; BROADBENT, 1999).

Posteriormente ao tingimento são realizadas uma sequência de lavagens alcalinas com detergentes para a remoção do corante não fixado e por fim um processo de melhoria das características de solidez úmida da fibra de poliamida denominada de fixação. A fixação baseia-se na utilização de um produto aniônico na última etapa do processamento da poliamida. Este produto visa proporcionar melhores notas de solidez a migração de corante, quando o artigo têxtil é submetido a processos úmidos como a lavagem

doméstica (BLACKBURN; BURKINSHAW, 2000).

Diversos autores tem realizado estudos relativos a influência de alguns compostos químicos no processo de tingimento da poliamida. Alguns pesquisadores sugerem a utilização de soluções de álcoois para promover este processo, como o etanol e o álcool benzílico, buscando a substituição dos retardantes e dos igualizantes usados normalmente no processo de tingimento (FERRERO; PERIOLATTO; ROVERO; GIANSETTI, 2011; QUEIRÓS DOMINGUES; ROCHA GOMES; MARTINS, 2003).

Estudos utilizando peróxido de hidrogênio e glioxal foram realizados buscando viabilizar o tingimento da poliamida a uma temperatura inferior a usual com um sistema de ligação corante e fibra diferente do tradicional (WANG; WANG, 2005). Porém a quantidade de água utilizada no experimento realizado por Wang e Wang (2005) inviabilizaria qualquer utilização prática deste processo, pois no referido experimento foi utilizado uma relação de banho de 1:1600 (p/v), sendo a quantidade de 1:10 (p/v) a usual em processos industriais, utilizando assim uma quantidade de água 160 vezes maior do que a atual.

4.7 COR E COLORIMETRIA

4.7.1 Conceito fundamental de cor

A definição de cor pode ser expressa de inúmeras formas, mas pode-se afirmar que cor é uma percepção subjetiva do cérebro causada pela energia radiante que foi captada pelos olhos (SALEM; 2010). Para que se possa ter a percepção de cor são sempre necessários três elementos: uma fonte de luz, um objeto e um observador. A cor sempre é relacionada a uma fonte de luz, esta fonte de luz também pode ser denominada de iluminante, desde que o objeto a ser avaliado não emita luz própria. A radiação eletromagnética na faixa de 400 a 700 nanômetros é a radiação visível para os seres humanos. Os iluminantes por sua vez tem diferenças na quantidade de energia espectral que irradiam em cada intervalo de comprimento de onda. Os diversos iluminantes diferem muito entre si em relação a energia irradiada, como por exemplo a luz solar, a lâmpada incandescente, a lâmpada fluorescente ou a de LED (WARDMAN, 2018).

A cor de um objeto é determinada pela luz que é refletida pelo mesmo, ou seja, um objeto é da cor branca quando toda a luz que incide sobre ele é refletida e é preto quando existe pouca ou não há reflexão de luz (SALEM, 2010). É importante considerar

a percepção de cores, quando são misturados corantes ou pigmentos, os efeitos visuais produzidos são diferentes, dependendo se luzes coloridas ou corantes são misturados (WARDMAN, 2018). Portanto tem-se dois sistemas de mistura de cores: aditivo que se refere ao efeito visual quando luzes coloridas são misturadas e substrativo que é o efeito visual quando são misturados corantes ou pigmentos, como mostrado na Figura 15.

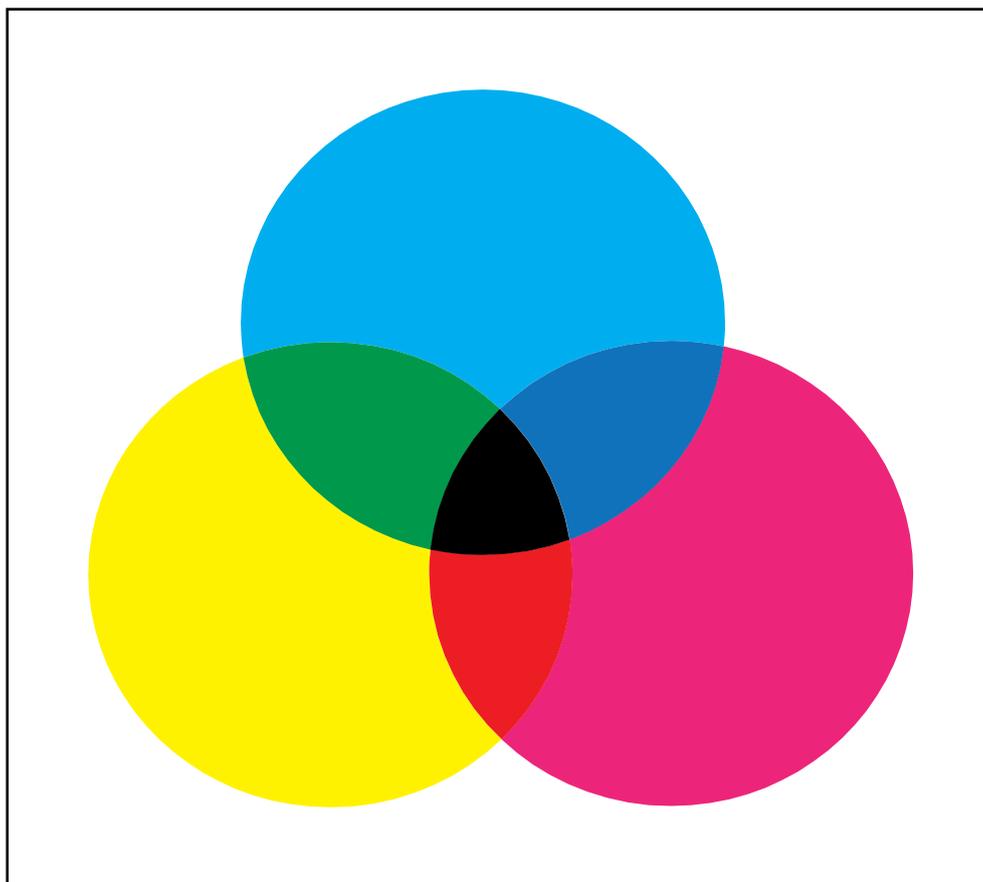


Figura 15: Mistura substrativa de cores (WARDMAN, 2018).

No tingimento de artigos têxteis usa-se a subtração de cores. Pode-se afirmar que um objeto vermelho ao ser iluminado reflete o vermelho e absorve os demais comprimentos de onda do espectro visível. A presença de um observador é a terceira condição básica para a existência da percepção de cor. O olho humano aliado a interpretação do cérebro é o que dá a capacidade de diferenciar cores (SALEM, 2010).

4.7.2 A Colorimetria

A colorimetria é a ciência que estuda as cores. Dois destes elementos fundamentais para a percepção de cor foram padronizados, o iluminante e o observador, com o objetivo de criar uma linguagem universal de cores. Onde uma leitura efetuada por

um equipamento ou uma avaliação visual realizada por um indivíduo, possa ser compreendida e tomada como referência por outro equipamento ou indivíduo, que esteja localizado fisicamente distante dos primeiros (WARDMAN, 2018).

O equipamento utilizado para realizar as medições nos objetos é denominado de espectrofotômetro (WARDMAN, 2018), nele são utilizados fontes de luz padronizadas. As luzes mais utilizadas na indústria têxtil são: D65 iluminante padrão luz do dia média; a iluminante correspondente a luz incandescente de tungtênio e TL 84 iluminante correspondente a luz fluorescente Philips TL84. Na Figura 16 pode ser observado o sistema criado por Munsell.

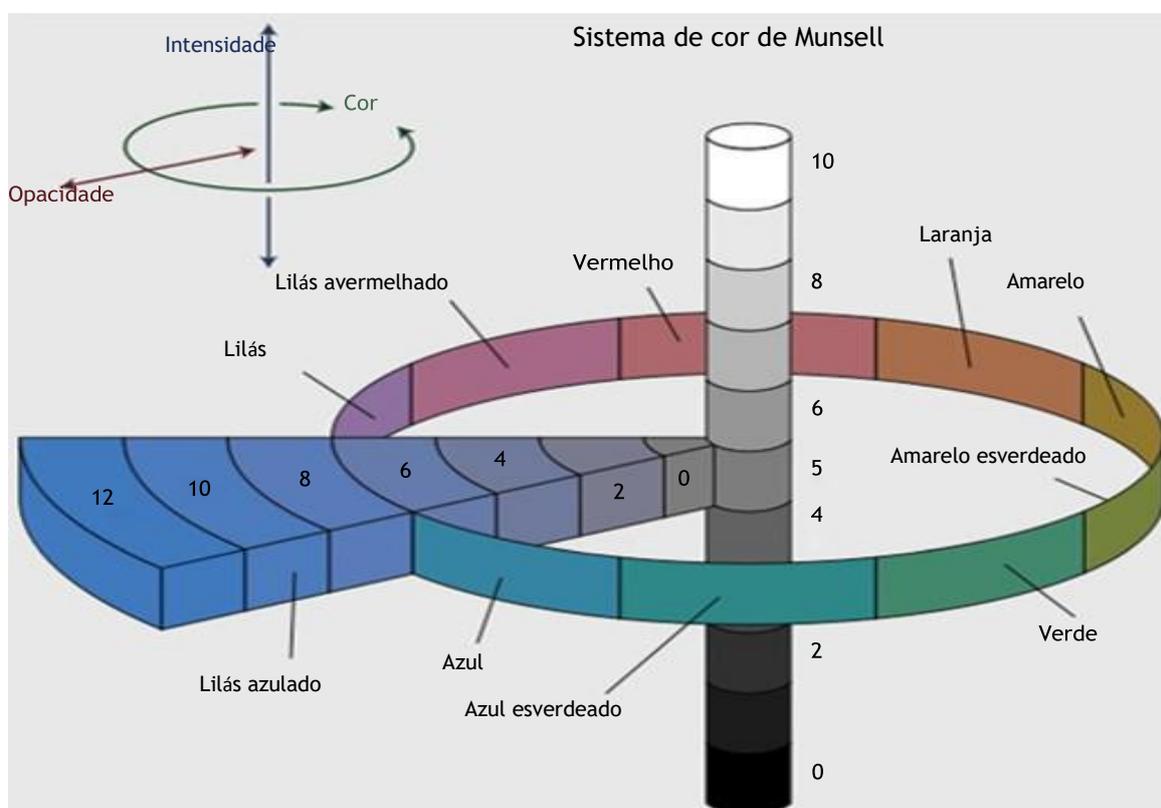


Figura 16: Estrutura da distribuição de cor de Munsell (WARDMAN, 2018).

O observador foi padronizado com base na sensibilidade do olho humano, estabelecendo valores de referência para cada uma das cores primárias. Estas teorias evoluíram até chegar no modelo apresentado por Munsell que leva em consideração um conjunto de valores x , y e z atribuídos a percepção das cores, as características de distribuição espectral do iluminante e o fator de remissão espectral dos comprimentos de onda do espectro visível. A interação entre estas grandezas deu origem aos valores tristímulos, que por sua vez podem ser colocados em um sistema de coordenadas

tridimensionais (SALEM, 2010; WARDMAN, 2018).

4.7.3 Lei de Kubelka-Munk

A teoria de Kubelka-Munk pode ser utilizada para avaliar cores em substratos têxteis quando são estudadas variações de cor por reflectância, uma vez que esta teoria se refere a objetos que absorvam e dispersem uma parte da luz incidente sobre os mesmos (RODRÍGUES; FERNANDEZ. 2005).

Esta teoria foi criada em 1930 e estabeleceu uma equação que fornece uma relação linear entre a reflectância e a concentração de um corante na fibra. Ela relaciona uma função matemática de reflectância aos valores de absorção e espalhamento, conforme mostrado na Equação 1.

$$\frac{K}{S} = \frac{cK_{\text{corante}}}{cS_{\text{corante}}} + \frac{K_{\text{fibra}}}{S_{\text{fibra}}} \quad (1)$$

Na equação (1) o K é o coeficiente de absorção e o S é o coeficiente de espalhamento. A função K/S é uma aproximação linearmente relacionada a concentração do corante no substrato. O cK_{corante} e o cS_{corante} são respectivamente os coeficientes de absorção e dispersão dos corante em uma determinada concentração de corante c em percentual. No caso de corantes sobre fibras têxteis assume-se que o S_{fibra} é desprezível (WARDMAN, 2018). A fórmula matemática de Kubelka-Munk estabelece uma relação entre a reflectância difusa que é produzida pelos coeficientes de absorção e dispersão. O valor resultante da equação de Kubelka-Munk é conhecido com valor K/S e também é conhecido como força colorística do substrato têxtil, podendo assim ser utilizada para indicar a intensidade de cor de um substrato (SALEM, 2010).

4.8 ESTADO DA ARTE

Cada vez mais são desenvolvidos estudos que buscam a modificação de processos químicos e físicos, como a incorporação de tratamentos prévios ao tingimento que visam mudar as características de absorção de corante aumentando sua velocidade de montagem e conseqüentemente diminuindo o seu tempo de processamento. A introdução de um tratamento via processo físico, com descarga de barreira de plasma dielétrica foi

empregado com a finalidade de melhorar o rendimento de cor em uma amostra modificada em comparação a amostra não tratada. Este aumento do rendimento de cor foi proporcionado pela diminuição significativa no ângulo de contato do tecido tratado com plasma quando comparado com o mesmo tecido não tratado, obteve-se também um aumento no valor de transmitâncias dos grupos C-H, N-H e N-O o que explica o aumento na força colorística da amostra tratada (GASI, 2020). A Figura 17 apresenta a diferença na intensidade do tingimento de amostras não tratadas e tratadas com descarga plasmática de dois corantes ácidos.

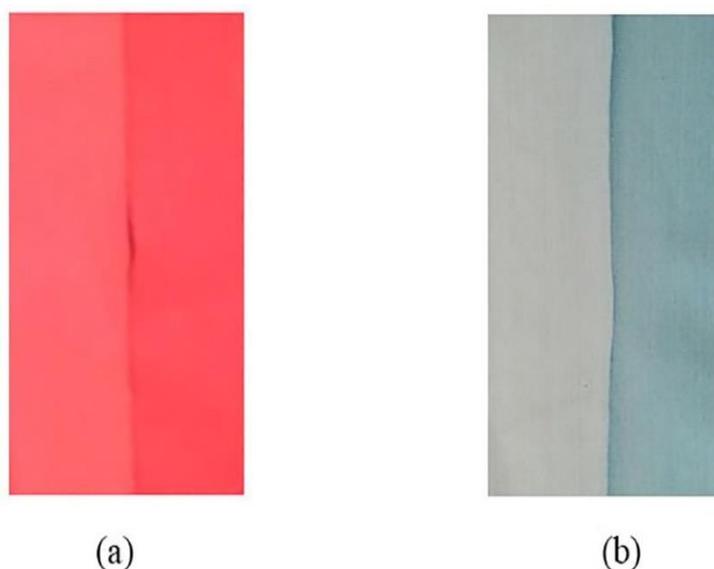


Figura 17: Amostras dos tingimentos sem e com preparação com descarga de plasma (GASI *et al*, 2020).

O desenvolvimento de processos com o objetivo de melhorar continuamente o processamento dos artigos têxteis, em relação aos processos previamente utilizados para realizar a lavagem ou tingimento destas fibras têxteis são abordados em varios estudos. Nestes estudos são abordadas temáticas relacionadas a diminuição de insumos utilizados no processamento, diminuição de tempo de processo, substituição da água por solvente dentre outras. Um destes estudos foi elaborado utilizando deca-metilciclopentasiloxano (D5) que foi utilizado para substituir a água no processo de tingimento e lavagem, estudo relativos a solubilidade dos corantes dispersos foram realizados com este solvente com o objetivo de não utilizar qualquer outro composto químico para realizar o processo de tingimento de poliamida com esta classe de corantes. Uma das vantagens deste método é a possibilidade de recuperação de até 99% do solvente utilizado no tingimento. O processo utilizado para realizar o tingimento com o solvente D5 seguiu o gráfico usual de

tingimento de poliamida exemplificado na Figura 14, onde o solvente substitui a água e somente foi acrescentado a solução de solvente a quantidade estipulada na receita de corante disperso. Em corantes dispersos com grupos antraquinona e azo foi observado um aumento de 69% e 35% na intensidade de cor do tecido final quando comparado com o processo utilizando água como meio (SALEEM; PEI; SALEEM; SHAHID; WANG. 2020). Na Figura 18 apresenta-se a estrutura química do solvente D5 (Deca-metilciclopentasiloxano).

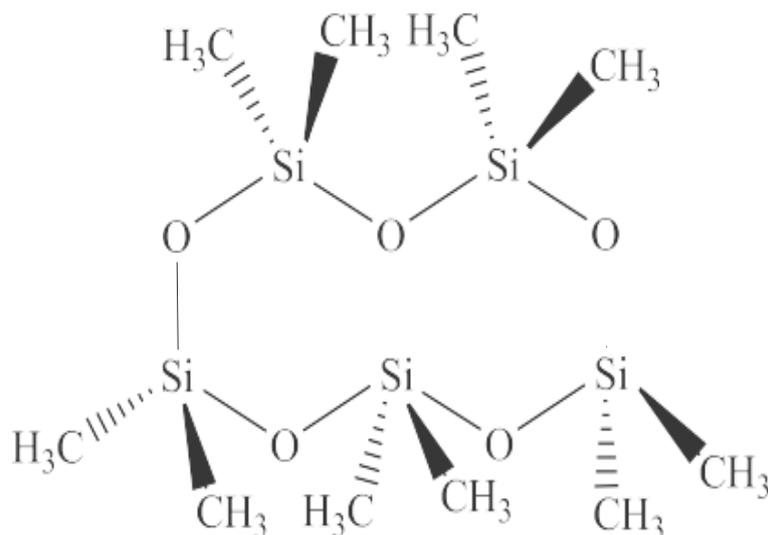
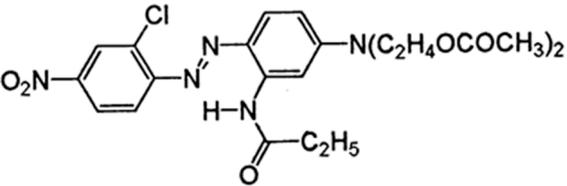
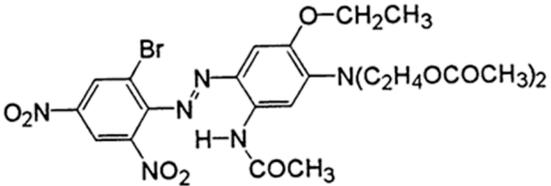
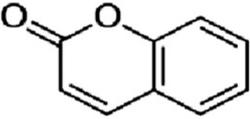
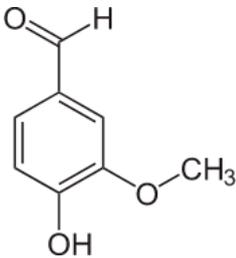


Figura 18: Estrutura química do deca-metilciclopentasiloxano (D5) (SALEEM et al, 2020).

Um outro estudo de redução de temperatura de tingimento porém com foco na fibra de poliéster foi desenvolvido por Radei et al (2018). Foram utilizadas temperaturas de tingimento finais de 83°C, 90°C, 95°C e 100°C que são inferiores as temperaturas usuais para a fibra de poliéster que são de 130°C a 135°C. Os ensaios foram realizados com dois corantes dispersos de elevado peso molecular o C. I. Azul Disperso 79 e o C. I. Vermelho Disperso 167. Adicionalmente foram comparadas a eficiência de dois auxiliares de tingimentos de origem vegetal (cumarina e o-vanilina), utilizados como *carriers*, com um solvente orgânico não tóxico (acetato de n-butila). Com base nos valores de K/S, verificou-se neste estudo que os dois auxiliares utilizados a temperatura de 100°C apresentaram um bom nível de absorção de corante quando comparado com o processo a alta temperatura, com exceção do corante C. I. Azul Disperso 79 que quando tingido com curamina apresenta uma intensidade de cor final 75% inferior ao processo convencional. Em relação ao esgotamento de banho destes experimentos, as amostras tintas a 100°C apresentam um esgotamento de banho em torno de 80% a 85% do banho

inicial, nas demais temperaturas ensaiadas o esgotamento do banho apresenta valores mais baixos. No Quadro 3 estão demonstrados as estruturas dos produtos químicos e corantes utilizados no experimento de Radei et al (2018).

Quadro 3: Estrutura química dos produtos químicos e corantes (RADEI, 2018).

Produtos Químicos e Corantes	Estruturas Químicas
<p>C.I. Vermelho Disperso 167 CAS No. = 61968-52-3/26850-12-4 MW = 519.93 g·mol⁻¹</p>	
<p>C.I. Azul Disperso 79 CAS No. = 12239-34-8 MW = 639.41 g·mol⁻¹</p>	
<p>Cumarina CAS No. = 91-64-5 MW = 146.15 g·mol⁻¹</p>	
<p>o-vanilina CAS No. = 148-53-8 MW = 152.15 g·mol⁻¹</p>	

As amostras utilizando o-vanilina mostraram resultados de esgotamento de banho e de intensidade de cor K/S superiores as amostras contendo cumarina, principalmente nos tingimentos com o corante C. I. Azul Disperso 79. Não foram percebidas alterações nos resultados relativos aos testes de solidez nas amostras ensaiadas (RADEI; CARRIÓN-

FITE; ARDANUY; CANAL, 2018).

Estudos utilizando solventes para realizar os tingimentos também foram elaborados por Pawar e Adivarekar (2021), neste estudo foi avaliada a utilização de uma mistura de cloreto de colina e uréia (DES) substituindo a água como meio de tingimento. A relação de banho utilizada foi de 1:20 (p/v) de solvente, este estudo foi elaborado utilizando a fibra de poliéster e buscou determinar as condições ideais de tingimento desta fibra. Foram utilizados três corantes dispersos e efetuados estudos relativos a influência de variações de processo, como a influência do pH do tingimento, a montagem destes corantes em diversas temperaturas e a influência do tempo de permanência no patamar máximo de temperatura escolhido. Na Figura 19 exemplifica-se a fórmula química do cloreto de colina e da uréia.

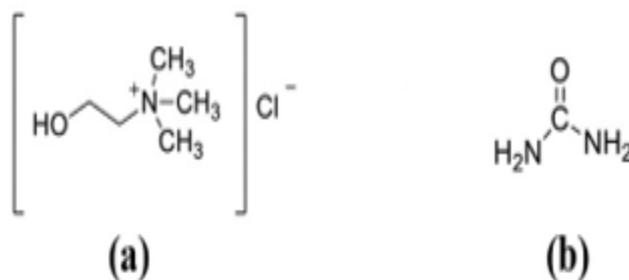


Figura 19: Fórmula química do cloreto de colina (a) e da uréia (b) (PAWAR, 2021).

Neste estudo foram utilizados somente a mistura de cloreto de colina e uréia (DES) e os corantes selecionados em várias concentrações. A intensidade dos tingimentos resultantes expressos em força K/S foram muito próximos ao processo convencional de tingimento utilizando a água como meio de tingimento. A solução testada não ocasionou alterações na estrutura da fibra de poliéster e nas suas características de solidez a lavagem e luz. Resultados semelhantes também foram alcançados por Pawar et al (2019), onde o solvente utilizado para realizar os tingimentos em substituição a água foi uma solução contendo glicerina, cloreto de colina e uréia.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Para a realização dos testes propostos neste estudo utilizou-se:

- Tecido de malharia circular com estrutura de meia malha Jersey, com gramatura de 300 g/m², composto por 88% de um fio de poliamida 6.6 texturizada a ar, opaco, com 160/136 dtex de título e 12% de um fio de poliuretanoelastano (PUE), semi opaco com 70/5 denier de título.
- Corante C. I. Preto Ácido 194, nome comercial Preto Ácido Cololan MRL 215% SF, fornecedor Colourtexas Produtos e Serviços (Figura 20).

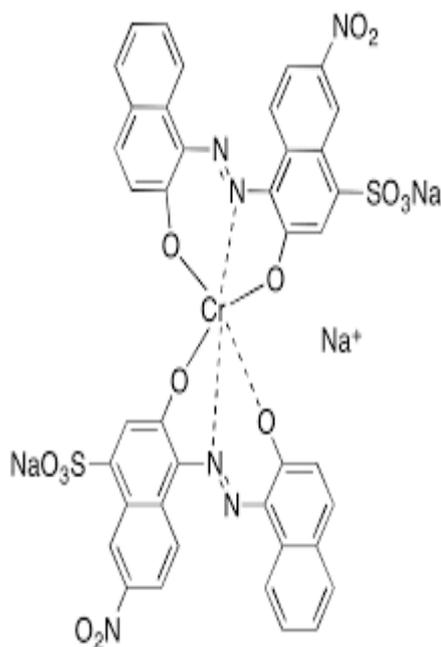


Figura 20 – Estrutura do corante Preto Ácido 194 (SEBASTIANO, 2012).

- Ácido acético comercial 99,80% de pureza, fornecido por Rhodia Poliamida e Especialidades.
- Igualizante para poliamida (base de sulfato de metilo etoxilado), nome comercial Albelgal Set, fornecedor Huntsman Química Brasil.
- Álcool benzílico PA (99%) – ACS, fornecedor Cinética Química Reagentes e Soluções,

- Álcool n-butílico PA (99%), fornecedor Neon Comercial.
- Álcool etílico PA (99,5%), fornecedor Anidrol Produtos para laboratório.

5.2 METODOLOGIA

Com o objetivo de desenvolver um novo método de tingimento para a poliamida, focando em redução de uso de recursos energéticos serão realizados vários experimentos que serão descritos a seguir. Foram realizados tingimentos utilizando o processo convencional e tingimentos com a adição de álcoois no processo. Na Figura 21 é exemplificado um processo de tingimento industrial de malha de poliamida. Nele são demonstrados as temperaturas de cada fase, as suas taxas de aquecimento, tempo de permanência nas temperaturas e produtos utilizados nas respectivas fases (cinética e termodinâmica).

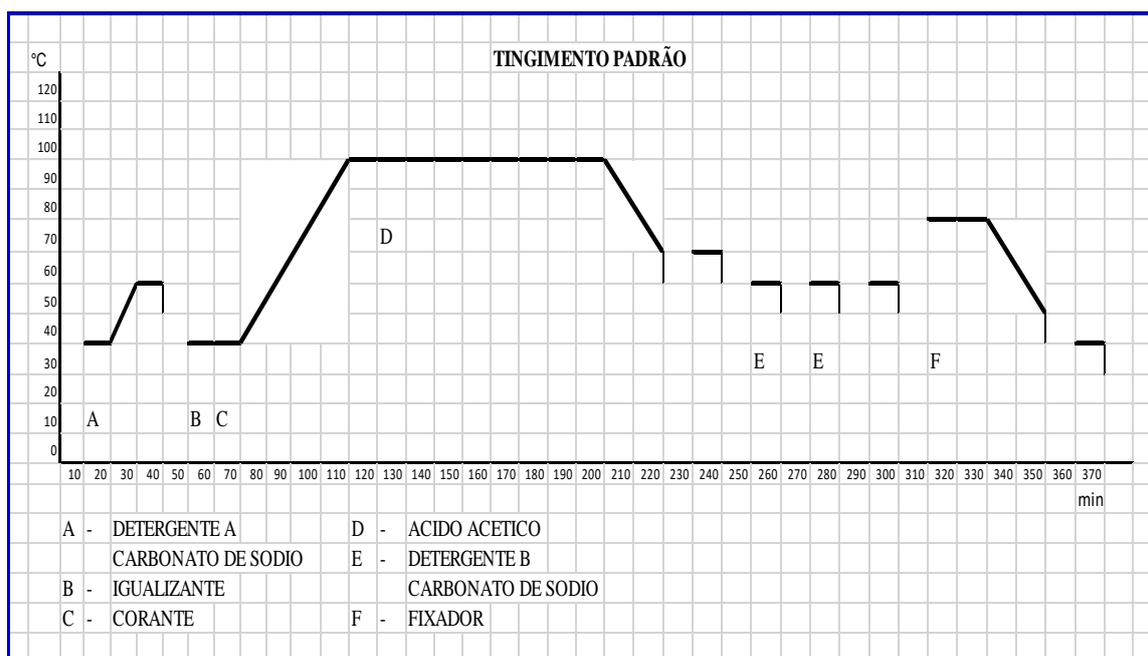


Figura 21: Processo de tingimento industrial da poliamida.

Cada troca de banho é representada por uma linha vertical. No processo demonstrado na Figura 20 são realizadas 8 trocas de banho. O banho onde será realizado a adição dos álcoois é o segundo exemplificado na Figura 21, ou seja o álcool será adicionado no mesmo momento do igualizante B. O banho de tingimento estudado se caracteriza pela adição do agente igualizante, adição do corante, aquecimento a 100 °C a uma taxa de 1 °C/min, adição de ácido acético, tempo de permanência na temperatura

máxima e resfriamento.

5.2.1 Preparação do tecido

O tecido em malha poliamida / elastano foi previamente lavado em solução de detergente, com a concentração de 2 g/L utilizando uma relação de banho de 1:10 (massa/volume), foi utilizado para efetuar este processo de limpeza um tanque de aço inox com sistema de aquecimento. A solução contendo o tecido foi aquecida no tanque até a temperatura de 60°C e permaneceu nesta temperatura por 20 minutos, sendo enxaguada com água em uma relação de banho de 1:10 por 10 minutos a 40°C. Em seguida o tecido foi seco em um forno elétrico de esteira da marca Metalnox modelo PME02/800, com a temperatura de 120°C a uma velocidade de 2,5 m/min por 2 minutos.

5.2.2 Definição do Processo de Tingimento Padrão

Para determinar a quantidade de corante ideal a ser utilizada nos experimentos foram realizados uma série de tingimentos, uma vez que a relação entre a absorção de corante pelo substrato têxtil é regida pela equação de Kubelka-Munk a determinação do ponto de saturação de um corante em determinada fibra deve ser analisada inicialmente.

Foram avaliadas uma série de provas de tingimento com diferentes concentrações de corante para determinar o ponto de saturação do Corante C. I. Preto Ácido 194 na fibra de poliamida. O tecido em malha poliamida/elastano foi cortado em amostras com 10 g devidamente pesadas em uma balança analítica Shimadzu modelo AY220. A formulação escolhida para processar os tingimentos é composta de 1,0 g/L de ácido acético, 0,8 g/L de Albegal SET que é um igualizante aniônico para poliamida e as diversas concentrações de corante C. I. Preto Ácido 194. As concentrações utilizadas para determinar o ponto de saturação do corante na fibra foram de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5%, 3,0%, 3,5%, 4,0%, 4,5%, 5,0%, 5,5%, 6,0%, 6,5% e 7,0% sobre a massa do material têxtil (s.p.m.). Assim, totalizou-se 14 ensaios que foram realizados. Cada formulação de tingimento foi preparada em um recipiente de aço inox de 250 mL, sendo processadas com uma relação de banho de 1:10, o processo de adição das soluções de auxiliares e da solução de corante foram realizadas por uma pipetadora automática da marca Dosorama modelo Tecnorama. Posteriormente a pipetagem das soluções, foi adicionada a cada um dos recipientes uma amostra de 10 g de tecido previamente seco, pesado e cortado. Em seguida o conjunto de recipientes foi colocado em uma máquina de tingimento Mathis modelo WT para

processar o tingimento.

O processo de tingimento inicia a uma temperatura de 40°C, o banho de tingimento é aquecido até 100°C a uma taxa de 1°C por minuto, e permanece na temperatura de 100°C por 60 minutos, em seguida é resfriado até 60°C a uma taxa de 2°C por minuto em seguida as amostras de poliamida tintas foram lavadas com água na proporção de 1:10 por 5 minutos, o processo de lavagem foi repetido por duas vezes, este processo é exemplificado pela Figura 22.

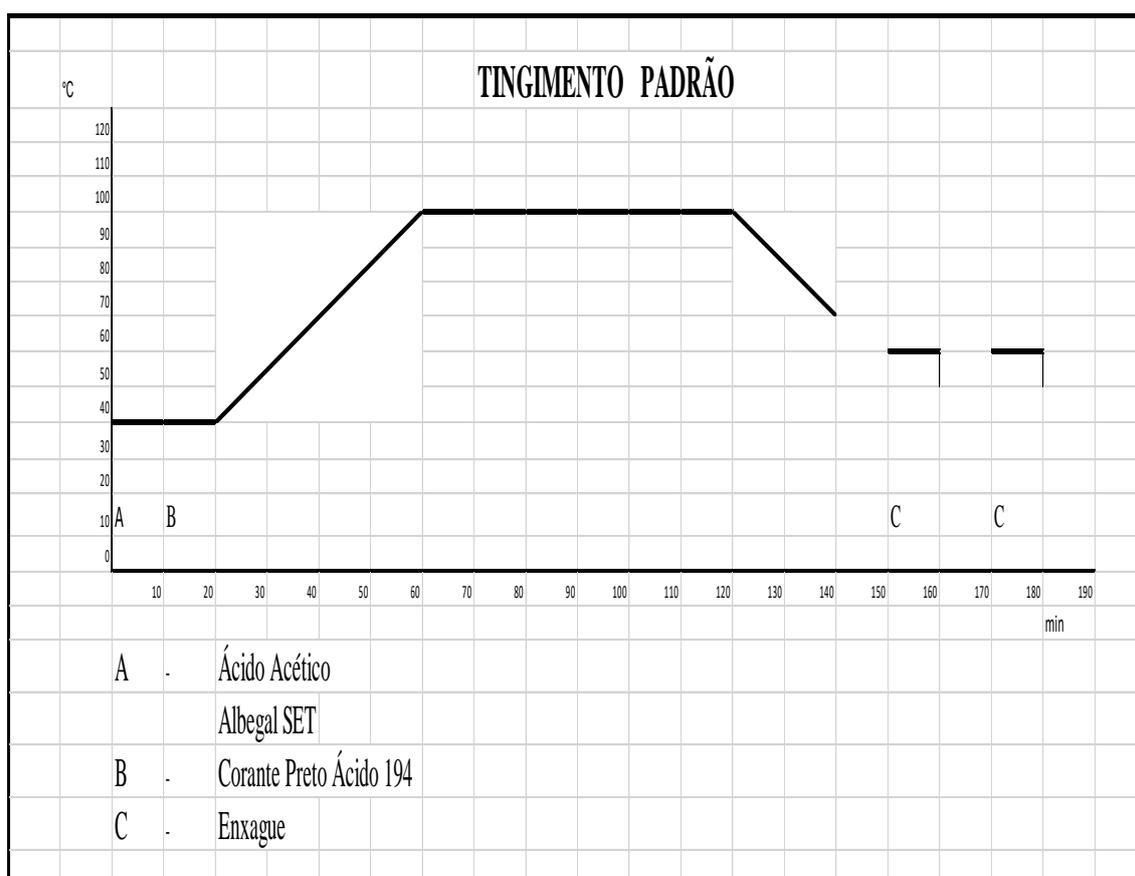


Figura 22: Gráfico do processo de tingimento da poliamida em laboratório.

Na sequência as amostras de poliamida foram centrifugadas e secas em uma secadora da marca Electrolux por 30 minutos a 110 °C. As amostras dos tingimentos realizados foram posteriormente analisadas com o auxílio de um espectrofotômetro de reflectância.

5.2.3 Identificação das amostras analisadas

As amostras foram processadas visando determinar comparativamente a

eficiência da utilização de soluções alcoólicas em comparação ao processo padrão. A identificação utilizada nas amostras está descrita no Quadro 4, onde estão descritos também os produtos utilizados, suas quantidades e a temperatura final do processo.

Quadro 4 – Identificação das amostras

AMOSTRA	PRODUTOS QUÍMICOS	QUANTIDADE (g/L)	TEMPERATURA FINAL (°C)
TEC1	C. I. Preto Ácido 194 Ácido Acético Albegal SET	2,5 1,0 0,8	100
TEC2	C. I. Preto Ácido 194 Ácido Acético	2,5 1,0	100
TEC3	C. I. Preto Ácido 194 Albegal SET	2,5 0,8	100
TEC4	C. I. Preto Ácido 194 Ácido Acético Álcool Etilico	2,5 1,0 50,0	50
TEC5	C. I. Preto Ácido 194 Ácido Acético Álcool Benzílico	2,5 1,0 50,0	50
TEC6	C. I. Preto Ácido 194 Ácido Acético Álcool Butílico	2,5 1,0 50,0	50
TEC7	C. I. Preto Ácido 194 Ácido Acético	2,5 1,0	50
TEC8	C. I. Preto Ácido 194 Ácido Acético Álcool Benzílico	2,5 1,0 25,0	50
TEC9	C. I. Preto Ácido 194 Ácido Acético Álcool Benzílico	2,5 1,0 12,0	50
TEC10	C. I. Preto Ácido 194 Ácido Acético Álcool Benzílico	2,5 1,0 12,0	65
TEC11	C. I. Preto Ácido 194 Ácido Acético Álcool Benzílico	2,5 1,0 12,0	80

5.2.4 Primeira Etapa

Foram realizados os tingimento utilizando os produtos da formulação básica na temperatura de 100°C, como descrito no exemplo de processo de tingimento industrial da poliamida e algumas variações que buscam determinar a ação dos auxiliares químicos presentes no banho de tingimento no comportamento tintorial das amostras. Esta etapa é composta pelas amostras TEC1, TEC2 e TEC3.

Uma vez definida a quantidade de corante C. I. Preto Ácido 194 a ser utilizada para a execução dos testes comparativos, foi realizado um tingimento denominado de padrão (TEC1). Este ensaio seguiu os mesmos passos descritos no item 5.2.2 “definição do processo de tingimento padrão” no que se refere aos auxiliares utilizados, temperatura de tingimento, taxas de aquecimento e tempo de processo conforme exemplificado na Figura 22, mas utilizou a quantidade de 2,5% de corante sobre a massa do material a ser processado.

Foram retiradas do processo amostras de banho e tecido nos tempos 0, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 e 110 minutos. O tingimento das amostras TEC2 e TEC3 também seguiu os mesmos procedimentos descritos acima, porém cada uma das amostras foi processada utilizando os auxiliares químicos e as quantidades descritas no Quadro 4. As amostras de tecido foram analisadas com um espectrofotômetro de reflectância, com as condições descritas no item 5.3.

5.2.5 Segunda Etapa

Na segunda etapa do experimento foram realizados os tingimentos com a adição dos álcoois propostos anteriormente. Foram realizados quatro tingimentos de poliamida. No primeiro tingimento foram utilizados somente os produtos da formulação básica, ou seja, 2,5% do Corante C. I. Preto Ácido 194 e 1,0 g/L de ácido acético, e nos demais foram utilizados os produtos da formulação básica com a adição dos álcoois a serem testados. Nesta etapa utilizaram-se o álcool benzílico, o álcool n-butílico e o álcool etílico, na concentração de 50 g/L. Estes tingimentos foram efetuados com a temperatura final de 50°C. Na Figura 23 está exemplificado o gráfico de tingimento utilizado para tingir as amostras TEC4, TEC5, TEC6 e TEC7.

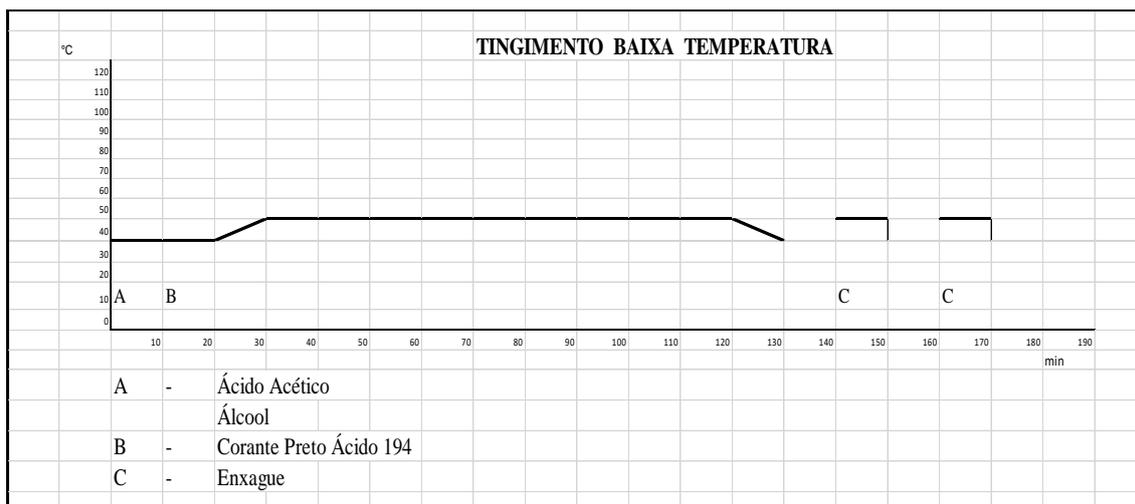


Figura 23: Gráfico do tingimento de poliamida a baixa temperatura.

5.2.6 Terceira Etapa

Na terceira etapa foram realizados três tingimentos utilizando os produtos da formulação básica, a temperatura de 50°C e com variações de quantidade dos álcoois testados. Foram testadas as concentrações de 50 g/L, 25 g/L e 12 g/L do álcool benzílico.

5.2.7 Quarta Etapa

Na quarta etapa foram realizados três tingimentos utilizando os produtos da formulação básica, com a adição do álcool benzílico, variando a temperatura máxima de processo. Foram utilizadas as temperaturas de 50°C, 65°C e 80°C.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.3.1 Espectrofotometria de Reflectância

Todas as amostras obtidas neste trabalho foram analisadas em um espectrofotômetro Datacolor Modelo 600 com as seguintes configurações: abertura da janela de amostras LAV (média), especular incluída, luz UV excluída e modo de reflectância.

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio da marca Tescan - modelo FEG Mira 3 (República Tcheca). A tensão de

aceleração utilizada nessa análise foi de 12 kV sendo utilizada uma cobertura de ouro sobre as amostras.

5.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Realizou-se a análise no modo de reflectância total atenuada (ATR), em um espectrofotômetro Nicolet IS10 Termo Scientific (EUA), usando da média de 32 varreduras, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

5.3.4 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas em um difratômetro de raios X, marca Shimadzu (Japão) modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$. O intervalo avaliado foi de $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ com passo de $0,05^\circ/\text{min}$ e tempo de integração 2,5 s.

5.3.5 Termogravimetria (TG)

Efetou-se as análises em um equipamento Shimadzu (Japão), modelo TGA-50. A massa inicial das amostras foi de cerca de 10 mg, a atmosfera utilizada foi de nitrogênio (N_2), o fluxo de gás utilizado foi de $50 \text{ mL}/\text{min}^{-1}$, a faixa de temperatura ensaiada foi de 23°C a 820°C , a taxa de aquecimento utilizado foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$.

5.3.6 Ensaios de Características de Solidez Úmida

As amostras de tecidos de poliamida/elastano obtidas após o tingimento processado pelo processo definido como padrão e pelos processos utilizando os álcoois propostos foram avaliadas pelos métodos ISO 105-C06 (Têxteis - Teste de solidez de cor – Parte C06 Solidez a lavagem doméstica e comercial) e ISO 105-E01(Têxteis – Testes de solidez de cor – Parte E01: Solidez da cor a água).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ESPECTROFOTOMETRIA DE REFLECTÂNCIA

6.1.1 Determinação do processo padrão

Na Figura 24 exemplificam-se várias curvas relativas a concentrações diferentes do Corante Preto Ácido C. I. 194, e pode-se notar que os maiores valores de K/S se encontram na faixa de 530 a 620 nanômetros e os menores valores se encontram na faixa dos 650 a 700 nm.

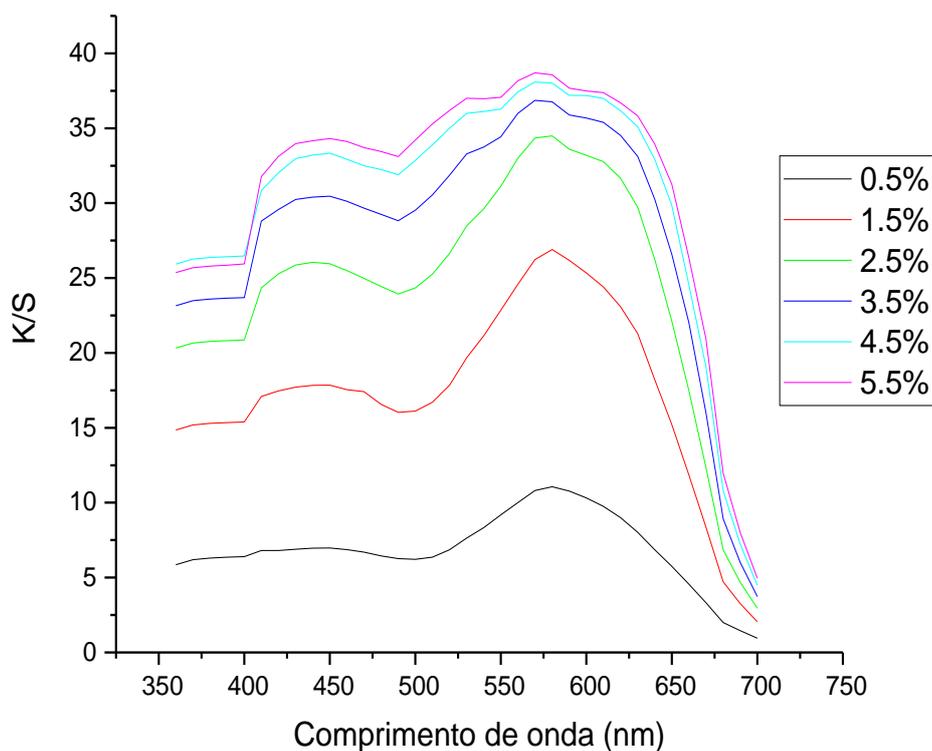


Figura 24: Curva da saturação K/S versus comprimento de onda.

Nota-se um incremento no valor de K/S entre as curvas de 0,5%, 1,5%, 2,5% e 3,5% s.p.m. até a concentração de 4,5% s.p.m., sendo que em 4,5% e 5,5% s.p.m. os valores estão muito próximos. Na curva de 5,5% s.p.m. ocorre a saturação da fibra onde ela não tem mais capacidade de absorver o corante que está em solução. Em todas as

curvas pode-se observar que o comprimento de onda que possui um valor de K/S mais elevado é o de 570 nm, que é o comprimento de onda que corresponde a absorção do corante.

No estudo realizado por Wardman com o corante C.I. Azul Ácido 40 sobre a fibra de lã exemplifica-se o comportamento padrão dos corantes sobre o substrato têxtil, onde uma curva de distribuição característica no espectro visível pode ser observada. O que muda entre as curvas observadas por Wardman com o corante C.I. Azul Ácido 40 e a curva do corante C.I. Preto Ácido 194 é região onde a curva apresenta uma maior e uma menor reflectância. Sendo que no experimento com o corante C.I. Azul Ácido 40 a faixa de 450 a 500 nm tem os maiores valores de reflectância e a faixa com menor valor de reflectância está entre 600 e 650 nm, cada corante têxtil vai ter uma curva específica relacionada com a sua cor, onde as regiões com maior e menor valor de K/S vão variar de localização (WARDMAN, 2018).

Na Figura 25 nota-se que de acordo com o comprimento de onda analisado ocorrem variações no valor do K/S destas amostras. Deve-se utilizar como base para a realização do estudo de variação de absorção de corante os maiores valores de K/S encontrados para o corante C.I. Preto Ácido 194, ou seja, é indicado traçar um gráfico com o comprimento de onda de absorção máxima de luz do corante para que se possa verificar a linearidade das amostras tingidas (WARDMAN, 2018).

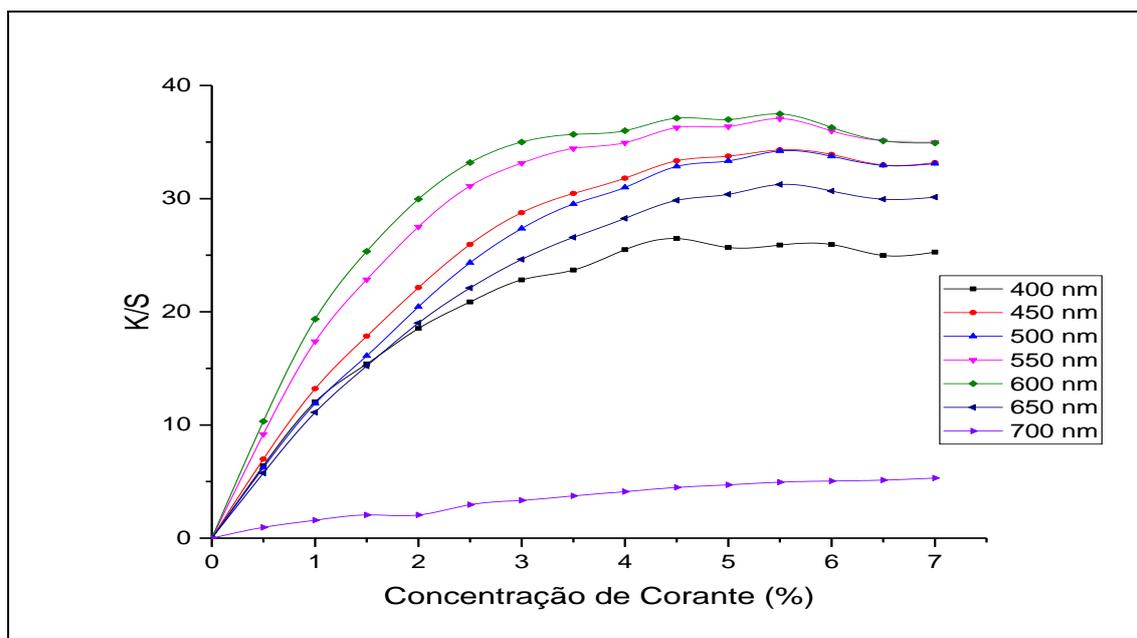


Figura 25: Curva de saturação K/S versus concentração de corante.

A curva da Figura 26 demonstra que o valor de saturação do Corante C. I. Preto Ácido 194 fica em torno de 4,5% s.p.m. de corante, pois nesta concentração a curva começa a ter o comportamento de uma reta com a tendência de estabilização dos valores de K/S. Na concentração de 4,5% s.p.m. o valor de K/S é de 38,09 sendo que é uma característica das curvas de força K/S apresentar uma curvatura nas concentrações maiores de corante e uma tendência a estabilização, devido ao espalhamento da luz por partículas agregadas ou porque a fração de corante que se fixa na fibra muda com o aumento da concentração, não sendo mais linear como nas concentrações menores (WARDMAN, 2018). A concentração de corante escolhida para a realização dos experimentos comparativos propostos neste trabalho está compreendida em torno de 90% do valor K/S de saturação, a concentração de 2,5% s.p.m. de Corante C. I. Preto Ácido 194 escolhida tem um valor de K/S de 34,35.

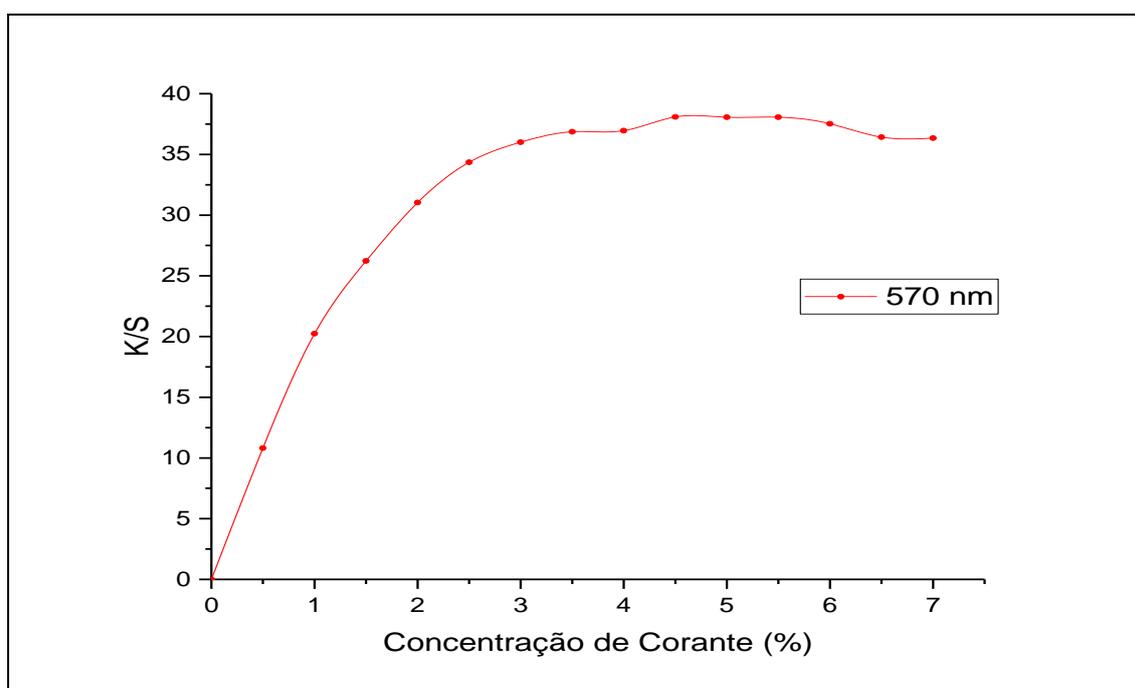


Figura 26: Curva da saturação K/S versus concentração de corante.

6.1.2 Influência dos Produtos Auxiliares no Tingimento Padrão

Na Figura 27 é demonstrado o comportamento tintorial das amostras TEC1, TEC2 e TEC3. O tingimento TEC1 é a curva de referência, por ser a curva do processo estabelecido como padrão, as outras duas amostras são variações retirando-se em cada uma delas um dos auxiliares de tingimento utilizados. Este conjunto de três amostras foi processado a 100°C como exemplificado na Figura 22.

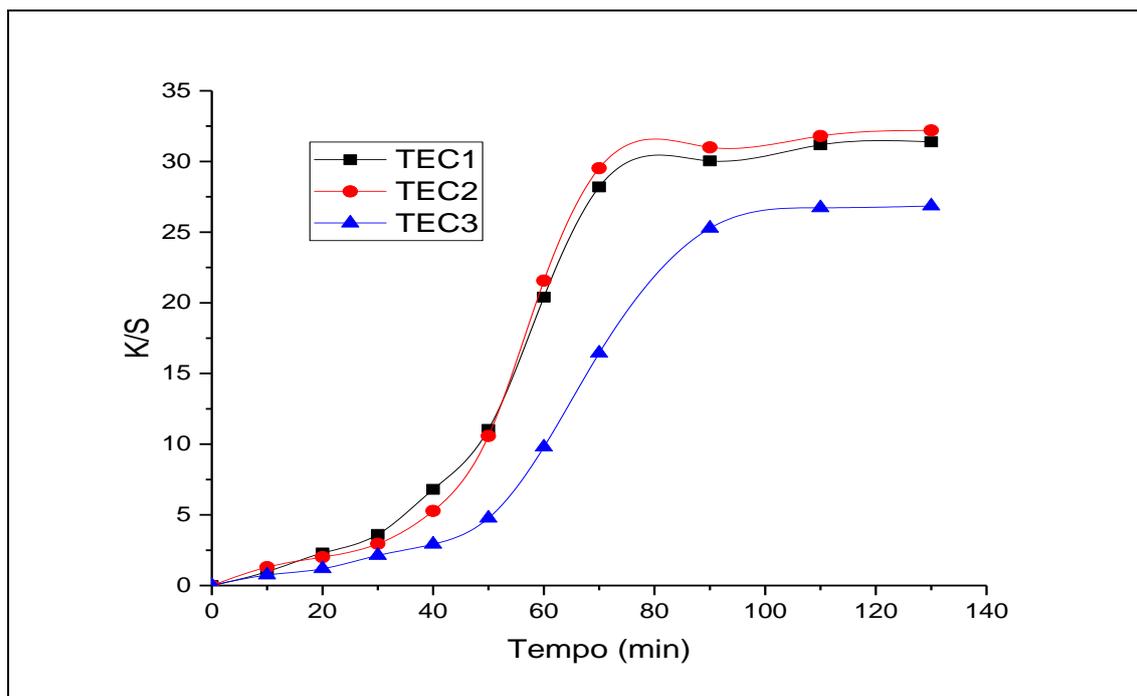
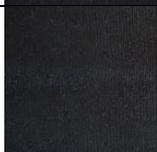
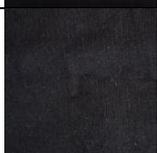


Figura 27: Curvas da montagem do corante C. I. Preto Ácido 194 no processo a 100°C.

Observa-se que a amostra processada sem a adição do igualizante Albegal SET (TEC2) apresenta um comportamento semelhante a amostra do processo padrão (TEC1), o que demonstra que a influência deste igualizante na curva de montagem do corante é pequena. Por sua vez, a amostra que não possui a presença do ácido acético (TEC3) apresentou uma redução nos valores de montagem expostos pela sua curva em comparação com as duas primeiras, evidenciando a dependência que este processo de tingimento possui em relação ao pH do meio em que ele ocorre. O pH final do processo de tingimento TEC1 foi de 3,9, de TEC2 foi de 4,2 e o de TEC3 foi de 7,9, nos processos TEC1 e TEC2 temos a presença do ácido acético que confere o pH ácido ao meio, no processo TEC3 não temos a presença deste componente. Verificou-se que o ácido acético que confere o pH ácido ao processo é um componente que aumenta a afinidade do corante ácido com a fibra de poliamida e deve ser usado nos tingimentos da segunda etapa (AKHTAR; KAZMI; ALI; ABBAS; PARVEEN, 2018). O tingimento realizado com a adição do Albegal SET apresentou um rendimento um pouco inferior ao processo sem este igualizante, portanto este produto não será usado nos tingimentos subsequentes visando com isso um melhor rendimento do corante e a economia de produtos químicos utilizados na formulação utilizada no tingimento (FERRERO et al, 2011). No Quadro 5 constam as amostras do processo de tingimento padrão (TEC1), com os respectivos pontos de retirada de amostra do processo, o tempo decorrido, a temperatura e o valor de

K/S correspondente.

Quadro 5 – Conjunto de amostras do TEC1.

AMOSTRA	PONTO	TEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)	K/S
	1	10	40	0,98
	2	20	50	2,30
	3	30	60	3,61
	4	40	70	6,80
	5	50	80	11,04
	6	60	90	20,40
	7	70	100	28,20
	8	90	100	30,04
	9	110	100	31,18
	10	130	100	31,39

A montagem gradual do corante C. I. Preto Ácido 194, sobre a fibra de poliamida

no decorrer do processo de tingimento é observada nas amostras inseridas no Quadro 5, pode-se verificar a intensificação das amostras retiradas no decorrer do processo. A relação do aumento da temperatura de processo de tingimento e o aumento do valor K/S das amostras intermediárias também é evidenciada no Quadro 5. No ponto 1 onde ocorre a temperatura de 40°C o valor de K/S é de 0,98 e no ponto 7 onde a temperatura é de 100°C observa-se um valor de K/S de 28,20, entre estes dois pontos verifica-se uma taxa de aquecimento de 1 °C por minuto, totalizando 60 minutos entre as duas amostras.

Este aumento no valor de K/S comprova a dependência que este processo tem com o aumento da temperatura (SALEM, 2010). Quando o processo chega a 100 °C, o tingimento permanece nesta temperatura por 60 minutos, e depois de transcorrido este tempo o valor de K/S final é de 31,39, ou seja, a variação de K/S não é mais tão grande como observado no processo de aquecimento do banho, mas esta fase é muito importante para a uniformidade da cor em toda a superfície da fibra (WARDMAN, 2018).

6.1.3 Tingimento com Soluções Alcoólicas

Na Figura 28 pode-se verificar o comportamento tintorial das amostras TEC4, TEC5, TEC6 e TEC7, obtidas na segunda etapa do experimento.

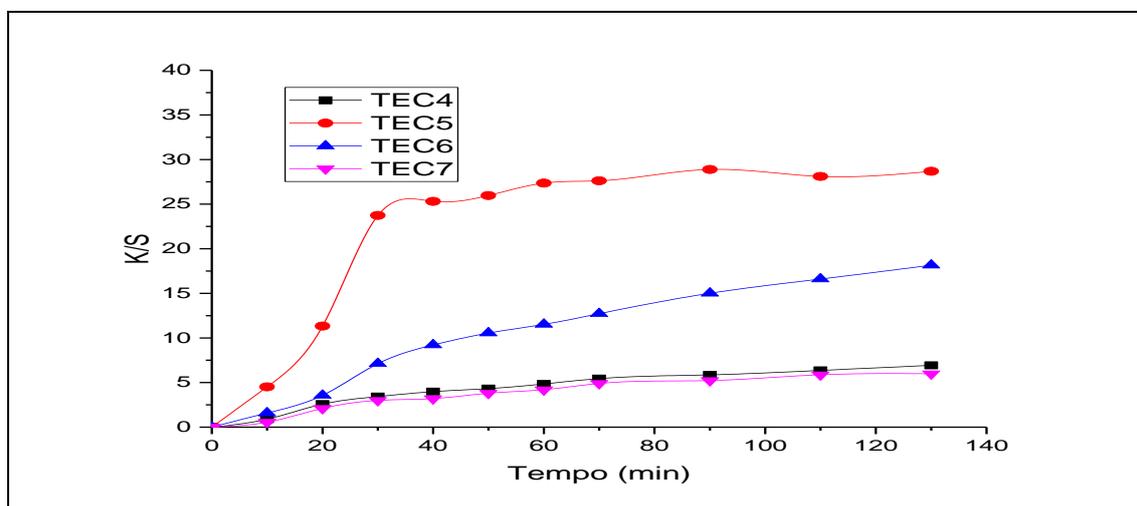


Figura 28: Curva da montagem do corante C. I. Preto Ácido 194 no processo a 50°C.

O tingimento TEC7 corresponde a utilização dos auxiliares de tingimento do processo padrão e a alteração de sua temperatura de processamento, ou seja, a temperatura final do processo padrão de 100 °C, como exemplificado na Figura 22, foi reduzida a 50°C. A Amostra TEC7 e as demais amostras processadas na segunda etapa deste experimento

seguem o processo descrito pela Figura 23 onde a temperatura final do processo foi de 50°C. O processo TEC7 é importante para demonstrar a eficiência da utilização das soluções alcoólicas no processo de tingimento. A variação da temperatura do processo de tingimento de 100°C para 50°C, ocasionou uma variação de rendimento da cor K/S de 31,39 observado em TEC1 para 5,99 em TEC7. A amostra TEC4 processada com álcool etílico apresentou um rendimento de cor reduzido com K/S de 6,93. A adição do álcool etílico no processo de tingimento não altera de maneira substancial o valor do rendimento do corante Preto Ácido C. I. 194 sobre a fibra de poliamida quando comparado ao rendimento do processo TEC7, o que não era esperado segundo o estudo de FERRERO et al (2011) que afirma que a presença de etanol promove uma maior desagregação do corante e conseqüente aumento de seu rendimento de cor (FERRERO et al, 2011) . A amostra processada com álcool n-butílico (TEC6) apresentam um rendimento intermediário, como demonstrado no Quadro 6, alcançando valores de K/S de 18,15 o que confirma os estudos de Shah e Jain (1985) que afirmam que este álcool possui características de desagregação de corantes ácidos, que segundo este autor é a melhora no nível de solubilidade dos mesmos, com isso aumentando o seu rendimento sobre fibras de poliamida e lã.

Quadro 6 – Comparativo entre amostras TEC4, TEC5, TEC6 e TEC7.

PONTO	TEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)	K/S			
			TEC4	TEC5	TEC6	TEC7
1	10	40	0,89	4,52	1,59	0,56
2	20	50	2,58	11,33	3,57	2,10
3	30	50	3,43	23,74	7,12	3,00
4	40	50	3,98	25,31	9,21	3,20
5	50	50	4,32	25,97	10,55	3,80
6	60	50	4,84	27,36	11,52	4,20
7	70	50	5,44	27,62	12,72	4,90
8	90	50	5,86	28,89	15,01	5,23
9	110	50	6,36	28,10	16,60	5,87
10	130	50	6,93	28,68	18,15	5,99

O melhor rendimento de cor foi atingido com a utilização de álcool benzílico (TEC5) apresentando um valor de força relativa K/S de 28,68. Este aumento de rendimento de cor a baixa temperatura seria justificado pela diminuição da temperatura de transição vítrea do polímero neste processo, mas isso teria que ser comprovado por uma série de experimentos de análise térmica com as fibras imersas nos banhos de tingimento em várias faixas de temperatura (QUEIRÓS DOMINGUES; ROCHA GOMES; MARTINS, 2003). Na Figura 28 são apresentadas as triplicatas das amostras TEC4, TEC5, TEC6 e TEC7 que foram tingidas na segunda etapa do experimento. Observa-se na Figura 29 a diferença do rendimento colorístico entre as amostras. A amostra processada com álcool benzílico (TEC5) é a que apresenta o maior rendimento colorístico entre o conjunto de amostras exemplificado, confirmando os dados que foram demonstrados no Quadro 6 e na Figura 28.

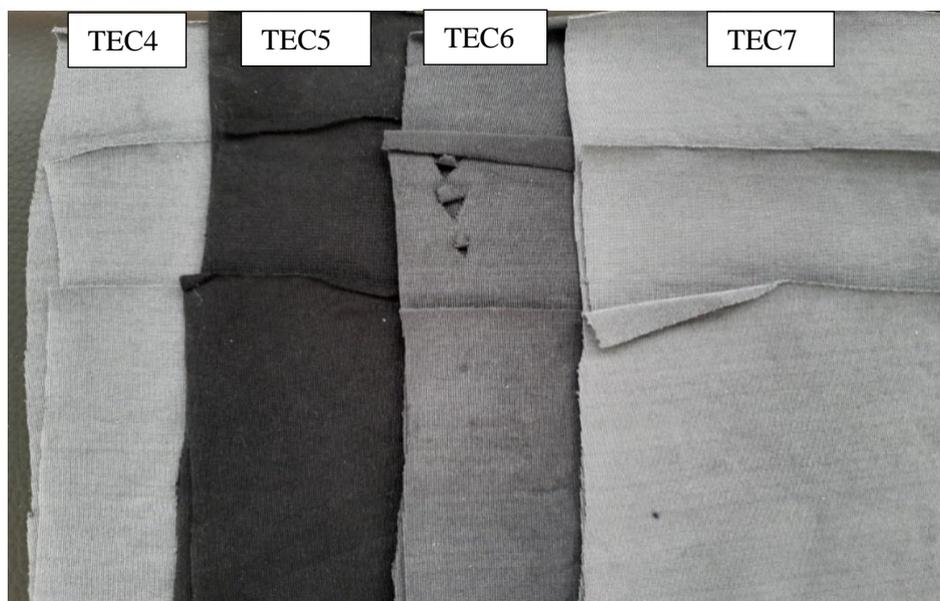


Figura 29: Triplicata das amostras TEC4, TEC5, TEC6 e TEC7.

A melhora no acesso do corante ao interior da fibra que a solução de álcool benzílico a 50 °C proporcionou, é portanto muito semelhante ao propiciado pela água no tingimento padrão realizado a 100 °C (QUEIRÓS DOMINGUES; ROCHA GOMES; MARTINS, 2003). A solução de álcool benzílico foi selecionada para a terceira etapa deste experimento.

6.1.4 Variação da concentração da solução alcoólica

Na Figura 30 pode-se verificar o comportamento tintorial das amostras TEC5,

TEC8 e TEC9, obtidas na segunda e terceira etapas do experimento. Este conjunto de tingimentos segue o processo descrito pela Figura 23 onde a temperatura final foi de 50°C, a diferença entre as amostras foi a quantidade de álcool benzílico utilizado para processar esta fase do experimento. A amostra TEC5 foi processada com uma quantidade de 50 g/L de álcool benzílico alcançando um valor K/S de 28,68. A amostra TEC8 foi processada com 25 g/L de álcool benzílico, observa-se que com a redução da quantidade do álcool utilizada o rendimento final de cor teve uma queda, o valor K/S encontrado foi de 26,43 o que representa uma queda de 7,8% no rendimento de cor quando comparado com a amostra TEC5.

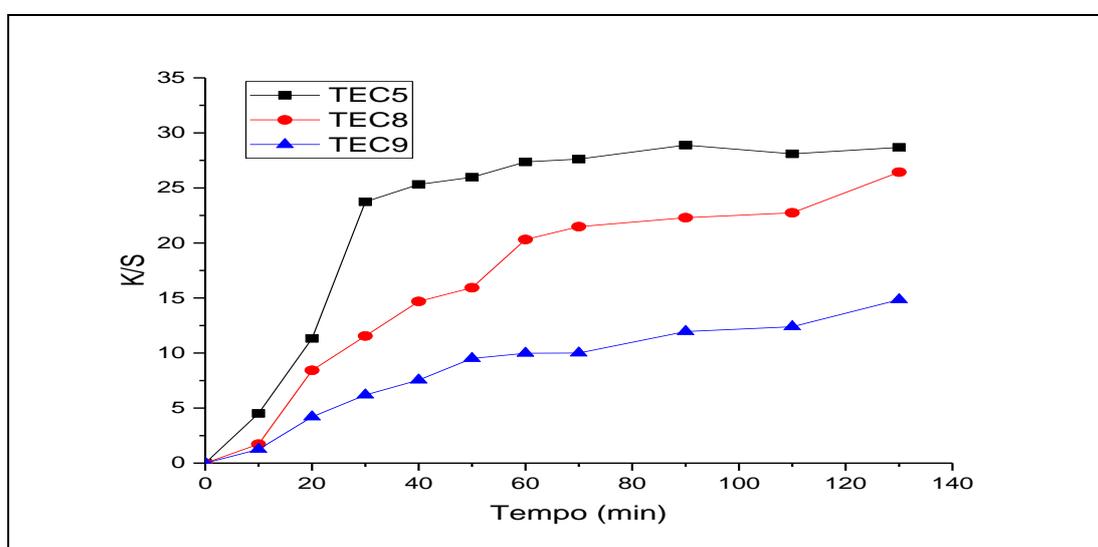


Figura 30: Curva de montagem do Corante CI Preto Ácido 194 no processo a 50°C com variações da quantidade de álcool benzílico.

A amostra TEC9 foi ensaiada com 12 g/L de álcool benzílico, esta redução na quantidade de álcool ocasionou uma redução ainda maior no valor de K/S do que aquela observada na amostra TEC8. A amostra TEC9 possui um valor final de K/S de 14,85 o que representa uma redução de 48,2% no rendimento colorístico final quando comparada com a amostra TEC5. A diminuição da quantidade de álcool benzílico na solução de tingimento ocasiona amostras finais com um rendimento colorístico menor quando comparado a amostras com quantidades maiores de álcool benzílico (QUEIRÓS DOMINGUES; ROCHA GOMES; MARTINS, 2003).

Na Figura 31 pode-se observar as amostras TEC5, TEC8 e TEC9 que foram tingidas nesta fase do experimento, a amostra TEC5 apresenta o maior valor de K/S deste conjunto de amostras, evidenciando a influência que a quantidade de álcool benzílico

exerce sobre o processo de absorção do corante pela fibra.

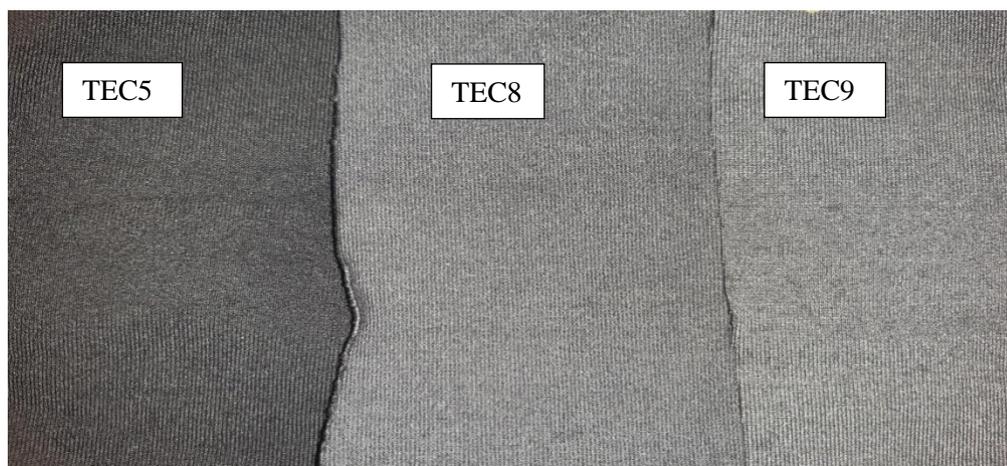


Figura 31: Amostras dos tingimentos TEC5, TEC8 e TEC9.

O Quadro 7 apresenta os valores de K/S relativos as amostras ensaiadas com as diferenças nas quantidades de álcool benzílico.

Quadro 7 – Comparativo entre amostras TEC5, TEC8 e TEC9.

PONTO	TEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)	K/S		
			TEC5	TEC8	TEC9
1	10	40	4,52	1,72	1,25
2	20	50	11,33	8,43	4,20
3	30	50	23,74	11,55	6,19
4	40	50	25,31	14,69	7,55
5	50	50	25,97	15,94	9,51
6	60	50	27,36	20,31	9,98
7	70	50	27,62	21,48	10,00
8	90	50	28,89	22,29	11,95
9	110	50	28,10	22,74	12,39
10	130	50	28,68	26,43	14,85

A partir destes dados comprova-se a relação entre a quantidade de álcool benzílico utilizada e o rendimento colorístico final das amostras (K/S), a diminuição em 50%

(TEC8) e de 75% (TEC9) na quantidade de álcool benzílico utilizada em relação com a amostra TEC5, resultou em uma redução de 7,8% (TEC8) e 48,2% (TEC9) no rendimento final de cor destas amostras. A diminuição da quantidade de álcool benzílico na solução utilizada para processar o tingimento das amostras de poliamida faz com que o acesso do corante ao interior da fibra de poliamida também diminua pois seu efeito sobre a temperatura de transição vítrea da fibra é diminuída (QUEIRÓS DOMINGUES; ROCHA GOMES; MARTINS, 2003).

6.1.5 Variação da temperatura de processamento

Na Figura 32 pode-se observar o comportamento tintorial das amostras TEC9, TEC10 e TEC11, obtidas na terceira e quarta etapas do experimento. Este conjunto de tingimentos segue o processo descrito pela Figura 23 com alterações na temperatura máxima de processamento. A amostra TEC9 foi processada a uma temperatura máxima de 50°C, a amostra TEC10 foi processada a uma temperatura máxima de 65°C e a amostra TEC11 foi processada a uma temperatura máxima de 80°C.

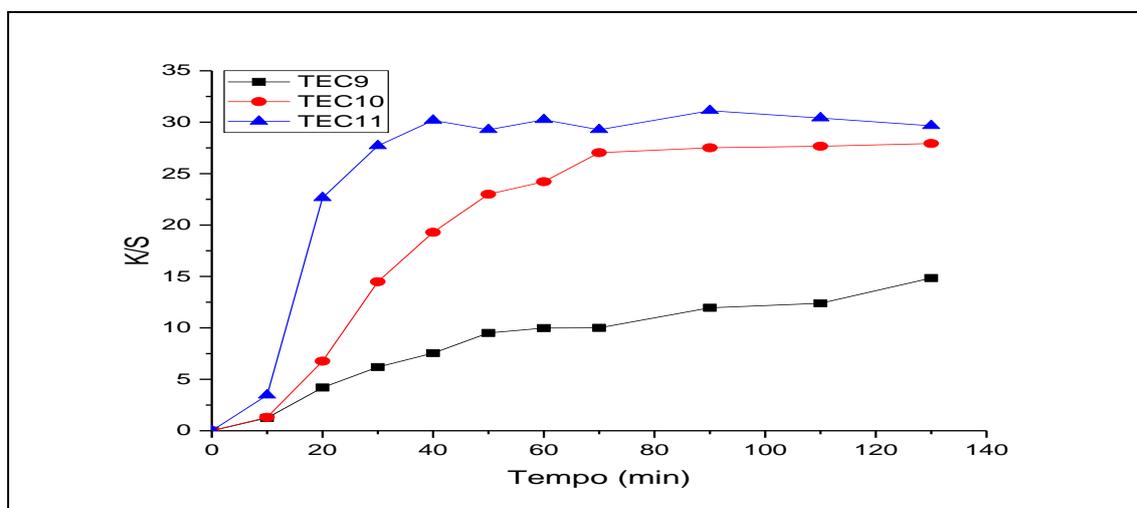


Figura 32: Curvas de montagem do Corante CI Preto Ácido 194 utilizando álcool benzílico com variação na temperatura de processamento.

As amostras exemplificadas na Figura 32 utilizaram a quantidade de 12 g/L de álcool benzílico. As amostras dos tingimentos TEC9, TEC10 e TEC11 são demonstradas na Figura 33, onde evidencia-se a influência do aumento de temperatura sobre o rendimento colorístico das amostras devido a temperatura de tingimento mais elevada corroborar com o estado mais termoplástico da fibra.

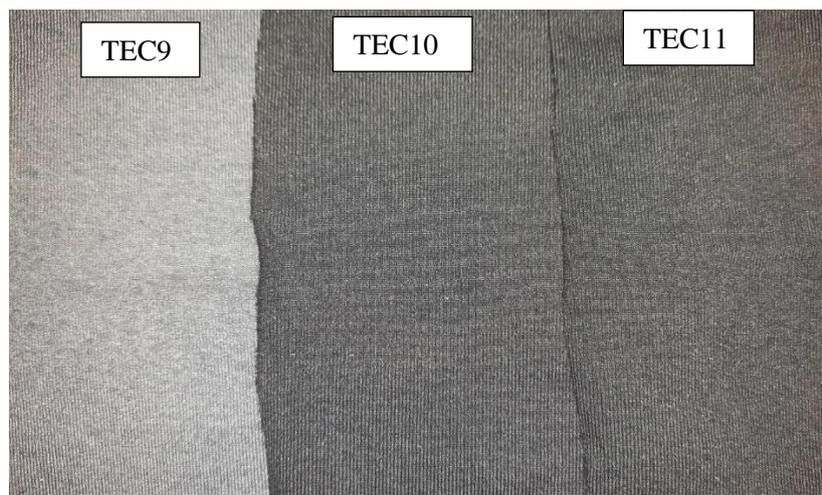


Figura 33: Amostras dos tingimentos TEC9, TEC10 e TEC11.

O Quadro 8 demonstra os valores de K/S encontrados no decorrer do tingimento das amostras, sendo o valor final de K/S da amostra TEC9 é de 14,85. O aumento da temperatura máxima de tingimento de 50°C utilizado na amostra TEC9 para 65°C realizado na amostra TEC10, proporcionou um aumento no valor K/S para 27,93 ou seja, uma elevação de 88% no rendimento final da cor quando comparado com a amostra TEC9.

Quadro 8 – Comparativo das amostras TEC9, TEC10 e TEC11.

PONTO	TEMPO (min)	TEMP (°C)	K/S	TEMP (°C)	K/S	TEMP (°C)	K/S
			TEC9		TEC10		TEC11
1	10	40	1,25	40	1,31	40	3,46
2	20	50	4,20	65	6,76	80	22,65
3	30	50	6,19	65	14,49	80	27,70
4	40	50	7,55	65	19,29	80	30,18
5	50	50	9,51	65	23,00	80	29,27
6	60	50	9,98	65	24,21	80	30,24
7	70	50	10,00	65	27,04	80	29,27
8	90	50	11,95	65	27,51	80	31,12
9	110	50	12,39	65	27,66	80	30,40
10	130	50	14,85	65	27,93	80	29,65

Na amostra TEC11 processada na temperatura máxima de 80°C obteve-se um valor final de K/S de 29,65, ou seja uma elevação de 100% quando comparada com a amostra TEC9. Esta etapa do experimento evidencia a relação entre a temperatura final de tingimento e o valor K/S máximo obtido, ou seja a elevação da temperatura máxima de tingimento proporcionou a elevação do valor K/S das amostras.

Este aumento porém não se demonstra proporcional ao aumento da temperatura como demonstrado na Figura 32 e no Quadro 8, um aumento de 30% na temperatura máxima de processo de 50°C para 65°C, proporcionou um aumento de 88% no rendimento final da cor da amostra TEC10 em comparação com a amostra TEC9. Na amostra TEC11 quando a temperatura final de processo é elevada em 15°C de 65°C para 80°C, ou seja um aumento em torno de 24% na temperatura final de processamento, a elevação do rendimento final de cor foi de 6,3% (RADEI; CARRIÓN-FITE; ARDANUY; CANAL, 2018).

Possivelmente na temperatura de 80°C o tratamento ocorre próximo do valor máximo de esgotamento do corante C. I. Preto Ácido 194 sobre a fibra de poliamida 6,6 utilizando uma solução de álcool benzílico e um ensaio com uma temperatura superior a esta não se torna necessário.

6.1.6 Comparação entre o tingimento padrão e diferentes tratamentos

Na Figura 34 observa-se o comparativo entre o processo que foi escolhido como base deste experimento processado com ácido acético e corante C. I. Preto Ácido 194 a 100°C (TEC2), a amostra processada com ácido acético, corante C. I. Preto Ácido 194 com adição de com 50 g/L de álcool benzílico e com a redução na temperatura final de processamento para 50°C (TEC5) e a amostra processada com ácido acético, corante C. I. Preto Ácido 194, 12 g/L de álcool benzílico e processada a uma temperatura final de processo de 80°C (TEC11).

Observa-se que os rendimentos finais destas tres amostras apresentam valores de K/S semelhantes, porém a cinética de montagem dos mesmos é diferente.

A amostra TEC2, que possui em sua formulação somente o ácido acético e o corante C. I. preto Ácido 194 segue o gráfico exemplificado anteriormente na Figura 22, demonstra uma maior dependência da temperatura.

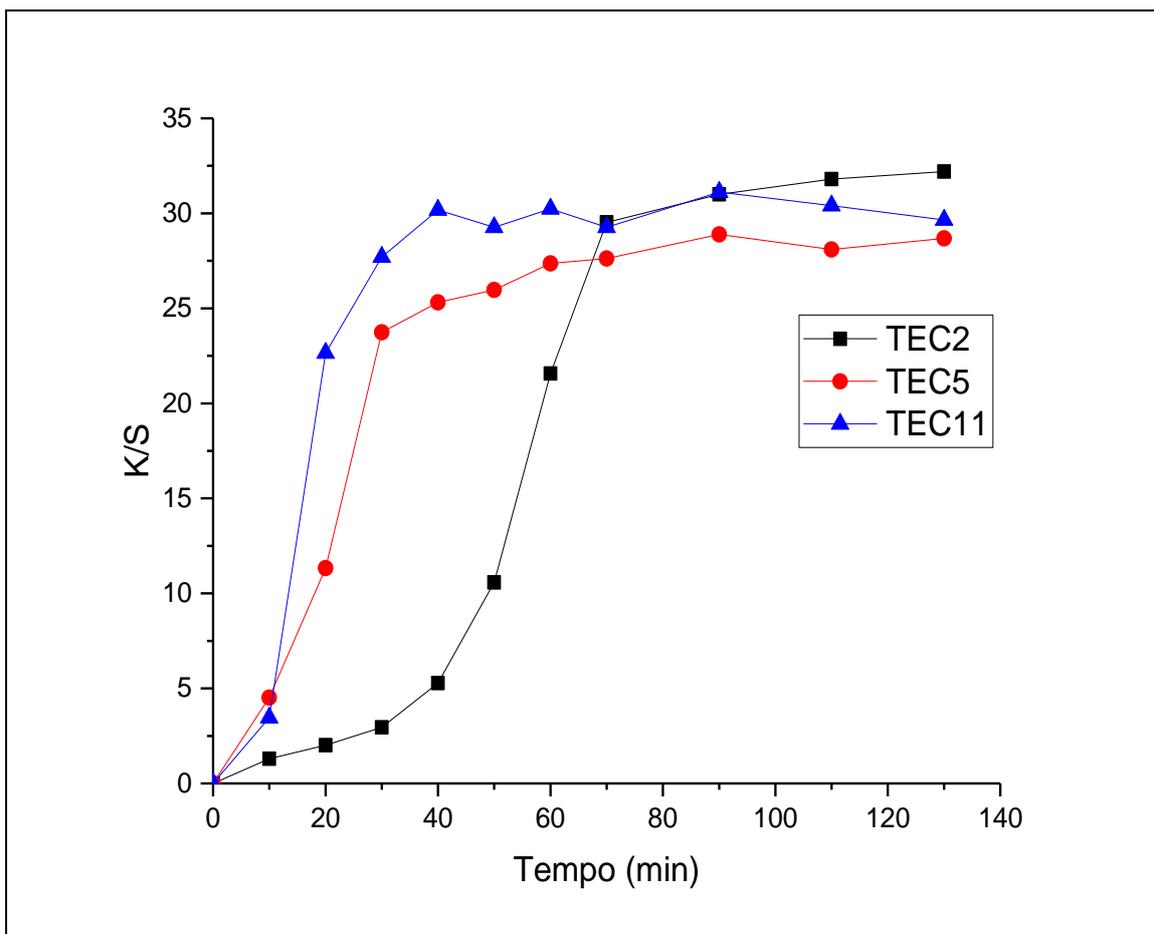


Figura 34: Curvas de montagem do Corante CI Preto Ácido 194 em diferentes processos.

No gráfico exemplificado na Figura 22 a temperatura máxima de processo de 100°C é alcançada no ponto 7, que corresponde ao tempo de processamento de 70 minutos desde o início do experimento, como apresentado no Quadro 9. O valor K/S do ponto intermediário 7 é de 29,52. Na sequência deste tingimento ainda ocorre o aumento no valor de K/S, pois a temperatura de 100°C é mantida por 60 minutos depois do ponto 7, mas este aumento não tem a mesma intensidade que a demonstrada durante o processo de aquecimento, sendo o valor K/S final do experimento de 32,2.

As amostras TEC5 e TEC11, apresentam em sua formulação além do ácido acético e do corante C. I. Preto Ácido 194, o álcool benzílico e estas amostras foram processadas segundo o gráfico exemplificado na Figura 23. A amostra TEC5 foi processada a temperatura final de processo de 50°C e a quantidade de álcool benzílico de 50 g/L nota-se que o valor de K/S no ponto 3, que corresponde ao tempo de processamento de 30 minutos desde o início do processo, já está elevado sendo de 23,74 e segue aumentando até o valor de K/S de 28,68 no decorrer do processo.

Quadro 9 – Comparativo das amostras TEC2, TEC5, TEC11.

PONTO	TEMPO (min)	TEMP (°C)	K/S	TEMP (°C)	K/S	TEMP (°C)	K/S
			TEC2		TEC5		TEC11
1	10	40	1,30	40	4,52	40	3,46
2	20	50	2,01	50	11,33	80	22,65
3	30	60	2,95	50	23,74	80	27,70
4	40	70	5,28	50	25,31	80	30,18
5	50	80	10,58	50	25,97	80	29,27
6	60	90	21,57	50	27,36	80	30,24
7	70	100	29,52	50	27,62	80	29,27
8	90	100	31,00	50	28,89	80	31,12
9	110	100	31,80	50	28,10	80	30,40
10	130	100	32,20	50	28,68	80	29,65

Este comportamento cinético de tingimento mostra a ação do álcool benzílico sobre a fibra de poliamida estudada. Ocorre um aumento da capacidade de entrada do corante na fibra de poliamida 6,6 quando a mesma está em uma em solução contendo álcool benzílico, alcançando a 50°C resultados semelhantes aos alcançados a temperaturas de 100°C, conforme descrito por Queirós et al (2003).

Na amostra TEC11 foi utilizado o gráfico exemplificado na Figura 23 com a alteração na sua temperatura máxima de processo de 50°C para 80°C, a quantidade de álcool benzílico utilizada neste experimento foi de 12 g/L. A amostra TEC11 mesmo utilizando uma quantidade de álcool benzílico cerca de 75% menor que em TEC5 apresenta no ponto 3 um valor de K/S de 27,70. Este valor de K/S é maior que o valor encontrado no mesmo ponto na sequência exemplificada pela amostra TEC5 que é de 23,74, isto ocorre devido ao aumento da temperatura final de processo. Na amostra TEC11 verifica-se dois fatores que contribuem para o aumento da capacidade de absorção de corante presente no banho de tingimento pela fibra de poliamida, a presença de álcool benzílico e a elevação da temperatura para 80°C. O valor de K/S desta amostra ficou em 29,65.

O conjunto de amostras TEC2, TEC5 e TEC11 podem ser observadas na Figura

35. Nota-se que este conjunto de amostras apresenta uma pequena diferença na força colorística entre elas.

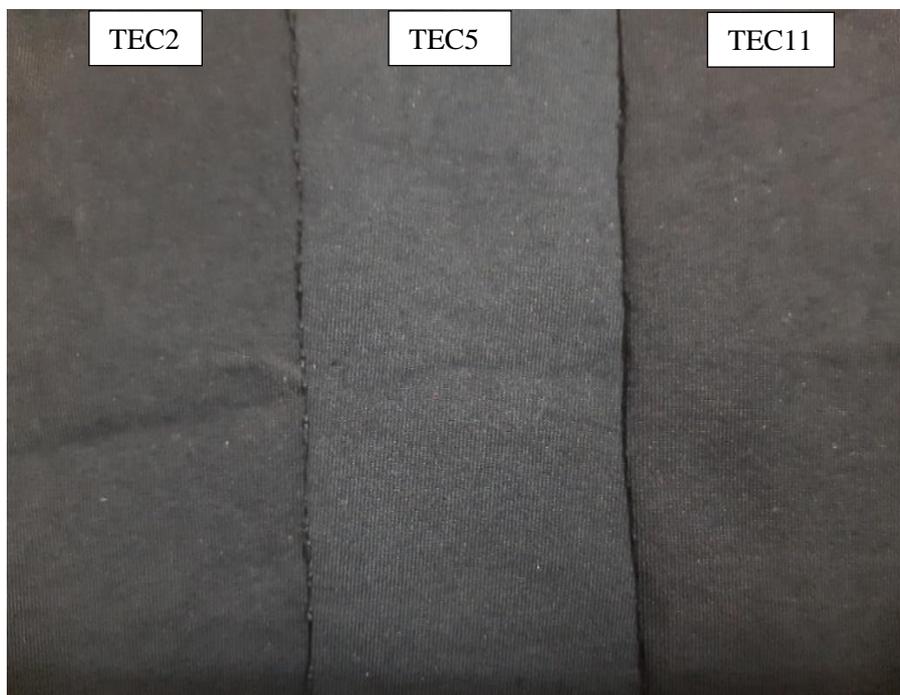


Figura 35: Amostras dos tingimentos TEC2, TEC5 e TEC11.

Assim, observa-se que a temperatura máxima de processamento e a adição de álcool benzílico no processo utilizadas para efetuar o tingimento da fibra de poliamida 6,6, contribuem para que durante o processo de tingimento, a estrutura morfológica da fibra de poliamida seja modificada para um estado mais termoplástico e com isso proporcionar ao corante uma maior capacidade de fazer ligações químicas com a fibra de poliamida (SALEM, 2010; WARDMAN, 2018).

6.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 36 mostra os espectros de FTIR das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6 e no Quadro 9 são apresentadas as frequências vibracionais e suas atribuições.

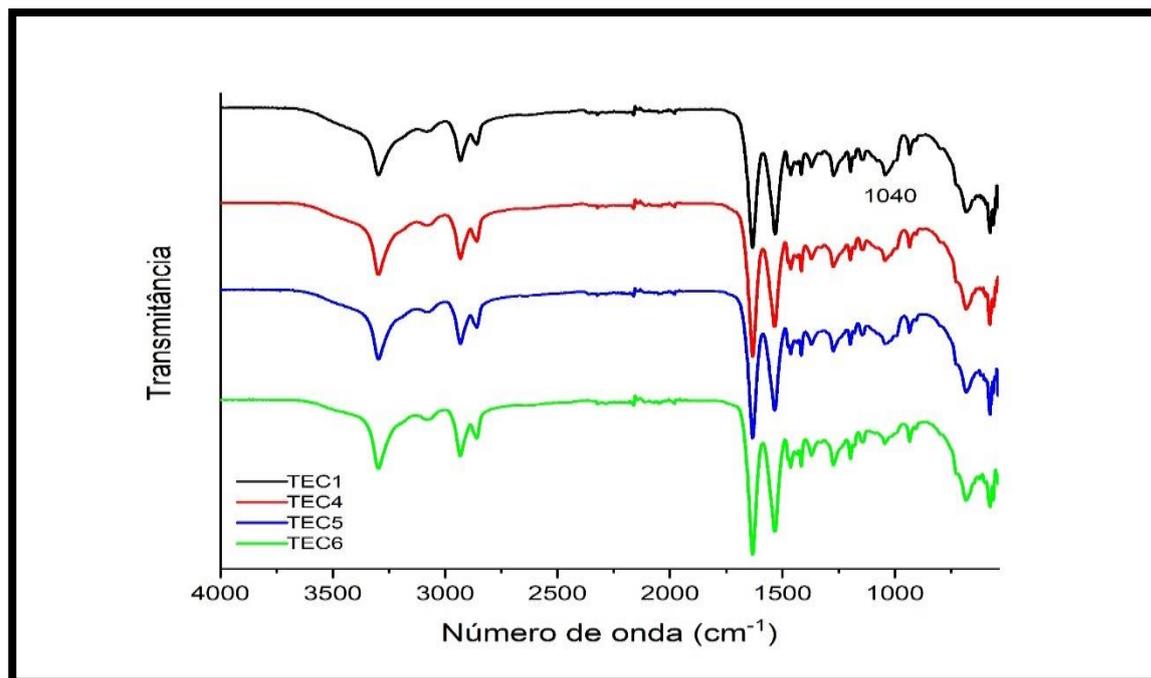


Figura 36: Espectro de FTIR / ATR das amostras TEC1, TEC4, TEC5, TEC6.

As bandas de absorção demonstradas na região de 3297 e 1638 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento dos grupos $-\text{NH}_2$ e $\text{C} = \text{O}$, respectivamente que estão presentes em todas as quatro amostras analisadas (PRASAD *et al*, 2016). O quadro 10 apresenta as bandas de absorção e suas devidas atribuições (KOOSHA *et al*, 2017).

Quadro 10 – Bandas de espectro da poliamida.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição Grupamento Funcional	Referência
3297	N-H estiramento	KOOSHA <i>et al</i> 2017
2932	$-\text{CH}_2-$ estiramento	JIANG <i>et al</i> , 2017
1638	C=O estiramento N-C estiramento C-N-C flexão C-C torsão C-C flexão no plano	PRASAD <i>et al</i> , 2016 and KOOSHA <i>et al</i> 2017
1459	CH_2 tesoura	JIANG <i>et al</i> , 2017
1261	N-H curvatura C-H estiramento	JIANG <i>et al</i> , 2017
1199	CH_2 vibração angular e torção	JIANG <i>et al</i> , 2017

Na região de 1638 cm^{-1} pode-se observar vibrações relativas a amida e amina, como o estiramento dos grupos $\text{C}=\text{O}$, o estiramento dos grupos $\text{N}-\text{C}$, a flexão dos grupos $\text{C}-\text{N}-\text{C}$, a torção dos grupos $\text{C}-\text{C}$ e a flexão de plano do grupo $\text{C}-\text{C}$ (KOOSHA *et al*, 2017).

Na região de 1459 cm^{-1} pode-se verificar a vibração relativa ao movimento de tesoura do grupo CH_2 , na região de 1261 cm^{-1} sendo vibrações relativas ao movimento de curvatura do grupo N-H e o estiramento do grupo C-H, e vibração angular e torção dos grupos CH_2 podem ser verificadas na região vibracional de 1199 cm^{-1} (JIANG et al, 2017). Os comportamentos das quatro amostras testadas foram semelhantes frente a caracterização por FTIR. Desta forma, a ação dos álcoois na fibra de poliamida não modificou de maneira substancial a composição estrutural da fibra. Contudo, observou-se somente algumas diferenças na região de 1040 cm^{-1} , mesmo assim as alterações observadas na Figura 19 são relativas a valores nominais de transmitância, sendo que a vibração nesta banda é observada em todas as amostras testadas.

6.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias de topo do MEV da amostra TEC1 da Figura 37 mostram estruturas regulares na forma de fibras, o que é esperado de um fio de poliamida 6,6 que é fabricado pelo processo de polimerização por condensação. Neste processo a massa de fibras fundida foi forçada através de fiação e posteriormente resfriada e enrolada (SALEM; DE MARCHI; MENEZES, 2005). A estrutura das fibras de poliamida está íntegra e não demonstram nenhum sinal de ataque químico que poderia ser oriundo do processo de tingimento. O diâmetro dos fios que compõem o tecido varia de $11,5$ a $12,2\mu\text{m}$ demonstrando a regularidade das fibras que compõem o fio utilizado na fabricação desta amostra. Não foram observadas irregularidades na amostra analisada.

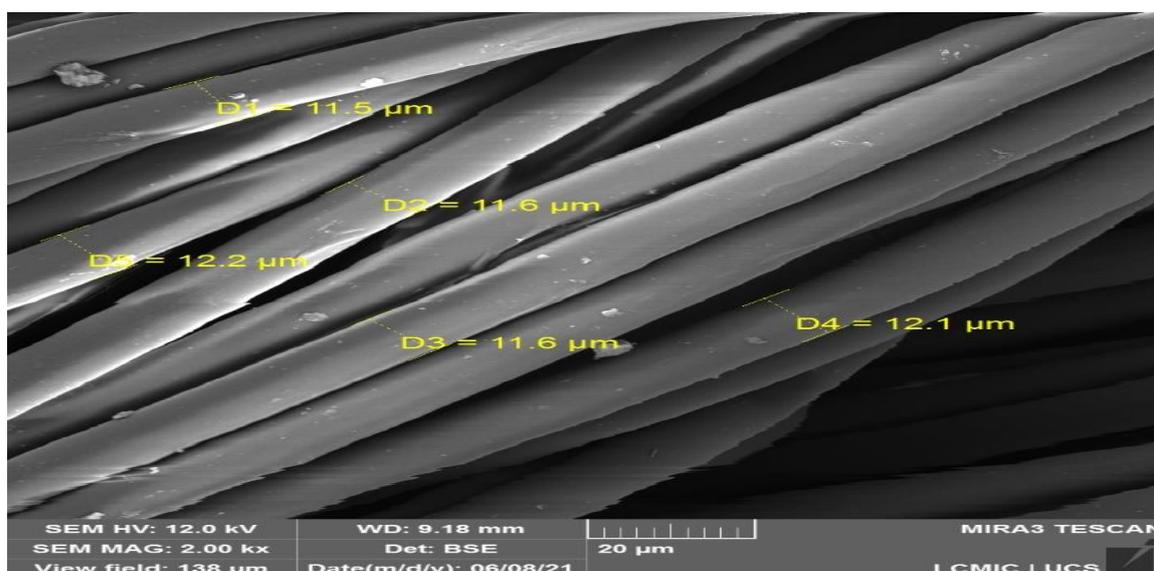


Figura 37: Micrografia no MEV da amostra TEC1, com magnitude de 2000x.

A estrutura da fibra é regular e não foram observados aglomerados, fissuras ou deformações aparentes no tecido (ARAÚJO; LIRA, 2009). A Figura 38 confirma as estruturas integras da amostra TEC1.

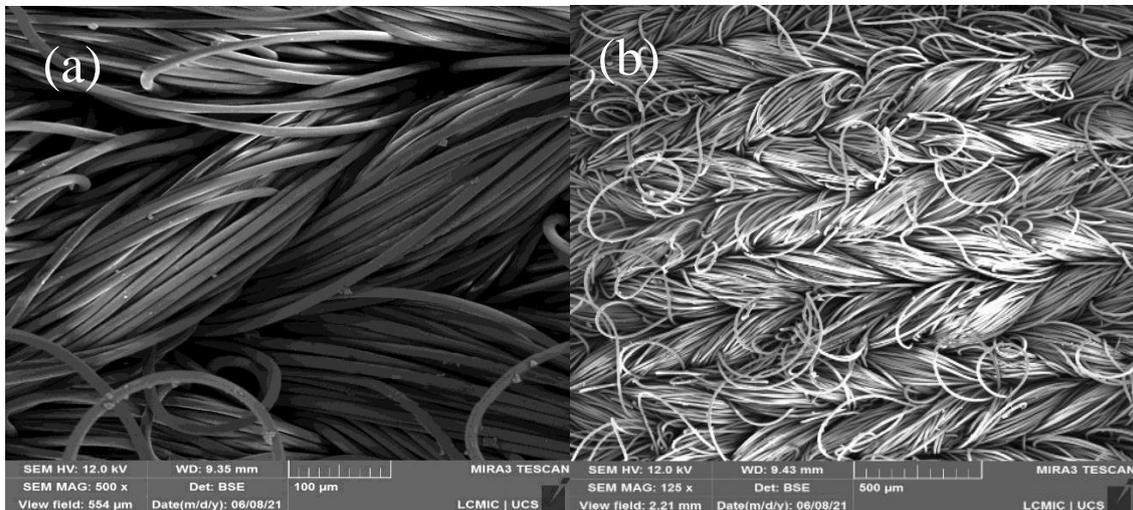


Figura 38: Micrografia no MEV (TEC1), com magnitude de (a) 500x e (b) 125x.

Na Figura 39 observa-se a micrografia de topo das amostras do tecido de poliamida (TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6) obtidas pelo MEV. As superfícies das fibras que foram submetidas aos diferentes processos de tingimento não sofreram alterações e possuem regularidade superficial. As quatro amostras apesar de serem processadas com diferentes composições de produtos químicos, não apresentaram diferenças entre elas.

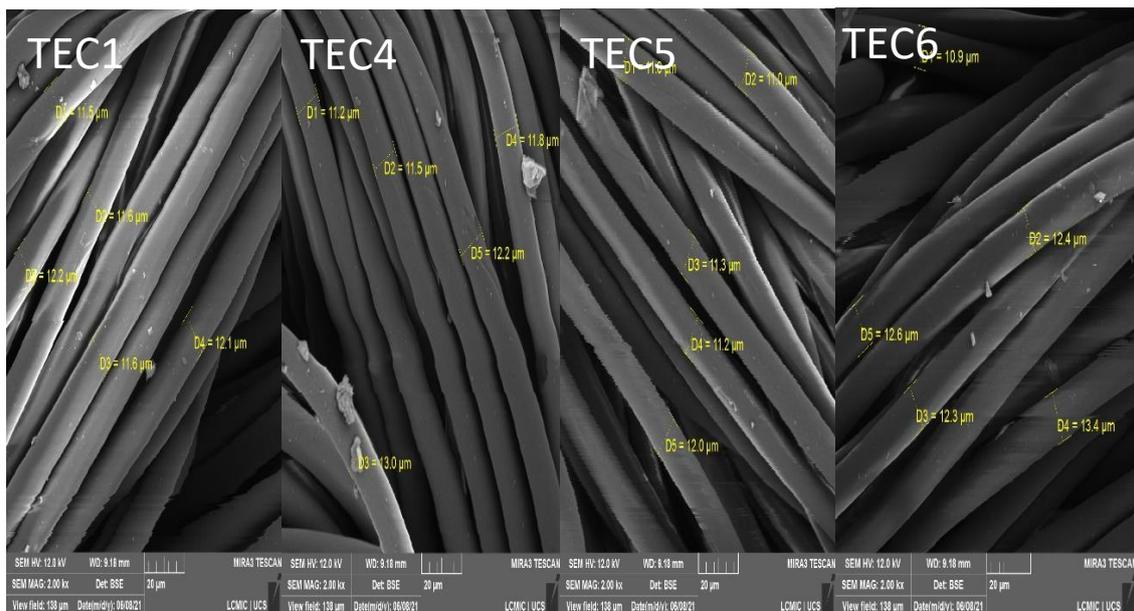


Figura 39: Micrografias no MEV de TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6 com ampliação de 2000x.

As análises realizadas utilizando o MEV comprovam que os diferentes processos de tingimento realizados não modificaram a estrutura física da fibra de poliamida, bem como não tiveram efeito sobre a estrutura dos tecidos analisados (ARAÚJO; LIRA, 2009).

6.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 40 apresenta os difratogramas obtidos por DRX das amostras de tecido oriundas dos processos de tingimento. Em todas as amostras analisadas observa-se dois picos em 2θ em $20,5^\circ$ e $23,2^\circ$. Segundo Araújo e Lira (2009) estes picos situados na faixa de 2θ de 20° a 24° estão relacionados com a formação da fase cristalina da poliamida e a estrutura cristalina da poliamida representada pela fase α .

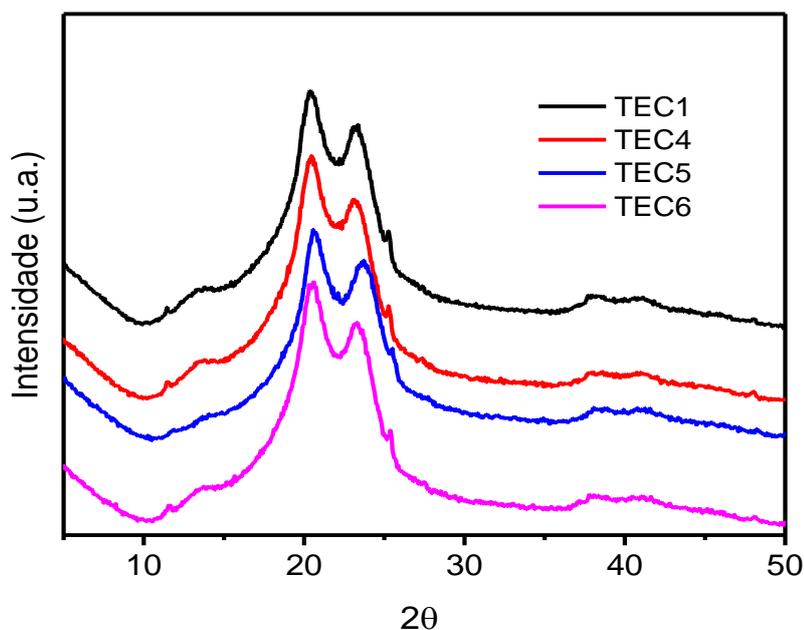


Figura 40: Difratograma das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6.

A formação das fases α ou γ depende das condições de cristalização ou da adição de cargas específicas no momento de fabricação da fibra. A forma α é caracterizada por picos de 2θ entre 21° e 24° e a fase γ com picos de 2θ de 11° , 22° e 23° (OLIVEIRA; OLIVEIRA; LEITE, 2011). No Quadro 11 são apresentados os valores de 2θ das amostras do tingimento padrão e dos tingimentos com as soluções alcoólicas. Nota-se que no plano 200 e no plano 002 os valores encontrados são muito próximos

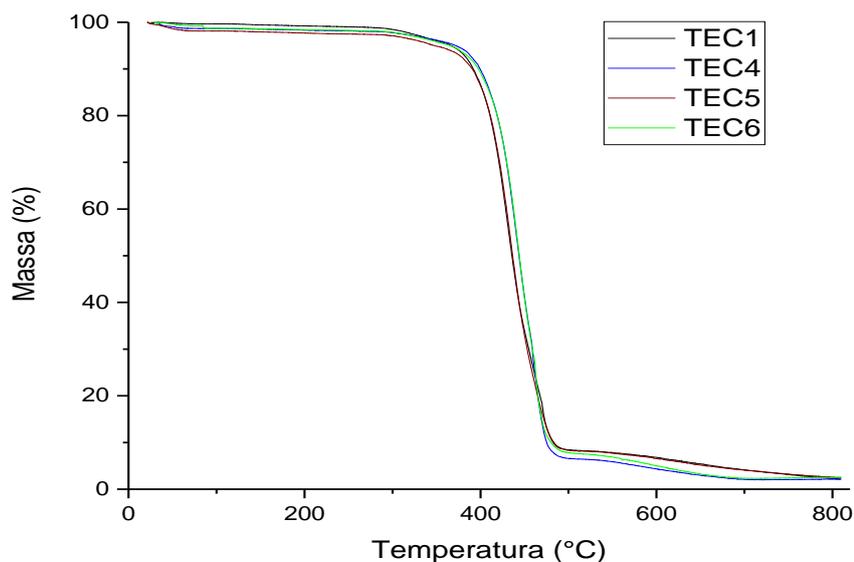
Quadro 11: Valores do Difratoograma das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6.

	TEC1		TEC4		TEC5		TEC6	
Plano	200	002	200	002	200	002	200	002
2 θ	20,42	23,33	20,45	23,14	20,57	23,71	20,61	23,32
d (nm)	0,44	0,38	0,43	0,38	0,43	0,38	0,43	0,38

Os picos de 2θ exemplificados acima pertencem a forma monocíclica da poliamida 6 e 66, pois o padrão de DRX para nylon 6 e 66 mostra a natureza cristalina destas poliamidas em picos de $19,99^\circ$ e $23,77^\circ$ (ESTRADA-FLORES *et al*, 2018). Segundo descrito por Bezerra, Fernandez e Silva (2010) a poliamida 6 pura é caracterizada por picos que demonstram a sua estrutura cristalina, e estes picos estão localizados em regiões próximas a 20° e 24° em 2θ referentes a fase cristalina da poliamida é denominada de fase α .

6.5 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A Figura 41 apresenta as curvas termogravimétricas das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6.

**Figura 41:** Curvas termogravimétricas (TG) das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6.

Pode-se observar que o comportamento das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6 são muito semelhantes, todas elas apresentam eventos de perda de massa entre 365 e 490 °C, sendo o percentual de perda massa em torno de 92%.

Os valores relativos às temperaturas de T_{onset} , T_{max} e T_{endset} da poliamida estão mostrados no Quadro 12. Observa-se que as amostras TEC1 e TEC5 possuem valores menores de início do fenômeno de degradação térmica, em torno de 17°C para a amostra TEC1 e 10°C para a amostra TEC5 quando comparadas com as amostras TEC4 e TEC6 (BIRICIK; CELEBI; SEYHAN; ATES, 2022).

Quadro 12 – Valores das temperaturas de degradação da poliamida 6,6 nas curvas Termogravimétricas.

	TEC1	TEC4	TEC5	TEC6
T_{onset} (°C)	368,6	385,5	376,9	386,8
T_{max} (°C)	435,2	442,3	435,6	445,3
T_{endset} (°C)	481,2	484,5	483,8	478,2
% perda de massa	91,4	91,7	91,6	91,9

Valores na faixa de 385°C como temperatura inicial de decomposição térmica de tecidos de poliamida 6,6 são observados em estudos sobre tecidos de poliamida 6,6 e valores inferiores a estes são citados como sinais de decomposição precoce do tecido (LIU; SHI; HUANG; CHEN; MU, 2021).

A degradação térmica da fibra de poliuretano elastano pode ser observada na Figura 41, ela se inicia com valores de T_{onset} de em torno de 295°C e termina com T_{endset} de 390°C e possui um T_{max} de 340°C (WANG; HUANG; WANG, 2022; JULIEN; SUBRAMANYAM; KATAKAM; LEE; THOMAS; HARMON, 2019).

A partir das curvas da primeira derivada da perda de massa (DTG) percebe-se que a perda de massa mais importante ocorre em uma faixa de temperatura muito próxima a poliamida 6,6 pura, que apresenta um o T_{max} de 432 °C em uma atmosfera de N₂, conforme apresentado (KUNDU; LI; LI; ZHANG; HU, 2020). No experimento realizado com as soluções alcoólicas nota-se que as temperaturas T_{max} das amostras TEC4 e TEC6, exemplificadas no Quadro 12 e na Figura 42, são superiores as temperaturas de T_{max} das amostras TEC1 e TEC5, em valores que ficam entre 7 e 10 °C.

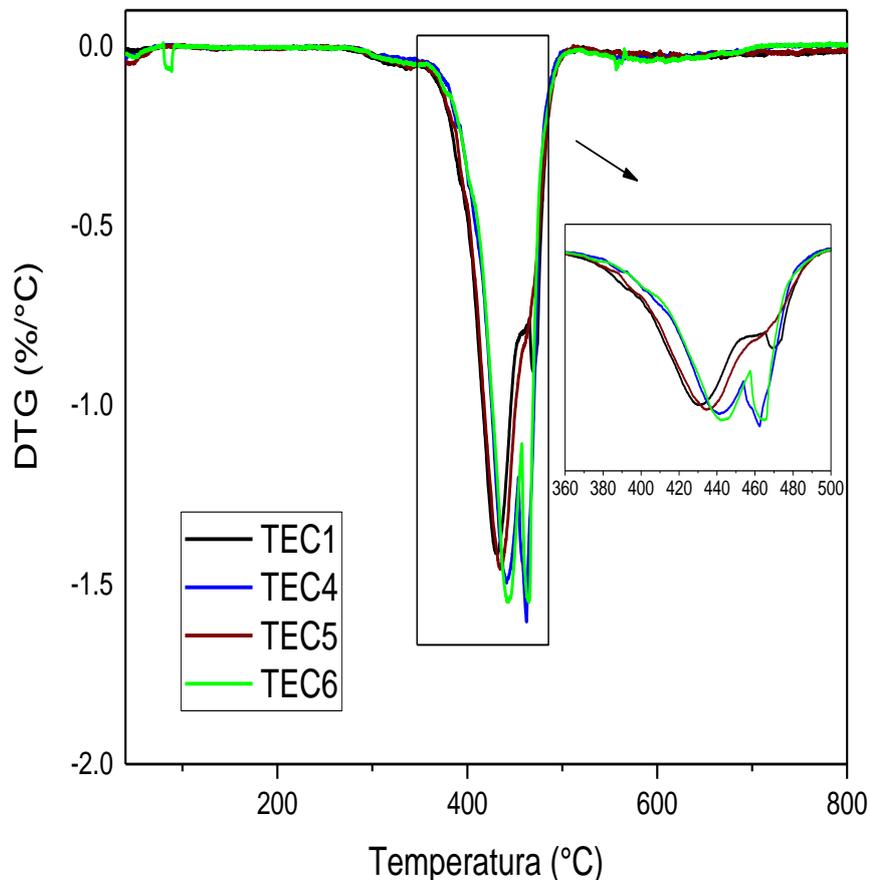


Figura 42: Curvas de DTG das amostras TEC1, TEC4, TEC5 e TEC6.

A partir destes resultados pode-se inferir que a ação da temperatura de processamento de 100°C no tingimento utilizado para processar a amostra TEC1 e a concentração da solução do álcool benzílico no caso de TEC5 provoca uma modificação na estrutura da fibra de poliamida tornando a mesma menos cristalina. O que proporciona a queda dos valores de T_{max} , corroborando com o efeito de facilitar o acesso do corante ao interior da fibra que este álcool possibilita neste processo, conforme discutido anteriormente (SALEM, 2010; WARDMAN, 2018).

6.6 ENSAIOS DE CARACTERÍSTICAS DE SOLIDEZ ÚMIDA

Na Figura 43 pode-se observar as amostras dos testes de solidez a lavagem doméstica e comercial (A) e solidez a água (B) realizadas com os tecidos provenientes dos tingimentos TEC1, TEC5 e TEC11 que são as amostras que tiveram os melhores

desempenhos de rendimento de cor dentre os testes executados no presente trabalho. Utilizar uma amostra de tecido de um processo que não obteve um bom rendimento de cor, torna o teste de solidez inconclusivo, pois a quantidade de corante fixado na fibra é inferior aos demais, ocasionando distorções nas interpretações.

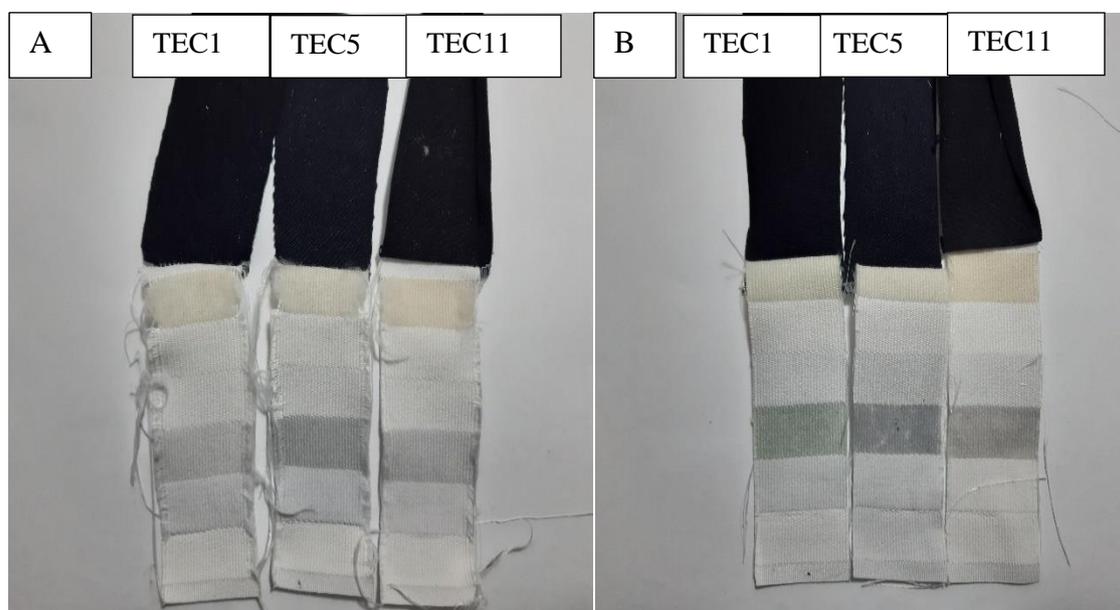


Figura 43: Amostras dos testes de solidez a lavagem (A) e solidez a água (B).

Nota-se que as amostras apresentam comportamento semelhante em relação a solidez tanto a lavagem doméstica e quanto comercial, bem como a solidez a água. No Quadro 13 são apresentados os valores de solidez das amostras TEC1, TEC5 e TEC11 avaliadas com a escala de cinza de transferência de cor, como solicitado pelas normas técnicas ISO105-C06 e ISO105-E01 utilizadas para executar esta análise.

No quadro 13 verifica-se que a solidez da cor a lavagem doméstica da amostra TEC5 é inferior as amostras TEC1 e TEC11 na fibra de poliamida e nas demais fibras o resultado de solidez tem o mesmo comportamento. Na solidez da cor a água o comportamento da amostra TEC5 é inferior nas fibras de poliéster, poliamida e acetato quando comparado com TEC1 e quando comparada com a amostra TEC11 ela é inferior nas fibras de lã, poliéster, poliamida, algodão e acetato. O processo utilizando o álcool benzílico resulta em valores de solidez em torno de 1/2 ponto mais baixos em relação ao processo convencional de tingimento da poliamida que foi tomado como base deste trabalho. Quando a amostra de álcool benzílico foi testada em uma temperatura de 80°C como na amostra TEC11 os resultados de solidez em relação a amostra TEC5 melhoram e ficam mais próximos aos observados na amostra TEC1.

Quadro 13: Notas dos testes de solidez.

ISO105-C06 Solidez da cor a lavagem doméstica e comercial						
	Lã	Acrílico	Poliéster	Poliamida	Algodão	Acetato
TEC1	4/5	4/5	4	3	4	4/5
TEC5	4/5	4/5	4	2/3	4	4/5
TEC11	4/5	4/5	4	3	4	4/5
ISO105-E01 Solidez da cor a água						
	Lã	Acrílico	Poliéster	Poliamida	Algodão	Acetato
TEC1	4	4/5	4	3	4	4/5
TEC5	4	4/5	3/4	2	4	4
TEC11	4/5	4/5	4	3	4/5	4/5

Assim, a utilização do álcool benzílico ocasiona uma queda nos valores de solidez a úmido, esta queda é acentuada com o aumento de concentração da solução alcoólica e com a diminuição da temperatura de processo, demonstrando que a ligação entre corante e fibra ficam mais fracas (MOTAMEDIAN; BROADBENT, 1999).

7. CONCLUSÃO

A partir da realização do presente estudo, pode-se verificar que processos que buscam diminuir a temperatura de tingimento da fibra de poliamida são viáveis do ponto de vista do rendimento colorístico do corante sobre a fibra.

A influência da utilização de soluções alcoólicas com este objetivo mostrou-se viável, principalmente com a utilização do álcool benzílico para este propósito. O álcool butílico também proporciona um aumento do rendimento colorístico no processo a baixa temperatura se comparado com a utilização dos produtos químicos do processo padrão, porém este aumento não é da mesma magnitude que o álcool benzílico e o álcool etílico não proporciona um aumento no rendimento colorístico.

A influência da temperatura empregada no processo e da quantidade de álcool benzílico utilizada em cada experimento. A relação entre o aumento de quantidade do álcool benzílico na solução alcoólica e o aumento do rendimento de cor da amostra obtida é evidenciada, mesmo que este aumento não seja proporcional. É percebido o incremento do rendimento colorístico com o aumento da temperatura final de processamento utilizando a solução de álcool benzílico.

O tratamento com os álcoois testados não ocasiona o surgimento de novas bandas nos espectros de FTIR. As análises realizadas utilizando o MEV comprovaram que os diferentes processos de tingimento testados não modificaram a estrutura física da fibra de poliamida. Os testes de DRX demonstram que as amostras não tiveram modificação nas suas distâncias interplanares. Os resultados de solidez da cor são satisfatórios entre a amostra padrão e o fenilmetanol. A utilização de fenilmetanol contribuiu de forma efetiva na redução da temperatura do banho de tingimento sem causar modificações significativas na estrutura química e morfológica das fibras analisadas.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Ampliar os estudos sobre a influência do álcool benzílico no tingimento de malhas de poliamida / elastano para outros corantes ácidos e também para outras linhas de corantes utilizados para tingir a poliamida, a fim de verificar o seu comportamento tintorial;
- b) Avaliar a cinética de tingimento da poliamida, utilizando a espectrofotometria de UV- vis para determinar as isotermas presentes no processo;
- c) Investigar e avaliar a influência de outros compostos químicos que possam ser utilizados no tingimento de fibras de poliamida;
- d) Verificar a influência da utilização de soluções alcoólicas nos processos de tingimento de outras fibras têxteis;
- e) Realizar estudos sobre a influência de processos físicos prévios ao tingimento, que possam melhorar a afinidade entre corante e fibra nos tingimentos de tecidos de poliamida.

REFERÊNCIAS

ABIT (São Paulo). **Consumo Industrial de fibras e filamentos – (1970–2018)**. Disponível em <<https://www.abit.org.br/cont/dados-comercio-exterior>>. Acessado em 16/04/2020a.

ABIT (São Paulo). **Perfil do setor 2018**. Disponível em <<http://www.abit.org.br/cont/perfildo-setor>>. Acessado em: 10/05/2020b.

ABIT (São Paulo). **Balança comercial – Jan/Dez2019**. Disponível em <<http://www.abit.org.br/uploads/arquivos/balanca%20comercial%20201912.pdf>>. Acessado em: 10/05/2020c.

ALVES, S. A.P. **Estudo preliminar sobre a utilização de hidrolisado de colágeno no tingimento de algodão**. 2015. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, Portugal, 2015.

AKHTAR, Zeeshan; KAZMI, Mohib Reza; ALI, Syed Imran; ABASS, Naseem; PARVEEN, Rasheeda. Application of Acid Dyes on Nylon Fabric and Evaluation of Fastness Properties Part III. **Journal of the chemical Society of Pakistan**, v. 40(5), p. 898-903, 2018.

ARAÚJO, Edcleide M.; LIRA, Hélio de L. Obtenção de membranas Microporosas de Poliamida 6/Argila Nacional. Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, N° 4, p. 271 -277, 2009.

AUDACES. **Tipos de tecido: plano x tecido malha**. Disponível em: <http://www.audaces.com.br/producao/falando-de-producao/2016/01/22/tipos-de-tecido-plano-x-tecido-malha>. Acessado em abril. 2020.

BEZERRA, Daniela C.; FERNANDES, Patrícia C.; SILVA, Taciana R. de G. Synthesis of NiFe₂O₄ Ferrite and its Incorporation in Nylon 6. Part 1: Structural Characterization by DRX and SEM of Ferrite Powders and its Composites. **Polímeros-Ciência e Tecnologia**, v. 20, p. 389-394, 2010.

BIRICIK, Gorkem Degirmen; CELEBI, Hande; SEYHAN, A. Tugrul; ATES, Funda. Thermal and mechanical properties Synthesis of flax char/carbon fiber reinforced polyamide 66 hydrid composites. **Polymer Composites**, v. 43, p. 503-516, 2022.

BLACKBURN, R. S.; BURKINSHAW, S. M. Aftertreatment of 1:2 metal complex acid dyes on convencional and microfibre nylon 6.6 with a commercial syntan/cation system. **Journal of the Society of Dyers and Colourist**, v. 114(3), p. 96-100, 1998.

BLACKBURN, R. S.; BURKINSHAW, S. M. Aftertreatment of acid dyes on conventional nylon 6.6 with a commercial syntan/cation system. Part 3: Improvements to the Fixogene AC system. **Journal of the Society of Dyers and Colourist**, v. 116(1), p. 3-9, 2000.

BNDES. **Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecção e a questão da inovação**. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/Set2905.pdf>. Acessado em 16/05/2020.

BONA, M; ISNARDI, F. A.; STRANEO, S. L. **Manuale di Tecnologia Tessile**, vol. 1, Editora ESAC, 1991.

BURKINSHAW, S. M.; MASEKA, K. D.; COX, S. D. The Dyeing of Nylon 6,6 Microfibre.

Dyes and Pigments, v. 30, N° 2, p. 105-127, 1996.

CHANG, Alberto Jorge; MANFREDINI, Antônio Carlos. **Os efeitos da globalização na indústria têxtil**. Dissertação de mestrado. Fundação Getulio Vargas, São Paulo, 1999.

DATACOLOR. **A Teoria da cor**. Material didático interno. São Paulo: Datacolor, 2007.

ESTRADA-FLORES, S. ; MARTINEZ-LUÉVANOS, A.; BARTOLO-PÉREZ, P.; GARCIA-CERDA, L. A.; FLORES-GUIA, T. E.; AGUILERA-GONZÁLEZ, E. N. Facile synthesis of novel calcium silicate hydrated-nylon 6/66 nanocomposites by solution mixing method. **The Royal Society of Chemistry**, v. 8 (73), p. 41818-41827, 2018.

FERRERO, Franco; PERIOLATTO, Monica; ROVERO, Giorgio; GIANSETTI, Mirco. Alcohol-assisted dyeing processes: a chemical substitution study. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1377-1384, 2011.

FUJITA, Renata Mayumi Lopes; JORENTE, Maria José. **A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural**. Moda palavra e-periódico, v. 8, n. 15, p. 153–174, 2015. Disponível em: <<http://www.revistas.udesc.br/index.php/modapalavra/article/view/5893>>. Acessado em: 10 maio 2020.

GASI, Fernando; PETRACONI, Gilberto; BITTENCOURT, Edison; LOURENÇO, Sérgio; CASTRO, Alonso Herman Ricci; MIRANDA, Felipe de Souza; ESSIPTCHOUK, Alexei Mikhailovich; NASCIMENTO, Larissa; PETRACONI, André; FRAGA Mariana Amorim; PESSOA, Rodrigo Savio. Plasma Treatment of Polyamide Fabric Surface by Hybrid Corona-Dielectric Barrier Discharge: Material Characterization and Dyeing/Washing Processes. **Materials research**, v. 23 (1), 2019.

GOOGLE IMAGENS. **Espectro Eletromagnético**. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Figura-217-Espectro-eletromagnetico-e-a-localizacao-dos-raios-X-e-raios-g-em-relacao-as_fig18_335639923. Acessado em setembro, 2021.

GÜNSEL, Armagan; USLUOĞLU, Ayse; BILGIÇLI, Ahmed Turgut; TOSUN, Büsra; ARABACI, Gülnur; YARASIR, Meryem Nilüfer. The use of water-soluble phthalocyanines as textile dyes in nylon / elastane fabric: fastness and antibacterial effectiveness. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 44 (4), p. 923-931, 2020.

GUARATINI, Cláudia C.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 13(1), p. 71-78, 2000.

KOH, Joonseok.; KIM, Hyun Kim; LEE, Beon Soo; KIM, Sung Dong. Effect of acid donors on the dyeing of nylon fiber with acid milling dyes. **Fibers and Polymers**, v. 19, N° 12, p. 2533-2540, 2018.

KUNDU, Chanchal Kumar; LI, Zhiwei; LI, Xiaohong; ZHANG, Zhijun; HU, Yuan. Graphene oxide functionalized biomolecules for improved flame retardancy of Polyamide 66 fabrics with intact physical properties. **Internacional journal of biological macromolecules**, v. 156, p. 362-371, 2020.

JIANG, Liuwei; MARCUS, R. Kenneth. Microwave-assisted, grafting polymerization preparation of strong cation nylon 6 capillary-channeled polymer fibers and their chromatographic properties. **Analytica Chimica Acta**, v. 977, p. 52-64, 2017.

JULIEN, Tamalia C. M.; SUBRAMANYAM, Manopriya Devisetty; KATAKAM, Hruday Chand; LEE, Sanboh; THOMAS, Sylvia; HARMON, Julie P.. Ultrasoft polycarbonate nanofibers made by electrospinning; Dabrication and characterization. **Polymer engineering and science**, v. 59 (4), p. 838-845, 2019.

KOOSHA, Kooshina; HABIBI, Sima; TABELIAN, Aazam. Microstructural Study of Nylon-6/Gelatin Composite Nanofibers. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 90, N° 10, p. 1640-1647, 2017.

LIU, Shaoxuan; ZHANG, Chengfeng; PRONIEWICZ, Edyta; PRONIEWICZ, Leonard M.; KIM, Younkyoo; LIU, Jun; ZHAO, Ying; XU, Yizhuang; WU, Jinguang. Crystalline Transition and morphology variation of polyamide 6/CaCl₂ composite during the decomplexation process. **Spectrochimica Acta Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 115, p. 783-788, 2013-11.

LIU, Wei; SHI, Rui; HUANG, Hao; CHEN, Xiaosui; MU, Meng. A bio-based flame retardant coating used for polyamide 66 fabric. **Progress in Organic Coatings**, v. 156, p. 106271, 2021.

MOTAMEDIAN Farid; BROADBENT, Arthur D. Effects of Dye Distribution in Nylon Yarns on the Dyeing Color Yield and Fastness Properties. **Industrial et Engineering Chemistry Research**, n° 38(12), p. 4656-4662, 1999.

MONTIBELLER L.; Lopo W. N. Proposta para um processo de preparação e tingimento simultâneo de poliéster com corantes dispersos, **Revista Química Textil**, n° 133, p. 20- 32, 2019.

OLIVEIRA, Marcelo F. L.; OLIVEIRA, Márcia G. de; LEITE, Márcia C. A. M.. Nanocompósitos de Poliamida 6 e argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. **Polímero**, v. 21, n° 1, p. 78- 82, 2011.

OLIVEIRA, F. R. Tingimento de poliamida 6.6 com corantes ácidos, reactivos e directos após modificação superficial com descarga plasmática de dupla modificação Dielétrica (DBD). [s.l.] **Universidade do Minho**, 2009.

PARK, Mira; RABBANI, Mohammad Mahbub; SHIN, Hye Kyoung; PARK, Soo-Jin; KIM, Hak Yong. Dyeing of electrospun nylon 6 nanofibers with reactive dyes using electron beam irradiation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, p. 16-20, 2016.

PRASAD, G. Krishna; PERIYASAMY, S.; CHATTOPADHYAY, S. K.; RAJA, A. S. MM; RAJKUMAR, K.; JAGADALE, Santosh. Surface modification of nylon fabric and its optimization for improved adhesion in rubber composites. **The Journal of The Textile Institute**, v. 108 (6), p. 1001-1009, 2016.

PAWAR, Sushant S.; ADIVAREKAR Ravindra. A novel approach for dyeing of polyester using non-aqueous deep eutectic solvent as a dyeing medium. **Pigment & Resin Technology**, v. 50 (1), p. 1-9, 2021.

PAWAR, Sushant S.; MAITE Saptashi; BIRANJE Santosh; KULKARNI Kedar; ADIVAREKAR Ravindra V. A novel green approach for dyeing polyester using glycerine eutectic solvent as a dyeing medium. **Heliyon**, v. 5 e01606-e01606, 2019.

SADEGHI-KIAKHANI, Mousa; GHARANJIG, Kamaladin. Study of the influence of Gemini Surfactants on the Dyeing Fastness Properties of Polyester fabrics Using Naphthalimide Dyes. **Journal of surfactants and Detergents**, vol. 18(1), p. 47-54, 2015.

QUEIRÓS DOMINGUES, M. S.; ROCHA GOMES, J. I. N.; MARTINS, J. A. Dyeing of PA6.6

fibers effect of solvent and temperature on thermal properties. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 74, p. 749-759, 2003.

RADEI, Shahram; CARRIÓN-FITE, F Javier; ARDANUY, Mònica; CANAL, José Maria. Kinetics of Temperatura Polyester Dyeing with High Molecular Weight Disperse Dyes by Solvent Microemulsion and Agro Sourced Auxiliaries. **Polymers**, v. 10 (2), p.200, 2018.

REGAL, Mohsen K. A.; RAFAT, El-Hady; EL-SATTAR, Nour E. A. Abd. Synthesis, Characterization, and dyeing performance of some azo thienopyridine and thienopyrimidine dyes based on wool and nylon. **Journal of heterocyclic chemistry**, v. 57, p.1173-1182, 2020.

RHODIA Poliamida. **A poliamida 6.6 e suas aplicações no vestuário**. Material didático interno. Santo André: Rhodia, 2000.

RIETZLER, Barbara, BECHTOLD, Thomas, PHAM, Tung. Controlled surface modification of polyamide 6.6 fibers using $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ solutions. **Polymers**, v. 10, p.1-14, 2018.

RODRÍGUES, J. M. F.; FERNANDEZ, J. A. F. Application of the second derivative of the Kubelka-Munk function to the semiquantitative analysis of Roman paintings. **Color Research & Application**, v. 30, n. 6, p.448-456, 2005.

SHAH, C. D.; JAIN, D. K. n-Butanol assisted dyeing of acid dyes on nylon 66. **Textile Research Journal**, v. 55, p. 99-103, 1985.

SALEEM, Muhammad Asad; PEI, Liujun; SALEEM, Muhammad Faizan; SHAHID, Sumaira; WANG, Jiping. Sustainable dyeing of nylon fabric with dyes in decamethylcyclpentasiloxane (D5) solvent for improving dye uptake and reducing raw material consumption. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, p. 123480, 2021.

SALEEM, Muhammad Asad; PEI, Liujun; SALEEM, Muhammad Faizan; SHAHID, Sumaira; WANG, Jiping. Sustainable dyeing of nylon fabric with disperse dyes in Decamethylcyclpentasiloxane waterless dyeing system. **Journal of Cleaner Production**, v. 276, p. 123258, 2020.

SALEM, Vidal. **Tingimento Têxtil – Fibras, Conceitos e Tecnologias**, Editora Blucher, 2010.

SALEM, Vidal; DE MARCHI, Alessandro; MENEZES, Felipe Gonzalves de. **O Beneficiamento Textil na Prática**, Editora Goldem Química do Brasil, 1 edição, 2005.

SEBASTIANO, Roberto; CONTIELLO, Nunzia; SENATORE, Stanislao; RIGHETTI, Pier Giorgio; CITTERIO, Attilio. Analysis of commercial Acid Black 194 and related dyes by micellar electrokinetic chromatography. **Dyes and Pigments**, v. 94 (Issue 2), p. 258-265, 2012.

SUN, Benhui. Study on the mechanism of nylon 6.6 dissolving process using $\text{CaCl}_2/\text{MeOH}$ as the solvent. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 12, p. 57-65, 1994.

VELLOSO SARMENTO GOMES, Anne; RÓBLIS VERIANI COSTA, Ney; DELLA SANTINA MOHALLEM, Nelcy. Os tecidos e a Nanotecnologia. **Química nova na escola**, v. 34 (4), p. 288-296, 2016.

WANG, Huei-Hsiung.; WANG, Chyung-Chyung. Dyeing mechanism and model of Nylon 6 fiber dyeing in low-temperature hydrogen peroxide-glyoxal redox system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 4197-4207, 2016.

WANG, Luxuan; HUANG, Shuting; WANG, Yixiang. Recycling of Waste Cotton Textile

Containing Elastane Fibers through Dissolution and Regeneration. **Membranes**, v. 12 (4), p. 355, 2022.

WARDMAN, Roger H. **An Introduction to Textile Coloration – Principles and Practice**. Editora Wiley, 1ª edição, 2018.