

Anderson Moreno

**TINGIMENTO DE FIOS DE ACRÍLICO COM CORANTE
BÁSICO: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E
COMPUTACIONAL**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do Grau
de Mestre em Engenharia Química
Orientador: Prof. Dr. José Alexandre
Borges Valle
Coorientadores: Prof. Dr. Adriano da
Silva e Prof.^a Dr.^a Catia Rosana Lange
de Aguiar

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Moreno, Anderson

Tingimento de fios de acrílico com corante
básico: um estudo experimental e computacional /
Anderson Moreno ; orientador, José Alexandre Borges
Valle, coorientador, Adriano da Silva,
coorientadora, Catia Rosana Lange de Aguiar, 2018.
108 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Engenharia Química. 3.
Tingimento de acrílico. 4. Escala piloto. 5.
Modelagem matemática. I. Valle, José Alexandre
Borges. II. Silva, Adriano da. III. Aguiar, Catia
Rosana Lange de IV. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. V. Título.

Anderson Moreno

**TINGIMENTO DE FIOS DE ACRÍLICO COM CORANTE
BÁSICO: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E
COMPUTACIONAL**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Florianópolis, 28 de maio de 2018.

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Prof. José Alexandre Borges Valle, Dr.
Orientador

Prof. Adriano da Silva, Dr.
Coorientador

Prof.^a Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr.^a
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof.^a Ana Paula Serafini Immich Boemo, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Cintia Marangoni, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Marcos Batistella, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador José Alexandre, pela sabedoria, calma e tranquilidade transmitidos durante o mestrado.

À professora Catia Rosana Lange Aguiar, que me acompanhou nessa jornada, fornecendo os suportes que tive necessidade e me fazendo aproveitar de suas experiências no ramo têxtil.

Ao professor Adriano da Silva, por seu conhecimento na área de fenômenos de transporte e simulação.

À Fibras, e em especial ao Sr. Edilson Locks e o Sr. Anderson Dobuchak, por permitirem que fossem realizados estudos no processo, e por fornecerem as bobinas e os insumos para os experimentos.

À DyStar, ao Sr. Dimas Teixeira, por permitir a realização dos experimentos e o Sr. Luiz Brito, pelo conhecimento e apoio durante os tingimentos.

Aos incríveis amigos que fiz durante o mestrado, Jéssica Oliveira, Jéssica Sornas, Ricardo Cunha, Bernardo Araldi e especialmente Vinícius Macedo, que com seu carisma e bom humor, esteve presente em momentos bem difíceis.

A todos os colegas do LABSIN e LABMASSA, em especial à Mayara Copini, Fernanda Fraga, Stefane Besegatto, Janaína Lima e Diego Mayer.

À Natália Ramos, por seu carisma, simpatia e companhia.

Aos meus pais, Itacir e Rozane, que sempre me incentivaram os estudos e me apoiaram imensamente.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Catarina e seus docentes, sobretudo Sérgio com quem pude aprender muito mais do que como discente.

À CAPES pelo apoio financeiro, concedido através da bolsa de estudos.

A todos que, embora não citados, contribuíram para a realização deste trabalho.

Meus profundos e sinceros agradecimentos!

RESUMO

O tingimento de fios têxteis em bobinas em processo de esgotamento é uma das formas de tingimento empregadas na indústria. Quanto maior o esgotamento atingido no processo, menor é a concentração e a quantidade de efluentes que precisam ser tratados posteriormente. Deste modo, conhecer as variáveis importantes do tingimento permitem que novas metodologias sejam empregadas na melhoria do processo ou dos equipamentos, minimizando perdas energéticas e materiais. Neste trabalho, realiza-se um estudo em escala piloto e industrial do tingimento de fios de acrílico em bobinas, identificando as cinéticas de tingimento, constantes de equilíbrio e realiza-se simulação computacional para avaliação da influência da pressão e permeabilidade no tingimento. Tingimentos em escala piloto foram realizados em diferentes concentrações iniciais de corante. Amostras do banho de tingimento foram coletadas e a concentração de corante medida por espectrofotometria. Constantes cinéticas e de equilíbrio foram obtidas. Uma representação bidimensional da bobina foi modelada no *COMSOL Multiphysics* para avaliação das características do tingimento conforme processo em escala piloto. As cinéticas de tingimento avaliadas representaram o tingimento em concentrações baixas de corante para pseudo-segunda ordem, e em difusão intraparticular. A isoterma de equilíbrio identificada foi a de Langmuir. O modelo matemático proposto conseguiu reproduzir os dados experimentais e foi identificado grande importância do fluxo de banho de tingimento através da saída axial da bobina em relação a saída radial, cerca de 2,8 vezes maior. Para manter o mesmo fluxo, a permeabilidade da bobina se altera em uma ordem de grandeza entre o fluxo unidirecional radial e o bidimensional. Mudanças no gradiente de pressão influenciam enormemente no campo de velocidades. Os resultados mostraram que a concentração de corante no banho de tingimento influencia na velocidade de tingimento. O campo de velocidades e concentração encontrados reforçam o uso preferencial de bobinas de tingimento que não tenham espaços entre elas, forçando o banho de tingimento seguir fluxo unidirecional radial.

Palavras-chave: Tingimento de acrílico. Escala piloto. Modelagem matemática.

ABSTRACT

The dyeing of textile yarns package in coils by exhaustion process is one of the forms of dyeing employed in the industry. The greater the depletion reached in the process, the lower is the concentration and the amount of effluents that need to be treated later. Thus, knowing the important variables of dyeing allows new methodologies to be used to improve the process or equipment, minimizing energy and material losses. In this work, a pilot and industrial scale study of the dyeing of acrylic yarns in coils is carried out, identifying dyeing kinetics, equilibrium constants and performing a computer simulation to evaluate the influence of pressure and permeability in dyeing. Pilot scale dyeings were performed at different initial concentrations of dye. Samples of the dyebath were collected and the dye concentration was measured by spectrophotometry. Kinetic and equilibrium constants were obtained. A two-dimensional representation of the coil package was modeled in COMSOL Multiphysics to evaluate the dyeing characteristics according to the pilot-scale process. The dye kinetics evaluated represented the dyeing at low concentrations of dye for pseudo-second order, and in intraparticle diffusion. The Langmuir isotherm was identified as the equilibrium isotherm. The proposed mathematical model was able to reproduce the experimental data and it was identified great importance of the dyebath flow through the axial exit of the coil in relation to the radial outlet, about 2.8 times greater. To maintain the same flow, the permeability of the coil changes by an order of magnitude between the radial and two-dimensional unidirectional flow. Changes in the pressure gradient greatly influence the velocity field. The results showed that the concentration of dye in the dyebath influences the dyeing speed. The field of velocities and concentration found reinforces the preferential use of dyeing coils that do not have spaces between them, forcing the dyebath to follow radial unidirectional flow.

Key-words: Acrylic dyeing. Pilot scale. Mathematical modelling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da indústria têxtil e de confecção	26
Figura 2 – Fórmula molecular da poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila)	29
Figura 3 – Estrutura química do C.I. Direct Yellow 12	31
Figura 4 – Cargas dos corantes catiônicos	34
Figura 5 – Efeito da adição de sal na sorção de equilíbrio do corante básico em fibra acrílica	35
Figura 6 – Estrutura química do quaternário de amônio como agente retardante.....	36
Figura 7 – Curva de tingimento tradicional.....	38
Figura 8 – Equipamento de tingimento para várias bobinas	40
Figura 9 – Esquema simplificado de um processo de tingimento forçado em bobina	40
Figura 10 – Perfil fenomenológico de tingimento sem adição de agente retardante.....	41
Figura 11 – a) Cinética de tingimento b) Isoterma de equilíbrio.....	43
Figura 12 - Equipamento para tingimento de fio em bobina em escala piloto	50
Figura 13 - Processo de tingimento empregado industrialmente e em escala piloto.....	51
Figura 14 – Equipamento de tingimento industrial (Fibras Ltda)	53
Figura 15 – Modelo geométrico da bobina.....	57
Figura 16 - Domínio de cálculo da bobina de fios	59
Figura 17 – Característica colorimétrica do corante.....	65
Figura 18 – Concentração adimensional de corante no banho de tingimento em função da temperatura no decorrer do processo.....	67
Figura 19 - Perfil de concentração de corante no banho de tingimento para diferentes concentrações de corante	69
Figura 20 - Amostras do banho de tingimento B para diferentes tempos de processo	70
Figura 21 - Pontos de coleta de amostras em escala piloto	70
Figura 22 – Esgotamento de corante em escala piloto e industrial a partir da temperatura constante de processo	71
Figura 23 - Cinética de pseudo-primeira ordem.....	73
Figura 24 - Cinética de pseudo-segunda ordem	75
Figura 25 – Cinética de difusão intraparticular para o tingimento A	77
Figura 26 – Cinética de difusão intraparticular para o tingimento E.....	77
Figura 27 – Cinética de difusão intraparticular para o tingimento industrial.....	78

Figura 28 - Isotermas de adsorção a partir do momento de temperatura constante do processo	80
Figura 29 – Varredura espectrofotométrica dos banhos de tingimento A e E normalizadas	81
Figura 30 – Adsorção de corante na fibra ao longo do tempo para o tingimento D.....	83
Figura 31 – Viscosidade do banho de tingimento e difusividade mássica dos corantes	84
Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura do fio de acrílico antes do tingimento.....	85
Figura 33 – Perfil de concentração aproximado de corante no banho de tingimento para diferentes tamanhos de malha para experimento C....	87
Figura 34 – Perfil de velocidade radial para o banho de tingimento ao longo do raio da bobina	89
Figura 35 - Campo de velocidades para o banho de tingimento através do raio e altura da bobina para (a) Este trabalho e (b) Revello (2002).....	90
Figura 36 – Perfil de concentração de corante no banho de tingimento para diferentes escalas de permeabilidade.....	91
Figura 37 – Perfil de concentração de corante no banho de tingimento para +/- 10% no coeficiente de permeabilidade do tingimento C.....	92
Figura 38 – Perfil de concentração de corante no banho de tingimento para diferentes pressões de saída na bobina no tingimento C.....	93
Figura 39 – Relação entre a concentração medida e a simulada do banho de tingimento C – 2,50% em massa de corante	94
Figura 40 – Campo de velocidade e pressão para a fase fluida no interior da bobina	95
Figura 41 – Perfil de concentração adimensional de corante na fase fluida dentro da bobina para diferentes tempos de processo no tingimento C	96
Figura 42 – Perfil de concentração de corante na fase líquida do tingimento em escala piloto E (2,99% em massa de corante) para diferentes valores de permeabilidade e de pressão de saída	97
Figura 43 – Relação entre a concentração de corante no banho de tingimento experimental e simulada para o tingimento E	98
Figura 44 – Perfil de concentração de corante no banho de tingimento do experimento E ao longo do raio e altura da bobina para diferentes tempos de processo	99

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação das fibras têxteis.....	28
Quadro 2 – Composição polimérica da fibra de acrílico.....	28
Quadro 3 – Características das fibras acrílicas.....	30
Quadro 4 – Classificação e usos de diferentes tipos de corante.....	31
Quadro 5 – Cor percebida por um material visto em luz branca.....	32
Quadro 6 – Modelos cinéticos de adsorção.....	55
Quadro 7 – Modelos de isoterma de equilíbrio.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Radicais comuns empregados na estrutura do quaternário de amônio.....	36
Tabela 2 – Características dos tingimentos em escala piloto em função da massa de fio.....	51
Tabela 3 - Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem	73
Tabela 4 – Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem	75
Tabela 5 – Constantes cinéticas de difusão intraparticular.....	78
Tabela 6 – Concentrações iniciais e de equilíbrio de corante no banho de tingimento e quantidade de corante adsorvida na fibra no equilíbrio....	79
Tabela 7 - Constantes de isothermas para o corante básico preto em fio de acrílico na temperatura constante de processo	80
Tabela 8 – Avaliação das bobinas tingidas conforme padrão de cor industrial.....	82
Tabela 9 – Valores relevantes empregados na simulação do processo de tingimento de fios de acrílico com corante básico	86
Tabela 10 – Erro relativo das malhas	87
Tabela 11 – Erro relativo para diferentes passos de tempo e malha.....	88
Tabela 12 – Características das simulações realizadas.....	99

LISTA DE SÍMBOLOS

A_i	Constantes
C_0	Concentração inicial de corante no banho de tingimento (mg/L)
C_0	Concentração inicial de corante (mol/m ³)
C_{ali}	Concentração de alimentação no raio interno da bobina (mol/m ³)
C_e	Concentração de corante no banho de tingimento no equilíbrio (mg/L)
C_i	Concentração de corante no banho de tingimento (mol/m ³)
$C_{inicial}$	Concentração inicial de corante no banho de tingimento (mol/m ³)
C_n	Porcentagem de corante n empregado
$C_{p,j}$	Concentração de corante na fase sólida (mol/m ³)
C_s	Concentração média de corante na fase fluida (mol/m ³)
C_{sol}	Concentração da solução (mg/L)
$D_{h,j}$	Tensor dispersão hidrodinâmico (m ² /s)
$D_{e,j}$	Difusividade efetiva do corante na água (m ² /s)
I_C	Resistência da camada limite (mg/g)
K_F	Constante de proporcionalidade de Freundlich (L/mg)
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg)
N_i	Fluxo molar de corante (mol/m ² .s)
P_e	Pressão de entrada na bobina (Pa)
Pe_p	Número de Péclet
P_s	Pressão de saída da bobina (Pa)
Q_{br}	Fonte ou sumidouro de massa (kg/m ³ .s)
R_{fio}	Raio do fio (m)
S_f	Fator de saturação da fibra (adimensional)
T_e	Temperatura (K)
V_{banho}	Volume do banho de tingimento (m ³)
V_m	Volume molar (cm ³ /mol)
W_{fio}	Massa de fio (kg)
f_n	Fator de saturação do corante n (adimensional)
f_r	Fator de saturação do agente retardante (adimensional)
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem (min ⁻¹)
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)
k_i	Constante cinética de difusão intraparticular da curva i (g/mg.min ^{0.5})

q_0	Quantidade de corante adsorvida no tempo inicial (mg/L)
q_e	Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/L)
q_{max}	Saturação aparente de corante pela fibra (mg/g)
$q_{p,j}$	Isoterma de adsorção (m^3/kg)
q_t	Quantidade de corante adsorvida no tempo (mg/L)
ε_β	Porosidade da fase fluida (adimensional)
ρ_β	Massa específica do fluido (kg/m^3)
ρ_σ	Massa específica do fio (kg/m^3)
∇	Operador diferencial
C_c	Concentração de corante no tingimento piloto
$k_{i,1}$	Primeira constante cinética de difusão intraparticular $mg/g.min^{1/2}$
$k_{i,2}$	Segunda constante cinética de difusão intraparticular $mg/g.min^{1/2}$
$q_{e,cal}$	Quantidade de corante adsorvido no equilíbrio calculado (mg/g)
$q_{e,exp}$	Quantidade de corante adsorvido no equilíbrio experimental (mg/g)
A	Absorbância (adimensional)
C	Concentração (mg/L)
F	Força gravitacional ($kg/m^2.s^2$)
I	Vetor unitário
M	Peso molecular do solvente (g/mol)
P	Pressão (Pa)
Q	Vazão volumétrica de circulação (m^3/s)
R	Porcentagem de agente retardante catiônico
T	Operador de transposição
b	Caminho óptico (m)
d	Diâmetro hidráulico (m)
n	Vetor normal
q	Quantidade de corante adsorvido na fibra (mg/g)
t	Tempo de processo (min)
u	Vetor velocidade (m/s)
x	Parâmetro de associação
α	Constante da isoterma de Freundlich (adimensional)
α	Constante da isoterma de Freundlich
ε	Absortividade molar (m^2/mg)
η	Viscosidade (cP)
κ	Coefficiente de permeabilidade (m^2)
μ	Viscosidade dinâmica ($kg/m.s$)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS	24
1.1.1 Objetivo Geral	24
1.1.2 Objetivos Específicos	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL	25
2.1.1 Aspectos econômicos	26
2.2 FIBRAS TÊXTEIS.....	27
2.2.1 Fibra acrílica	28
2.3 CORANTES TÊXTEIS	30
2.3.1 Luz e cores	32
2.3.2 O corante básico	33
2.4 AUXILIARES DE TINGIMENTO	34
2.4.1 Sais	34
2.4.2 Retardante	35
2.4.3 Dispersante	36
2.4.4 Igualizante	37
2.5 VARIÁVEIS DE TINGIMENTO	37
2.6 PROCESSO DE TINGIMENTO	38
2.6.1.1 Isoterma de Langmuir	43
2.6.1.2 Isoterma de Freundlich	44
2.6.2 Cinética de tingimento	45
2.7 INOVAÇÕES EM TINGIMENTO DE ACRÍLICO.....	46
2.8 MODELAGEM E SIMULAÇÃO.....	47
2.8.1 A simulação no processo de tingimento têxtil	47
3 METODOLOGIA	49
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	49
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.2.1 Tingimento de fios de acrílico em escala piloto	49
3.2.2 Tingimento de fios de acrílico em escala industrial	52
3.2.3 Avaliação da concentração de corante no banho de tingimento	53
3.2.3.1 Leitura dos picos de absorção do corante	54
3.2.3.2 Curva de calibração	54

3.2.3.3	Medida da concentração corante no banho de tingimento.....	54
3.2.4	Cinética de tingimento	54
3.2.5	Isoterma de equilíbrio.....	55
3.3	MODELAGEM E SIMULAÇÃO	56
3.3.1	O modelo	56
3.3.2	Transferência de quantidade de movimento em meio poros.....	57
3.3.2.1	Estimativa inicial	58
3.3.2.2	Condições de contorno	58
3.3.3	Transferência de massa	60
3.3.3.1	Condição inicial.....	61
3.3.3.2	Condições de contorno	61
3.3.4	Variação da concentração de alimentação.....	62
3.3.5	Difusividade do corante no banho de tingimento	62
3.3.6	Tensor dispersão hidrodinâmico.....	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1	AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE NO BANHO DE TINGIMENTO.....	65
4.1.1	Varredura espectrofotométrica do corante.....	65
4.1.2	Curva padrão.....	66
4.1.3	Avaliação do tingimento industrial.....	66
4.1.4	Avaliação do tingimento em escala piloto	68
4.2	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	72
4.2.1	Cinética de pseudo-primeira ordem	72
4.2.2	Cinética de pseudo-segunda ordem	74
4.2.3	Difusão intraparticular	76
4.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	79
4.4	AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS COMPUTACIONAIS	84
4.4.1	Viscosidade e difusividade.....	84
4.4.2	Diâmetro do fio.....	85
4.4.3	Parâmetros relevantes.....	85
4.5	RESULTADOS NUMÉRICOS	86
4.5.1	Estudo da malha.....	86
4.5.2	Estudo do passo de tempo.....	88
4.5.3	Campo de velocidades.....	88

4.5.4	Influência da permeabilidade no tingimento	90
4.5.5	Influência do gradiente de pressão no tingimento	92
4.5.6	Avaliação numérica do tingimento em escala piloto.....	93
5	CONCLUSÃO.....	101
	REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

O beneficiamento têxtil é uma das tecnologias mais antigas empregadas pela humanidade, sendo que os tecidos mais antigos datam de 7000 anos. No processo de beneficiamento dos fios, ocorrem transformações físicas e químicas, agregando maior valor ao produto final. Por outro lado, essa etapa gera grandes volumes de efluente devido a utilização de grandes quantidades de aditivos químicos como alvejantes, corantes e produtos auxiliares, além da água, a matéria prima mais utilizada na indústria têxtil. Estima-se que se empregam de 100 a 350 litros de água por quilograma de substrato durante o tingimento, além de grandes quantidades de vapor saturado para aumento e manutenção das temperaturas de processo (ARAÚJO; CASTRO, 1986; SALEM, 2010).

Os corantes básicos são uma classe de corantes sintéticos utilizados no tingimento dos fios e tecidos de acrílico. Esses corantes agem como bases e quando solúveis em água formam sais catiônicos, que são atraídos eletrostaticamente pelos sítios aniônicos da superfície da fibra de acrílico, produzindo tons de brilho com alto teor tintorial nos materiais têxteis. A aplicação dos corantes em fibras acrílicas fornece tonalidades brilhantes e alta solidez (CHAKRABORTY, 2014; CLARK, 2011a; MAHAPATRA, 2016).

A maior parte dos processos de tingimento envolve a transferência do corante de uma solução aquosa para a superfície da fibra, processo chamado de adsorção, que é um fenômeno de transferência de massa que ocorre em meio poroso. As equações comumente empregadas para descrição do processo são governadas por convecção, dispersão e adsorção. A transferência de massa com adsorção em meio poroso acontece em várias áreas da engenharia, porém, problemas envolvendo bobinas de fios têxteis são deficientes na literatura, mesmo considerando a importância econômica do setor têxtil (DE SOUZA et al., 2007; SHAMEY; ZHAO, 2014).

Conforme Christie (2007) e Aguiar (2014), existe grande necessidade de reduzir a quantidade de corante residual nos efluentes proveniente do beneficiamento têxtil, pois é a etapa que gera grande volume de efluentes que podem causar impactos ao meio ambiente. A indústria têxtil tem, portanto, grande responsabilidade em relação aos cuidados com saúde, segurança e problemas ambientais, que são grandes desafios propostos para satisfazer a legislação cada vez mais exigente.

A utilização de técnicas numéricas e computacionais para avaliação e solução de problemas de engenharia praticamente não apresenta restrições, podendo resolver problemas com consideráveis

condições de contorno, ou geometrias arbitrárias, apresentando resultados com alta rapidez. O uso dessas técnicas ajuda a melhorar a qualidade de processos, encurtar tempos de desenvolvimento e reduzir custos de otimização de processos (MALISKA, 1995; SHAMEY; ZHAO, 2014).

Nesse sentido, o uso de ferramentas computacionais que permitem a simulação do processo de tingimento, contribui para o entendimento da distribuição de corante na bobina durante o tingimento e fornece informações que podem melhorar o processo.

Nesse trabalho, tingimentos de fios de acrílico com corante básico foram realizados nas escalas piloto e industrial afim de coletar dados cinéticos e de equilíbrio que foram alimentados na simulação do processo de tingimento.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a avaliação experimental, em escala piloto e industrial, e numérica do tingimento de fios de acrílico.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar o tingimento de bobinas de fios de acrílico em escala piloto em diferentes concentrações iniciais de corante de acordo com o processo industrial;
- Obter perfis de concentração de corante no banho de tingimento em função do tempo em escala piloto para diferentes concentrações iniciais de corante;
- Obter perfil de concentração de corante no banho de tingimento em função do tempo, para o processo de tingimento em escala industrial;
- Determinar a mais representativa das cinéticas de tingimento na temperatura de processo de 104 °C.
- Encontrar as constantes de isoterma de equilíbrio para o processo de tingimento na temperatura de 104 °C;
- Desenvolver um modelo matemático capaz de descrever o processo de tingimento em escala piloto;
- Avaliar a influência da pressão e da permeabilidade no processo de tingimento em escala piloto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

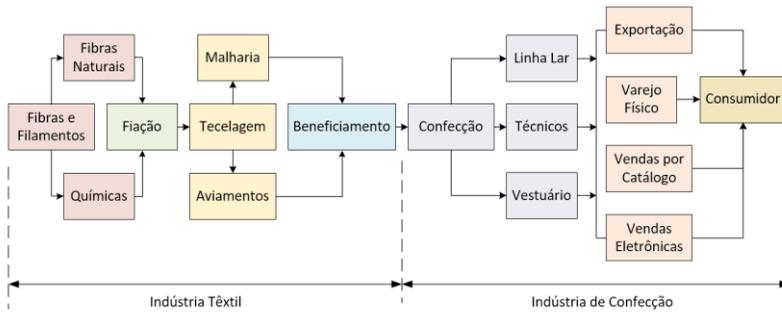
Neste capítulo é apresentada uma revisão sobre os tópicos importantes na compreensão do trabalho. É abordada a contextualização da indústria têxtil, a fibra de acrílico, as características do corante básico, a fenomenologia envolvida no processo de tingimento e a metodologia matemática empregada na simulação do processo.

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil é dividido em indústria têxtil e de confecção, conforme mostrado na Figura 1. A designação “indústria têxtil” é empregada a partir da utilização das fibras, que podem ser de origem natural, como o algodão, linho, lã, entre outras, ou podem ser artificiais ou sintéticas, como a viscose, poliéster, acrílico ou elastano. As fibras passam por um processo de fiação para tornarem-se fios ou filamentos. Esses fios ou filamentos são transformados em tecidos planos, malhas ou utilizados diretamente de forma não tecida, conhecido como TNT (Tecido Não Tecido). Os tecidos ou malhas podem passar por diversos processos de beneficiamento, que é o último processo da indústria têxtil, como o tingimento e estamparia. O tingimento também é realizado diretamente nos fios (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO, 2015).

A partir do momento onde realizam os cortes do tecido ou malha, denomina-se indústria de confecção. A indústria de confecção é onde tecidos e malhas são planificados, cortados, modelados e confeccionados, transformando-se em bens de consumo como vestuário, itens para o lar e têxteis técnicos. Entre todos esses processos, existe a demanda de máquinas, equipamentos e insumos químicos, que são segmentos de fornecedores. Além disso, há o envolvimento de centros de pesquisa e desenvolvimento, escolas e universidades que participam do aperfeiçoamento de cada uma das etapas que regem a indústria têxtil (ARAÚJO; CASTRO, 1986; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO, 2015).

Figura 1 – Estrutura da indústria têxtil e de confecção



Fonte: Adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (2015).

2.1.1 Aspectos econômicos

A produção de artigos têxteis e confeccionados cresceu 34% de 2000 a 2010 no mundo. Em 2010, o consumo mundial de fibras foi de 11,6 kg/habitante. Neste mesmo ano, o consumo total de fibras foi de 80 milhões de toneladas, dos quais 62% foram químicas e 38% naturais. A produção de fios, tecidos, malhas e confeccionados foi de 76 milhões de toneladas. Em 2010 o Brasil ocupava a quinta posição mundial em produção de têxteis, com 2,2 milhões de toneladas produzidas, participando de 3% do mercado mundial. Em relação a produção de vestuário, o Brasil ocupava o quarto lugar em 2010, com a produção de 1,27 milhões de toneladas, correspondendo a 2,8% da produção mundial. O Brasil produz de fibras a confecções, reunindo mais de 32 mil empresas, dos quais mais de 80% são de confecções de pequeno e médio porte. Cerca de 97,5% da produção nacional é para consumo próprio (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO, 2013).

A produção brasileira de artigos têxteis foi de R\$ 126 bilhões em 2014, que correspondeu a 5,6% do total das indústrias de transformação. Os empregos gerados pela indústria têxtil somaram 1,6 milhões de postos de trabalho, ou 16,9% dos trabalhadores na produção industrial desse ano, evidenciando alta relevância econômica e forte impacto social. De 2010 a 2014 houve um aumento de 6,4% no número de unidades produtivas. Os investimentos totais realizados no setor em 2014 foram estimados em R\$ 4,3 bilhões, mesmo sendo 14,7% menor que 2013, houve um crescimento de 8,1% no período de 2010 a 2014. Nos últimos anos o

Brasil vem se tornando um país importador de produtos têxteis e confeccionados. O déficit da balança comercial aumentou a cada ano, sendo de 14% em média entre os anos de 2010 a 2014. Quanto a exportações, o Brasil aumentou 17,1% em volume e 12% em valores no mesmo período de tempo (SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE FIAÇÃO E TECELAGEM DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2015).

Segundo a Textile Excellence (2016), projeções de mercado mostraram que a fibra acrílica apresentará crescimento de 3,6% de 2016 à 2026 na Ásia, Oriente Médio, África e América Latina, devendo atingir um valor de mercado de 6 bilhões de dólares no período. Conforme o Market Research Future (2018), o mercado de fibras acrílicas apresentou variações devido às oscilações no preço do petróleo, matéria prima da fibra acrílica, influenciando negativamente na participação da fibra no mercado. Atualmente, o mercado é sustentado pela demanda de fibras acrílicas no vestuário e o recente aumento de aplicações em artigos domésticos. Esse estudo ainda projeta o crescimento de 1,61% no período de 2017 a 2023 no mercado de fibras acrílicas.

2.2 FIBRAS TÊXTEIS

Conforme Clark (2011a), as fibras têxteis são polímeros, e são o ponto inicial de todos os materiais têxteis. Os polímeros são uma longa cadeia de moléculas formadas quimicamente pela união de monômeros por processo chamado de polimerização. As fibras que compõem um artigo têxtil têm diversidade física e estrutural dependendo de sua origem, e diferentes composições químicas pela forma com que são feitas, conforme apresentado no Quadro 1, que apresenta alguns exemplos. As fibras têxteis são caracterizadas por sua flexibilidade, finura e alta razão de comprimento por espessura. Estima-se que 90% das fibras sejam transformadas em fios, e apenas 7% das fibras são utilizadas diretamente na fabricação de produtos.

Os materiais têxteis constituem um largo e diverso grupo de materiais que tem sido amplamente utilizado em aplicações de vestuário, domésticas, médicas e técnicas. A aplicação de cores nos materiais têxteis é uma área de atividade multidimensional, onde aspectos estéticos, sociais, psicológicos, criativos, científicos, técnicos e econômicos influenciam juntos no design final do produto (CLARK, 2011a; KARMAKAR, 1999).

Quadro 1 – Classificação das fibras têxteis

Fibras naturais		Fibras não naturais	
Proteicas	Celulósicas	Regeneradas	Sintéticas
Lã	Algodão	Viscose	Poliâmidas
Seda	Linho	Modal	Poliéster
Cabra angorá	Rami	Lyocell	Acrílico
Cabra-da-caxemira			

Fonte: Adaptado de Mahapatra (2016) e Clark (2011a).

2.2.1 Fibra acrílica

As fibras de acrílico têm importante posição na indústria têxtil e sua produção e consumo continuam aumentando. As fibras de acrílico, ou poliacrilonitrilas, são fabricadas por meio da polimerização da acrilonitrila sob emulsão em água com utilização de catalizadores de peróxidos minerais (ARAÚJO; CASTRO, 1986; KAMEL et al., 2010).

Para fins têxteis, a fibra de acrílico é definida com uma composição de ao menos 85% em peso de acrilonitrila (ZEYDAN; YAZICI, 2014). Porém, dos 15% restantes de sua composição, usualmente utilizam-se apenas de 5 a 10% de outros comonômeros, onde uma combinação típica de apenas 8 comonômeros fornece uma grande variedade de composição de fibra, conforme apresentado na Quadro 2 (MCINTYRE, 2005).

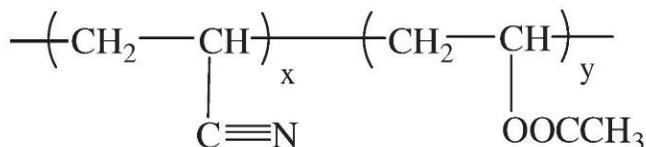
Quadro 2 – Composição polimérica da fibra de acrílico

Monômero	Comonômero neutro	Comonômero ácido
85-100% acrilonitrila, tipicamente 90-94%	0-14%, tipicamente 6-9%	0-1%
	Acrilato de metila	Estireno Sulfonato de Sódio
	Acetato de Vinila	Metalil Sulfonato de Sódio
	Metacrilato de Metila	2-Metil-2-acrilamidopropano sulfonato de sódio
	Acrilamida	Ácido Itacônico

Fonte: Adaptado de McIntyre (2005).

A fibra acrílica não pode ser diretamente tingida, por este motivo sua composição contém uma pequena quantidade de centros aniônicos, como os grupos de ácidos sulfônicos ou de ácidos carboxílicos, que podem ser tingidos com corantes de carga positiva, ou seja, corantes catiônicos (KAMEL et al., 2010). Na Figura 2 é apresentada a representação de um monômero de poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila).

Figura 2 – Fórmula molecular da poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila)



Fonte: Xiao e Xia (2010).

Na figura apresentada, x representa a quantidade de monômeros de acrilonitrila e y a quantidade de monômeros de acetato de vinila.

Essas fibras apresentam toque agradável, além de serem quentes e macias. Tecidos confeccionados a partir dessas fibras exibem brilho e toque comparável à seda. Uma excelente propriedade dessas fibras é sua densidade relativamente baixa, que proporciona boa cobertura (KARMAKAR, 1999). Outras propriedades das fibras acrílicas podem ser vistas no Quadro 3.

Quadro 3 – Características das fibras acrílicas

Propriedades	
Peso específico (g/cm ³)	1.17
Tenacidade (N/tex)	
seco	0,09-0,33
molhado	0,14-0,24
Alongamento na ruptura (%)	
seco	25-45
molhado	29-61
Módulo inicial (N/tex)	
seco	3,5-4,9
molhado	3,1-4,9
Recuperação elástica (%)	
2% de alongamento	99
Resistência elétrica	Alta
Acumulação de estática	Moderada
Inflamabilidade	Moderada
	Degrada
Fusão	lentamente acima de 200 °C
Resistência ao sol	Excelente
Resistência à ataques químicos	Excelente
Resistência à abrasão	Moderada
Recuperação de umidade (%)	1,5-2,5

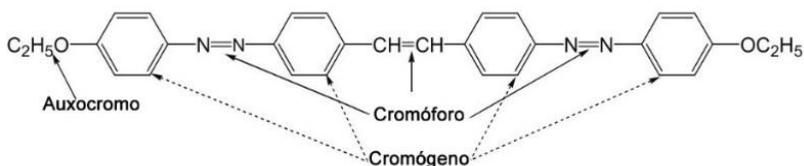
Fonte: Adaptado de McIntyre (2005) e Clark (2011a).

2.3 CORANTES TÊXTEIS

Um corante é uma substância capaz de atribuir cor a um determinado substrato e deve ser solúvel no seu meio de aplicação, normalmente água, durante o processo de tingimento. O corante também deve apresentar substantividade pelo material que está sendo tingido. Por outro lado, pigmentos são compostos particulados que são insolúveis no meio de aplicação, não apresentando substantividade pelo substrato (BROADBENT, 2001). O corante contém três partes em sua estrutura química: cromóforo, cromógeno e auxocromo. O cromóforo é um grupo insaturado que absorve luz e a reflete num ângulo específico que fornece a matiz, como por exemplo, grupos azo, nitro, nitroso, tio, etileno, entre outros. Os cromógenos por sua vez, retém o cromóforo e atuam de forma importante para determinação da matiz final e sua afinidade com a fibra,

solidez e estabilidade. Os auxocromos são grupos ácidos ou básicos substituídos na estrutura do corante para intensificar a profundidade da tonalidade, como grupos $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-NH_2$, entre outros, conforme mostrado na Figura 3. A natureza química do corante é determinada pelas propriedades físicas e químicas das fibras têxteis a serem tingidas, conforme ilustrado no Quadro 4 (CHAKRABORTY, 2014; MAHAPATRA, 2016).

Figura 3 – Estrutura química do C.I. Direct Yellow 12



Fonte: Adaptado de Chakraborty (2014).

Quadro 4 – Classificação e usos de diferentes tipos de corante

Corante	Fibra
Ácido	Lã e proteicas, poliamidas
Complexo Metálico	Lã e proteicas, poliamidas
Direto	Algodão, linho, viscose
Básico	Acrílica
Disperso	Poliéster, poliamida, etanoatos
Reativo	Algodão, linho, viscose, lã, seda
de cuba	Algodão, linho, viscose
Sulfuroso	Algodão, linho

Fonte: Adaptado de Mahapatra (2016).

A maior parte dos processos de tingimento envolve inicialmente a transferência do químico colorido de uma solução aquosa através da superfície da fibra, processo chamado de adsorção. Então, o corante deve lentamente se difundir dentro da fibra. Esse processo ocorre nos poros, ou entre as moléculas poliméricas da fibra, dependendo da sua estrutura interna. A adsorção dos corantes nas fibras pode acontecer por diferentes tipos de interações, dependendo do tipo de corante e fibra. A adsorção pode ocorrer por meio de interações iônicas, como nas fibras acrílicas, lã, seda e poliamida. Por interações de Van der Waals, como as tinturarias de lã e poliéster. Por ligações de hidrogênio, em lã, seda e acetato de

celulose ou ainda, ligações covalentes, como o tingimento de algodão com corantes reativos (BROADBENT, 2001; GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.3.1 Luz e cores

A percepção de cores é uma característica humana, e envolve três estágios, que é a absorção da luz pelas células sensíveis do olho, transmissão dos impulsos da retina ao cérebro através do nervo óptico e interpretação desses sinais quando chegam ao córtex visual no cérebro. A luz, é uma espécie de energia propagada em forma de ondas eletromagnéticas. Essa energia varia com a frequência, que é inversamente proporcional ao comprimento de onda. Todos os tipos de radiações eletromagnéticas têm um comprimento de onda característico (λ), que é a distância entre as cristas das ondas. A luz visível encontra-se aproximadamente no meio do espectro eletromagnético, na faixa de 400 a 700 nm. Um objeto visto em cor branca, que consiste em todos os comprimentos de onda na região visível em iguais proporções, vai parecer colorido se houver a absorção de algum comprimento de onda. Um objeto que reflete todos os comprimentos de onda é branco, enquanto uma forte absorção de todos os comprimentos de onda produz preto. No Quadro 5 são listadas as cores que um observador percebe em relação as cores que um material absorve (BROADBENT, 2001; TROTMAN, 1970).

Quadro 5 – Cor percebida por um material visto em luz branca

Luz absorvida pelo material		
Comprimento de onda (nm)	Cor da luz absorvida	Cor percebida da luz refletida
400-440	Violeta	Verde amarelado
440-480	Azul	Amarelo
480-510	Azul-verde	Laranja
510-540	Verde	Vermelho
540-570	Verde amarelado	Magenta
570-580	Amarelo	Azul
580-610	Laranja	Ciano
610-700	Vermelho	Azul-verde

Fonte: Adaptado de Broadbent (2001).

2.3.2 O corante básico

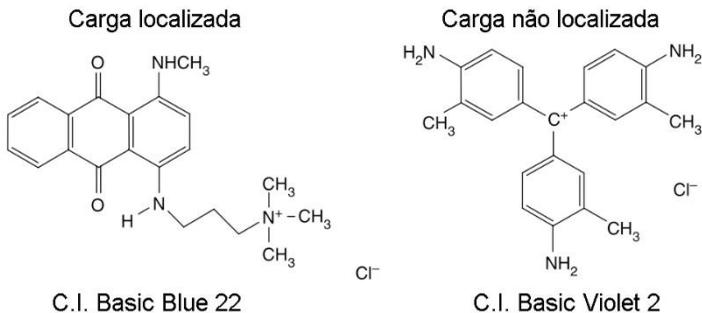
Existe um pouco de controvérsia pelo aparente sinônimo de “corante básico” e “corante catiônico”. A Sociedade de Tintureiros e Coloristas (*Society of Dyers and Colourists*), define o termo “corante básico” como caracterizado por sua substantividade aos sítios ácidos das fibras acrílicas, enquanto o termo “corante catiônico” é definido como sendo a substância que se dissocia em solução aquosa formando um íon colorido carregado positivamente. Como a segunda definição descreve um aspecto químico e não uma propriedade de aplicação, o termo corante básico é mais adequado de ser utilizado (SHORE, 2002a).

Os corantes básicos são os mais utilizados no tingimento de fibras de acrílico, com as vantagens de excelente estabilidade e brilho. O corante catiônico é combinado com fibras de acrílico por ligações iônicas e a aderência é tão forte que não se pode removê-lo. A ligação iônica é um tipo de ligação química forte, em que um elétron é transferido de um átomo à outro. O corante catiônico promove uma satisfatória solidez à luz. Na água, o corante se dissocia produzindo cátions coloridos e são caracterizados por seu brilho e elevada capacidade tintorial (BROWN et al., 2016; KAMEL et al., 2010; WANG; WANG; WANG, 2013).

São corantes bastante substantivos, ou seja, tem muita afinidade pela fibra acrílica. A fixação do corante é quase nula abaixo da temperatura de transição vítrea da fibra, entre 70 e 80 °C, mas acima dessa temperatura há uma rápida fixação, causando problemas de igualização, que é uma desproporcionalidade de cor no substrato. A temperatura de transição vítrea de um material polimérico é a temperatura na qual o polímero passa para um estado borrachoso. A alta substantividade do corante pelo substrato e o rápido aumento da difusão em altas temperaturas são os causadores da igualização não uniforme. A adição de agentes retardadores de tingimento é necessária e comumente empregada para que os sítios aniônicos dentro do substrato não sejam bloqueados pelo próprio corante, limitando a quantidade de corante que se fixa na fibra e consequentemente dificultando a uniformidade da cor. (AKCELRUD, 2007; ARAÚJO; CASTRO, 1986; CLARK, 2011b, 2011a; LABAY et al., 2013).

Os corantes catiônicos, podem ter sua carga positiva localizada em um grupo amônio, que tem maior solidez tintorial, ou podem ter carga positiva não localizada, exemplificado na Figura 4, com seus respectivos nomes padronizados originários do Índice Internacional de Corantes (CLARK, 2011a).

Figura 4 – Cargas dos corantes catiônicos



Fonte: Adaptado de Clark (2011a).

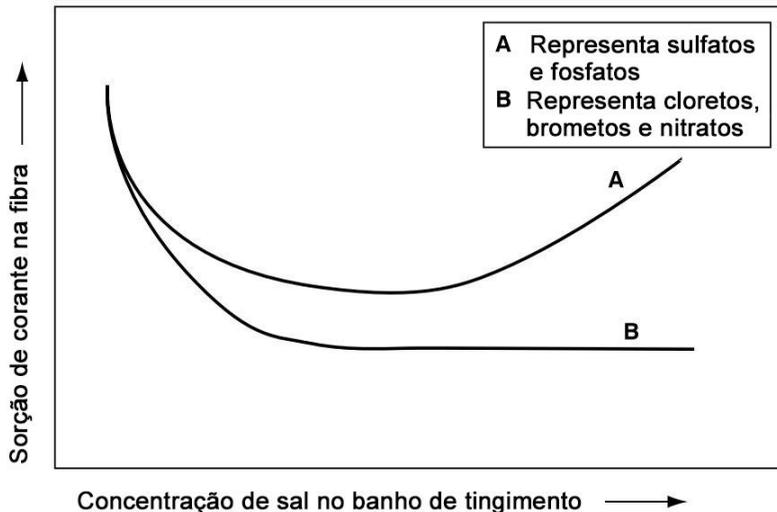
2.4 AUXILIARES DE TINGIMENTO

Um auxiliar de tingimento é definido como um produto químico no qual habilita as operações de preparação, tingimento ou finalização serem realizadas mais efetivamente, ou que seja essencial para que um determinado efeito seja atingido (SHORE, 2002b).

2.4.1 Sais

A adição de eletrólitos, como cloreto de sódio e sulfato de sódio no meio do tingimento tende a retardar o tingimento por meio da adsorção preferencial desses íons, que são mais móveis, atuando como agentes retardantes fracos, mostrado na Figura 5. Isso mostra que os mecanismos iônicos sozinhos não explicam inteiramente as complexas interações que ocorrem entre o corante básico e as fibras acrílicas. Interações hidrofóbicas provenientes de ânions multivalentes como sulfato ou fosfato pode aumentar as interações hidrofóbicas, aumentando a sorção do corante em algumas circunstâncias (SHORE, 2002b).

Figura 5 – Efeito da adição de sal na sorção de equilíbrio do corante básico em fibra acrílica



Fonte: Adaptado de Shore (2002b).

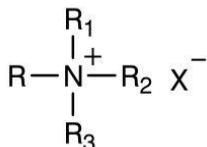
2.4.2 Retardante

Os agentes retardantes são empregados para retardar a montagem do corante na fibra devido à elevada e irreversível adsorção do corante acima da temperatura de transição vítrea da fibra. Por essa razão, métodos físicos (controle de temperatura) e químicos (uso de retardantes catiônicos ou aniônicos) são empregados para controlar a adsorção de corante no processo de tingimento permitindo a distribuição uniforme de corante na superfície da fibra (CEGARRA; PUENTE; FIADEIRO, 1986; SADEGHI-KIAKHANI; TEHRANI-BAGHA, 2015).

Esses auxiliares são geralmente sais quaternários de amônio com longas cadeias alifáticas hidrofóbicas. Podem ter afinidade com a fibra (retardante catiônico), competindo com o corante pelos sítios ativos da fibra no tingimento, bloqueando-os até determinada temperatura. Sua adsorção na superfície da fibra reduz o potencial iônico que atrai as partículas de corante para a fibra. Já os retardantes com afinidade pelo corante (aniônicos), criam complexos com o corante, que só se quebram com aumento da temperatura, agindo na diminuição das moléculas livres de corante no banho de tingimento. Os retardantes são adicionados antes do corante (BROADBENT, 2001; CLARK, 2011b; SALEM, 2010).

A estrutura de alguns agentes retardantes típicos, baseado na disposição do quaternário de amônio, Figura 6, é apresentada na Tabela 1.

Figura 6 – Estrutura química do quaternário de amônio como agente retardante



Fonte: Adaptado de Shore (2002b).

Tabela 1 – Radicais comuns empregados na estrutura do quaternário de amônio

R	R₁	R₂	R₃	Ânion (X⁻)
C ₁₂ H ₂₅ (dodecil)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
Coco*	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
C ₁₆ H ₃₃ (hexadecil)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
Tallow**	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
Coco*	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄
Coco*	CH ₃	CH ₃ CH ₂	CH ₃	CH ₃ SO ₄
Coco*	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	Cl

* Consiste em aproximadamente 47% de C₁₂ e 18% de C₁₄, e em menor quantidade C₈, C₁₀, C₁₆ e C₁₈.

** Consiste em aproximadamente 48% de oleil, 27% cetil e 13% de estearílico, com menores quantidades dos outros compostos.

Fonte: Adaptado de Shore (2002b).

2.4.3 Dispersante

Para a distribuição uniforme de corante no banho de tingimento, empregam-se agentes dispersantes. Esses aditivos atuam na redução da tensão superficial do banho de tingimento como emulgador de interface entre o banho de tingimento e as partículas de corante. Quando se utiliza agente retardante no tingimento de acrílico, emprega-se o uso de dispersantes não iônicos para evitar a formação de complexos do corante com o agente retardante (CHAKRABORTY, 2014; SALEM, 2010).

2.4.4 Igualizante

O tingimento é melhor uniformizado através do controle de temperatura e pH do processo, porém, ainda está passível acontecer de tingimentos não uniformes, que podem ser de dois tipos, por todo o substrato, devido ao tingimento defeituoso, ou localizado, devido à não uniformidade do substrato. Os agentes igualizantes atuam promovendo a uniformidade e cobertura das irregularidades da fibra, além de melhorar a solubilidade do corante na água sendo substantivos ao substrato como o corante, diminuindo a velocidade inicial de fixação de corante. Seu uso em excesso pode diminuir a fixação de corante pela fibra (CHAKRABORTY, 2014; CLARK, 2011b; MAHAPATRA, 2016).

2.5 VARIÁVEIS DE TINGIMENTO

O tingimento de acrílico deve ser conduzido de forma com que a quantidade de corante e retardante utilizada seja adequada. Para isso, é importante conhecer as propriedades das fibras acrílicas e dos corantes básicos, para que se possa calcular a quantidade de corantes e retardantes a serem aplicados na formulação do processo de tingimento. Esses parâmetros levam em consideração a velocidade de tingimento, uma medida relativa de tempo que o corante leva para ligar-se à uma quantidade de fibra. O valor de saturação da fibra, que depende do tipo de fibra. A concentração de saturação, fator de saturação do corante e valor de compatibilidade, que indica a ordem de saturação dos corantes, que é um valor independente de temperatura de processo e concentração de corante utilizada (ARAÚJO; CASTRO, 1986; SALEM, 2010).

Outras variáveis importantes que influenciam o tingimento são a temperatura de tingimento, duração do processo, quantidade de amaciante, antiestático, fibras, pH, retardante e agente dispersante (ZEYDAN; YAZICI, 2014). Também a densidade de empacotamento dos fios na bobina, que atua na porosidade dos fios e conseqüentemente no fluxo do banho de tingimento através da bobina, quando o tingimento for realizado sobre fios em bobinas, conforme Mancusi (2010). Porém, segundo Clark (2011b) os principais fatores que afetam o tingimento da fibra e devem ser cuidadosamente controlados são a temperatura, compatibilidade do corante e adição apropriada de agente retardante, este último influenciado pela alta afinidade do corante com a fibra e baixa capacidade de migração.

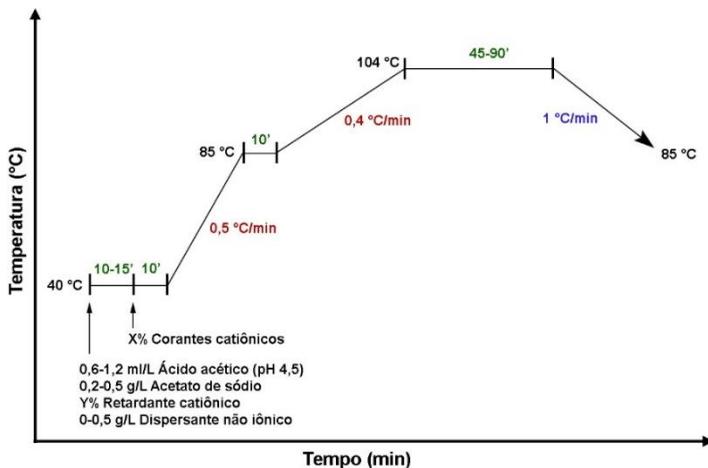
2.6 PROCESSO DE TINGIMENTO

Conforme Salem (2010) o tingimento é comumente realizado com adição de agente retardante catiônico, sendo sua quantidade variada de acordo com o tipo do retardante, do valor de compatibilidade, da porcentagem de corante e do tipo de fibra, conforme Equação 1. A adição de agente dispersante não iônico é empregada quando se faz o tingimento de cores escuras, de modo a manter a solubilidade do corante, evitando a má solidez à fricção e depósitos de corante na máquina. Um processo típico de tingimento pode ser visto na Figura 7.

$$R = \frac{S_f - \sum_{i=1}^n C_n * f_n}{f_r} \quad (1)$$

Onde R é a porcentagem de retardante catiônico a ser utilizada, f_r é o fator de saturação do retardante, S_f é o fator de saturação da fibra, C_n é a porcentagem do corante n empregado e f_n é o fator de saturação do corante n . Os fatores de saturação são propriedades intrínsecas de cada corante, fibra e agente retardante, e são fornecidos pelos respectivos fabricantes. Para evitar o bloqueio de corantes, é importante que o fator de saturação da fibra seja maior que o somatório produto de corantes por seus fatores de saturação.

Figura 7 – Curva de tingimento tradicional



Fonte: Adaptado de Salem (2010).

Segundo Clark (2011a), o tingimento por esgotamento é o método mais comum de processo. Nesse tipo de tingimento, o corante, que é totalmente solúvel no banho de tingimento, é transportado para a superfície da fibra pelo movimento do banho de tingimento. É essencial, conforme Araújo e Castro (1986), que haja agitação mecânica no meio, que a temperatura seja suficiente, e que o banho de tingimento possua os produtos auxiliares adequados relacionados aos tipos de fibra e corante. Também deve-se levar em consideração a velocidade de tingimento, que não deve ser demasiadamente veloz, pois provocaria baixa uniformidade da cor, conhecido por igualização não uniforme, bem como um tingimento muito lento, que seria inviável economicamente, além de provocar danos físicos às fibras.

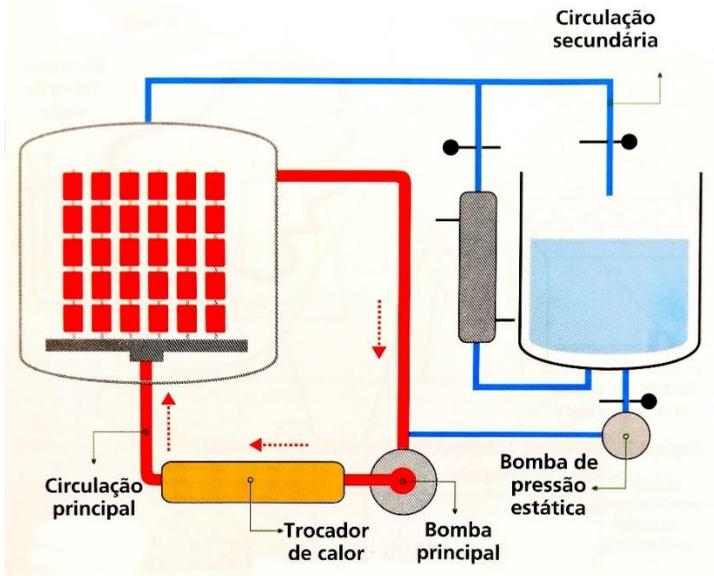
As máquinas de circulação, que tingem várias bobinas de fios por vez, mostrada na Figura 8, são as mais comuns para o tingimento por esgotamento. Os fios ou tecidos são enrolados em cones perfurados, e estes, colocados dentro do recipiente de tingimento. O banho de tingimento é bombeado através do substrato em duas direções, de fora para dentro e de dentro para fora, fazendo com que todo o substrato tenha um contato uniforme com o banho de tingimento. Essas máquinas apresentam válvulas que revertem o fluxo do banho de tingimento, bem como um trocador de calor, filtro e componentes essenciais, como termostato, válvula de segurança, sensores de níveis, manômetros, entre outros componentes. Na Figura 9 é apresentado um esquema simplificado do processo de tingimento em bobina (CHAKRABORTY, 2014; CLARK, 2011a; MANCUSI; ULSON DE SOUZA; ULSON DE SOUZA, 2010; SALEM, 2010).

Figura 8 – Equipamento de tingimento para várias bobinas



Fonte: Chakraborty (2014).

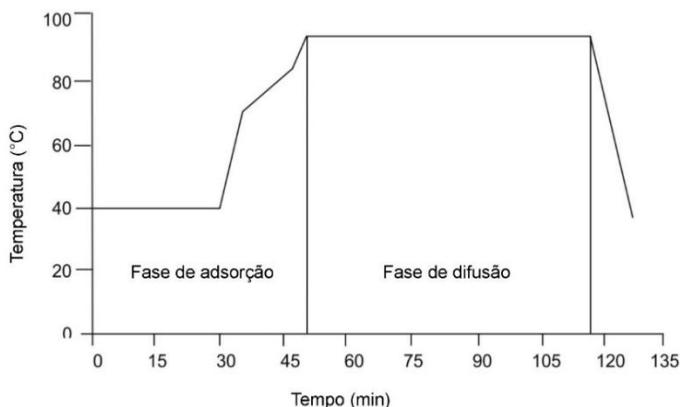
Figura 9 – Esquema simplificado de um processo de tingimento forçado em bobina



Fonte: Salem (2010).

O tingimento de acrílico é sempre conduzido com pH em torno de 4,5 com ácido acético. Diferentes formulações de tingimento são criadas de acordo com a cor desejada, e as características físico-químicas dos corantes. No tingimento com adição de agente retardante catiônico, por exemplo, o agente retardante é calculado, medido e adicionado somente a 60 °C. Os fios de acrílico são mantidos no banho de tingimento por 10 minutos seguido pela adição do corante. O tingimento continua com aumento de temperatura até 95 °C por 1 a 2 horas, seguido de descarga e lavagem. No caso de utilização de retardante aniônico, o banho de tingimento é mantido a 60 °C com agente retardante, agente dispersante não-iônico de 2 a 3%, e uma combinação de ácido acético com acetato de sódio para manter o pH próximo de 4,5. A fibra de acrílico é mantida nesse banho por um tempo, em seguida é adicionado o corante. O banho é aquecido rapidamente até 85 °C então aquecido lentamente até a fervura, mantido por 1 a 2 horas, depois descarregado e lavado. Se o tingimento for sem a adição de agente retardante, segue o processo conforme a Figura 10, em que o controle preciso da temperatura é fundamental. O tingimento é iniciado em temperatura baixa, 40 °C, para a adição dos auxiliares de tingimento e corante, seguido de aquecimento através de controle linear de temperatura, que fica menos intensa na região da temperatura de transição vítrea da fibra. Durante o gradiente de temperatura, existe predominância do fenômeno de adsorção de corante na superfície da fibra e durante a temperatura final, existe a predominância da difusão no poro da fibra (CHAKRABORTY, 2014; CLARK, 2011a).

Figura 10 – Perfil fenomenológico de tingimento sem adição de agente retardante



Fonte: Adaptado de Chakraborty (2014) e Clark (2011a).

O tingimento pode ser dividido em três passos consecutivos, conforme Clark (2011b) e Hameed e El-Khalaiary (2008):

1. Transporte de moléculas de adsorbato da solução para a superfície externa do adsorvente por difusão através da camada limite.
2. Difusão do adsorbato da superfície externa nos poros do adsorvente.
3. Adsorção do adsorbato nos sítios ativos na superfície interna dos poros.

Os dois primeiros passos determinam a taxa de tingimento, enquanto o último influencia no equilíbrio do tingimento. Durante o tingimento, os íons de sódio ou hidrogênio originalmente presentes na fibra são substituídos pelos cátions do corante. No equilíbrio, as concentrações de corante na fibra e no banho de tingimento, se aproximam da isoterma de Langmuir com notável saturação e alta afinidade. O máximo número de cátions de corante que podem ser adquiridos é igual ao número de sítios aniônicos na fibra. O banho de tingimento do esgotamento é preparado com soluções diluídas de corantes, que podem ter relações de banho de 1:8: até 1:30, que é a massa de substrato seca pelo número de litros do banho de tingimento (CLARK, 2011b).

A fixação do corante na fibra segue a reação simplificada:



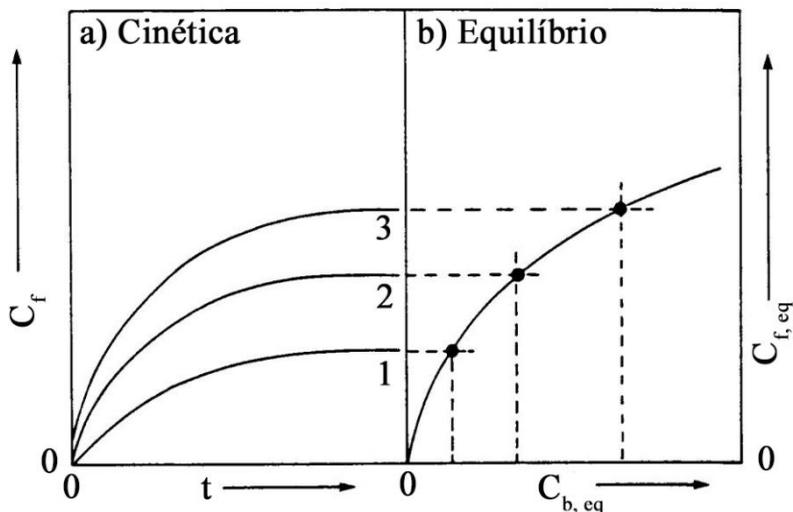
O potencial químico que atrai o corante para a fibra é definido como afinidade, e conforme o corante se fixa na fibra, a afinidade diminui até atingir um valor nulo ou estado de equilíbrio, onde:



Que é o momento onde se atinge um estado estacionário, ou equilíbrio, no qual a quantidade de corante no banho e na fibra não se alteram significativamente com o tempo, diz-se que o banho está esgotado (ARAÚJO; CASTRO, 1986). Nesse momento se realiza a verificação de tonalidade do substrato com o padrão. Se existir alguma variação, pequenas adições de corante podem ser feitas no banho de tingimento para atingir o tom esperado (CLARK, 2011a).

A taxa de tingimento e o esgotamento do banho, comumente vistos como cinética e equilíbrio, respectivamente, são demonstradas na Figura 11.

Figura 11 – a) Cinética de tingimento b) Isoterma de equilíbrio



Fonte: Adaptado de Vigo (1994).

Na curva de cinética, a concentração de corante na fibra, C_f , aumenta como tempo, para diferentes processos de tingimento (1, 2 e 3). Na curva de equilíbrio, a concentração de corante no banho de tingimento no equilíbrio, $C_{b,eq}$, relaciona a quantidade máxima de corante que pode ser fixado na fibra, ou concentração de corante na fibra no equilíbrio $C_{f,eq}$ (VIGO, 1994).

Conforme indicado por Clark (2011b) um dos modelos de equilíbrio mais comumente utilizados para descrever o tingimento catiônico como um processo de troca-iônica é a isoterma de Langmuir.

2.6.1.1 Isoterma de Langmuir

O tingimento de fios de acrílico é caracterizado por haver uma saturação limite da sorção dos cátions de corante sob condições normais de tingimento, ou seja, uma vez que os sítios da fibra são ocupados por corante, a adsorção de níveis adicionais de corante decresce rapidamente. Esse limite está diretamente relacionado com os grupos ácidos na fibra. A isoterma de Langmuir, equação que pode descrever a saturação da fibra para tingimento de fios de acrílico com corante básico é apresentada na Equação 4.

$$\frac{q}{q_{max} - q} = K_L C_e \quad (4)$$

Sabendo que q é a quantidade de corante adsorvido na fibra no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração de corante básico no banho de tingimento (mg/L), no equilíbrio. q_{max} é a saturação aparente da fibra (mg/g), K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg) (GUION; MCGREGOR, 1974; VIGO, 1994)

Ao isolar q , obtém-se a equação de Langmuir, Equação 5, caracterizada por relacionar, neste caso, a quantidade de corante na fibra em função da concentração de corante no banho de tingimento. A equação de Langmuir é resultado da consideração de que a adsorção acontece em uma superfície plana, onde existe apenas um tipo de espaço elementar, no qual cada espaço pode ser ocupado por apenas uma molécula de adsorbato (LANGMUIR, 1918).

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

2.6.1.2 Isoterma de Freundlich

Muitos sistemas fibra-corante são caracterizados pela rápida adsorção inicial de corante pela fibra que são limitados somente pela acessibilidade dos sítios na superfície da fibra. Essas limitações ocorrem porque os corantes são ligados às fibras normalmente por forças físicas, como ligação de hidrogênio e forças de van der Waals. A isoterma de Freundlich se aplica na situação em que a adsorção de corante na fibra não é limitada por um número específico de sítios ativos, e a fibra não se torna saturada de corante, característica de sistema com a mesma carga elétrica. A molécula de corante ainda pode adsorver em uma camada de moléculas já adsorvidas na superfície dos poros, criando multicamadas de corante na fibra, essa isoterma é apresentada na Equação 6 (CLARK, 2011a; SHAMEY; ZHAO, 2014).

$$q = K_F C_e^{1/\alpha} \quad (6)$$

Onde α é uma constante empírica, C_e é a concentração de corante básico no banho de tingimento, no equilíbrio (mg/L), e K_F é a constante de proporcionalidade de Freundlich.

2.6.2 Cinética de tingimento

O estudo cinético ajuda a identificar e prever os processos de adsorção. Em um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de adsorbato é caracterizada tanto pela difusão na camada limite (transferência de massa externa), ou difusão intraparticular (transferência de massa através dos poros, ou ambos os processos, conforme Hameed e El-Khaiary (2008).

A característica cinética da adsorção pode ser identificada de diversas maneiras, entre elas, cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, além de cinética de difusão intraparticular. A equação linearizada para a cinética de pseudo-primeira ordem tem características que seguem a Equação 7, conforme Kamel et al. (2010).

$$\ln|q_t - q_e| = \ln|q_0 - q_e| - k_1 \cdot t \quad (7)$$

Onde q_t é a massa de corante (mg/g) adsorvida no tempo, q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio, q_0 é a quantidade de corante adquirida no tempo zero, k_1 é a taxa de tingimento, e t é o tempo de tingimento. A plotagem de $\ln|q_t - q_e|$ versus t teoricamente fornece uma curva em que a inclinação da reta representa a velocidade de adsorção, ou tingimento nesse caso.

Conforme Ho e McKay (1998), a equação linearizada para cinética de pseudo-segunda ordem é descrita conforme a Equação 8.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Onde q_t é a massa de corante (mg/g) adsorvida no tempo, q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio, k_2 é a taxa de tingimento, e t é o tempo de tingimento. A curva oriunda da plotagem de t/q_t versus t , fornece uma reta, no qual seu intercepto em t/q_t permite calcular a taxa de adsorção.

De acordo com Hameed e El-Khaiary (2008), a difusão intraparticular controla o processo de adsorção em sistemas caracterizados por altas concentrações de adsorbato, boa mistura e tamanho grande de partícula de adsorvente.

Matematicamente, o parâmetro cinético k_i ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$) da difusão intraparticular é calculado conforme a Equação 9, proposto por

Weber e Morris (1963 apud ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2017)

$$q_t = k_i \cdot t^{0,5} + I_C \quad (9)$$

Onde q_t é a massa de adsorbato (mg/g) adsorvida no tempo, k_i é a constante de difusão intraparticular e I é uma constante arbitrária que representa a resistência da camada limite. Teoricamente, a plotagem de q_t versus $t^{0,5}$ deve mostrar ao menos duas curvas lineares que representam a difusão na camada limite e a difusão intraparticular (CHOWDHURY; SAHA, 2010).

2.7 INOVAÇÕES EM TINGIMENTO DE ACRÍLICO

Conforme Clark (2011a), outros processos de tingimento de acrílico incluem processos em temperatura constante e o tingimento rápido. No tingimento a temperatura constante, processo Defitherm da BASF, inicia-se o processo à 85 °C e mantém-se nessa temperatura, sendo necessário a utilização de um auxiliar especial em mesma quantidade de massa que corante empregado. No tingimento rápido, processo Bayer, inicia-se em temperatura constante, aumentando 2 °C/5 min até 100 °C, onde a taxa de exaustão é controlada pela adição de agente retardante precisamente controlada de acordo com a saturação relativa de cada tipo de fibra.

Para melhor migração do corante para a fibra, algumas propostas foram feitas, entre as indicadas o aumento de temperatura do banho de tingimento até 120 °C, o que acaba danificando a fibra. Também a adição de carriers (agentes transportadores), pode reduzir a temperatura de transição vítrea da fibra, mas ambas as propostas não foram aceitas comercialmente. Outra abordagem foi adicionar íons de baixo peso, como o Na⁺, como agentes retardantes catiônicos, que atuam deslocando o corante dos sítios de corante, promovendo assim a desorção e migração para dentro da fibra (CLARK, 2011b).

Kamel et al. (2010), estudaram o tingimento de tecidos de acrílico com corante catiônico e fizeram comparações entre o tingimento convencional e o tingimento auxiliado por ultrassom. Seus resultados mostraram melhora de até 28,5% na intensidade da cor, havendo melhora significativa em todas as faixas de pH e concentração de corante no banho de tingimento estudadas.

Outra abordagem foi o tingimento com a utilização de pigmentos ultrafinos, que aumentou em 30% a propriedade de igualização, aumentou a solidez à luz e a vantagem de realizar o tingimento em 15 minutos se o banho de tingimento estiver em 95 °C. Sua utilização é limitada devido ao tamanho do pigmento ser maior que o corante, dificultando a difusão na fibra (WANG; WANG; WANG, 2013).

Outros estudos mostram a utilização de agentes surfactantes gêmeos de ésteres como agentes retardantes devido à sua biodegradabilidade (SADEGHI-KIAKHANI; TEHRANI-BAGHA, 2015). Também pode-se citar a utilização de solventes orgânicos como agentes retardantes, onde foi encontrado nova condição econômica de processo (ZHANG et al., 2014). McIntyre (2005) cita ainda, fibras de acrílico funcionalizadas com antibactericida, com proteção ultravioleta ou infravermelho, além de fibras que não acumulam eletricidade estática.

2.8 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

O Método de Elementos Finitos (MEF) é uma técnica numérica que fornece soluções aproximadas para equações diferenciais que modelam problemas na física e engenharia. Essa técnica requer que o problema, definido numa geometria, seja subdividido em um número finito de pequenas regiões, a malha. Em cada elemento finito, as variáveis desconhecidas (velocidade ou concentração), são aproximadas usando funções conhecidas. Essas funções podem ser lineares ou de altas ordens polinomiais. A equação governante no MEF é integrada em cada elemento finito e a solução é somada sob todo o domínio do problema (CHEN, 2010; SHAMEY; ZHAO, 2014).

Os resultados da simulação podem ajudar a melhorar a qualidade do processo, o desenvolvimento e redução dos custos de otimização de processos. Em geral, a consequência das modificações no design de processos podem ser vistas imediatamente, e não apenas após uma série de testes e medições dispendiosas (SCHARF et al., 2002).

2.8.1 A simulação no processo de tingimento têxtil

Na área numérica o fluxo unidirecional radial através de bobina de tingimento foi avaliado por diferentes autores. O método da média no volume foi utilizado por Revello (2002), para avaliar a concentração de corante básico no banho de tingimento de fibras acrílicas e por De Souza (2004) e De Souza et al. (2007) para avaliar a concentração de corante

reativo no banho de tingimento de fibras de algodão. Banchemo e Ferri (2005) propuseram um modelo matemático que simula o processo de tingimento em bobina em banho aquoso e supercrítico, identificando os tempos característicos e perfil de concentrações no banho de tingimento e na bobina de fio. Shamey, Zhao e Wardman (2005) estudaram a influência do fator de dispersão no transporte de corante através da bobina. Esses autores mostraram que apesar da presença e aumento do fator de dispersão melhorar a distribuição de corante na bobina, a diferença nas simulações é mínima com e sem dispersão, podendo então ser desconsiderada para simplificação dos modelos. Mancusi, Ulson de Souza e Ulson de Souza (2010), mostraram que o tingimento periodicamente forçado pode reduzir a distribuição de corante nas bobinas (aumento de uniformidade) de 20 a 50% em relação ao tingimento unidirecional não forçado. Chen (2010) modela, simula e compara diferentes tingimentos. Shamey e Zhao (2014) comparam a equação de Darcy e a equação de Darcy com a extensão de Brinkman, para avaliar numericamente a influência da pressão, permeabilidade e tamanho da bobina, mostrando que a extensão de Brinkman é uma aproximação mais robusta que a equação de Darcy.

Na área bi e tridimensional, Shannon et al. (2000) modelaram e validaram o fluxo de dióxido de carbono supercrítico através de uma bobina de tingimento, ressaltando a importância de pesquisas adicionais para prever a distribuição do fator de permeabilidade. Scharf et al. (2002) avaliaram o perfil de velocidades e pressão numa bobina de tingimento e compararam com dados reais. Foi notado que o banho de tingimento pode facilmente sair da bobina através da parte superior e inferior da bobina.

Este trabalho vem a contribuir para o preenchimento de uma lacuna na literatura que abrange de simulação de tingimento de acrílico e corante básico em bobina considerando escoamento bidimensional, em que as propriedades do tingimento foram obtidas através de experimentos em escala piloto, que permite estudos mais detalhados e próximos ao processo industrial.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os equipamentos, reagentes, e procedimentos experimentais empregados para o tingimento de fios de acrílico, bem como as simplificações e equações consideradas no modelo matemático.

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

O tingimento de fios de acrílico com corante catiônico foi realizado utilizando as bobinas e insumos de tingimento fornecidos pela empresa Fibras Ltda, e compreendem:

- a) Bobinas de fios de acrílico 2/32 Nm de aproximadamente 2 kg;
- b) Dispersante não iônico;
- c) Igualizante catiônico;
- d) Sulfato de sódio anidro;
- e) Ácido cítrico;
- f) Corante básico preto;
- g) Agente redutor hidrossulfito de sódio.

O corante básico preto utilizado no processo é uma mistura de cinco corantes, de fabricação única, formulação sigilosa e utilização exclusiva da empresa Fibras Ltda.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Tingimentos em escala piloto e industrial foram realizados e a avaliação da concentração de corante no banho de tingimento com o tempo foi avaliada por espectrofotometria.

3.2.1 Tingimento de fios de acrílico em escala piloto

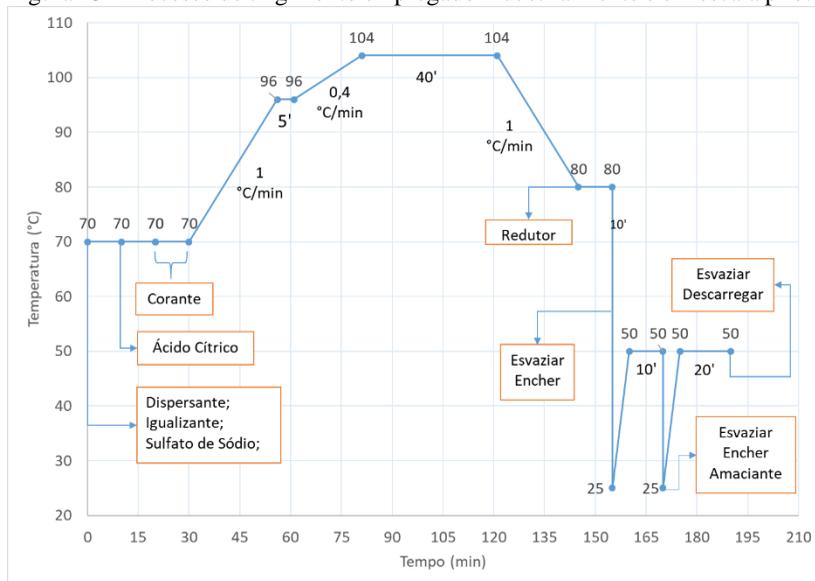
O tingimento em diferentes concentrações de corante foi realizado em um equipamento em escala piloto, de 0,016 m³, projetado e fabricado pela empresa HIP Máquinas, Figura 12, pertencente à empresa DyStar, localizada em Apiúna-SC, que tingiu uma ou duas bobinas por batelada. A relação de banho empregada foi de 1/8, que é a massa de substrato sob volume de água utilizada. Todos os aditivos de tingimento foram pesados e adicionados manualmente no tanque de mistura conforme ilustrado na Figura 13, que é fundamentado no processo industrial.

Figura 12 - Equipamento para tingimento de fio em bobina em escala piloto



O equipamento em escala piloto apresenta um tanque de retorno e mistura do banho de tingimento, à direita, onde também são dosados os aditivos de tingimento. O compartimento onde fica a bobina encontra-se à esquerda, com fechamento manual para manter o sistema de tingimento em pressão de até 3 kgf/cm². Duas bombas realizam o fluxo em dois subsistemas. Uma bombeia o banho de tingimento do tanque de mistura para o trocador de calor e injeta o fluxo no segundo circuito, o de pressurização. Parte do banho de tingimento continua no subsistema pressurizado e outro retorna ao tanque de mistura.

Figura 13 - Processo de tingimento empregado industrialmente e em escala piloto



O processo de tingimento é conduzido sempre no sentido dentro-fora, com o banho de tingimento sendo transportado do tanque de mistura, passando por um trocador de calor para aquecimento ou resfriamento conforme etapa do processo. O fio de acrílico não exige a reversão do fluxo de banho, e quando há, as fibras mais externas da bobina ficam danificadas. São avaliados somente a variação de concentração entre os tingimentos, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Características dos tingimentos em escala piloto em função da massa de fio

Insumo	Tingimento				
	A	B	C	D	E
Dispersante	1,45%	1,45%	1,45%	1,45%	1,45%
Igualizante	1,45%	1,45%	1,45%	1,45%	1,45%
Sulfato de Sódio	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%
Ácido Cítrico	0,12%	0,12%	0,12%	0,12%	0,12%
Corante	1,60%	2,00%	2,50%	2,93%	2,99%
Redutor (g/L)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30

Amostras do banho de tingimento foram coletadas no decorrer do tempo de processo antes e após a adição de corante, e nas temperaturas de 96, 100, 104 e 80 °C. Na faixa de temperatura de 104 °C, as amostras foram coletadas a cada 10 minutos.

3.2.2 Tingimento de fios de acrílico em escala industrial

Foi acompanhado o tingimento de fios de acrílico em escala industrial, onde a adição de dispersante, igualizante, ácido e amaciante foi dosada de forma automática. Os materiais particulados como o corante, sulfato de sódio e agente redutor foram pesados, diluídos e adicionados manualmente.

A partir do tanque de expansão e mistura do equipamento, foram coletadas amostras do banho de tingimento no decorrer do processo. O equipamento de tingimento industrial é mostrado na Figura 14.

Industrialmente, 12 bobinas foram colocadas num mesmo suporte cilíndrico perfurado, e este suporte colocado nos compartimentos de tingimento que são tubulares e dispostos horizontalmente. Os equipamentos podem ter diferentes quantidades de compartimentos de tingimento, na figura apresenta-se um equipamento de oito tubos de tingimento ao meio, e outro à direita, com quatro, flexibilizando os tamanhos de lotes que podem ser tingidos. As pressões obtidas no tingimento industrial são de 4,5 kgf/cm² no interior da bobina. A relação de banho utilizada é de 1/5 ou 1/5,5. O equipamento industrial ainda conta com um pequeno tanque auxiliar, à esquerda, onde os fluidos do processo são dosados automaticamente, e em seguida são bombeados para o tanque de mistura, à direita do tanque dosador na figura.

Figura 14 – Equipamento de tingimento industrial (Fiobras Ltda)



3.2.3 Avaliação da concentração de corante no banho de tingimento

A avaliação da concentração de corante no banho de tingimento foi realizada por espectrofotometria, num espectrofotômetro UV-Vis-Shimadzu. Primeiramente foi criada uma curva de calibração, associando absorvância e concentração de corante em um comprimento de onda característico, identificado em 612 nm.

3.2.3.1 Leitura dos picos de absorção do corante

Uma amostra de corante na concentração de 22,74 mg/L em água destilada foi preparada e analisada no espectrofotômetro na faixa de leitura do UV-visível para identificação dos picos de absorção característicos da composição dos cinco corantes que compõem o corante preto.

3.2.3.2 Curva de calibração

Após a varredura em todo o espectro visível de uma amostra diluída de corante para encontrar o comprimento de onda onde existe o pico máximo de absorção, uma curva de calibração foi construída ao relacionar a absorbância e concentração de diferentes amostras de soluções de corante em água deionizada, onde é associado com a Lei de Beer, conforme a Equação 10 (VIGO, 1994):

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C_{sol} \quad (10)$$

Onde A representa a absorbância, ε a absortividade molar no pico máximo de absorção do espectro, b representa o caminho óptico através da solução e C representa a concentração da solução. O produto $\varepsilon \cdot b$, neste caso, representa o coeficiente angular de uma reta característica desse corante no meio aquoso.

3.2.3.3 Medida da concentração corante no banho de tingimento

As amostras de banho de tingimento foram diluídas em água deionizada até atingirem uma absorbância entre a faixa de 0,2 a 0,8, para permanecerem na região linear da equação e foram lidas no espectrofotômetro em 612 nm. A leitura da absorbância foi relacionada com a curva de calibração para encontrar a concentração de corante. Por meio do fator de diluição, encontrou-se a concentração de corante no banho de tingimento.

3.2.4 Cinética de tingimento

Durante o esgotamento do corante no banho de tingimento, considera-se que o corante migra somente do banho para a fibra, não sofrendo perdas por hidrólise ou reação química. Com base nessa

consideração, pode-se calcular a quantidade de corante adsorvida no corante com o tempo conforme a Equação 11:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V_{banho}}{W_{fio}} \quad (11)$$

Em que q_t é a massa de corante adsorvido por massa de fibra no tempo t , C_0 é a concentração inicial de corante no banho de tingimento na temperatura de 104 °C, C_t é a concentração de corante no banho de tingimento no tempo t , V_{banho} é o volume do banho de tingimento e W_{fio} a massa de fibra.

Para as amostras coletadas no decorrer do processo de tingimento, foram calculadas as quantidades de corante adsorvidas na fibra. Ao relacionar as variáveis q_t com o tempo t em *software* matemático, obtém-se, as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k_1), pseudo-segunda ordem (k_2), e difusão intraparticular (k_i) conforme Quadro 6.

Quadro 6 – Modelos cinéticos de adsorção

Modelo	Equação
Pseudo-primeira ordem	$\ln q_t - q_e = \ln q_0 - q_e - k_1 \cdot t$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Difusão intraparticular	$q_t = k_i \cdot t^{0,5} + I_C$

3.2.5 Isoterma de equilíbrio

A quantidade de corante fixada nos fios é descrita como um fenômeno de adsorção, sendo a quantidade adsorvida, no equilíbrio, calculada conforme a Equação 11, porém, para as concentrações C_t são utilizadas somente as concentrações finais no banho de tingimento C_e , obtendo-se a massa de corante adsorvida no equilíbrio q_e .

Conhecendo as concentrações de corante no início e final dos processos de tingimento a 104 °C e 80 °C respectivamente, calculam-se as quantidades de corante adsorvido, no equilíbrio, naquela faixa do processo para cada tingimento realizado. Utiliza-se um *software* matemático para relacionar os valores de C_e e q_e dos cinco tingimentos realizados e construir uma curva que segue as equações de equilíbrio de

Langmuir e Freundlich, conforme Quadro 7. Através de regressão linear, obtém-se as constantes das isotermas de equilíbrio.

Quadro 7 – Modelos de isoterma de equilíbrio

Modelo	Equação
Langmuir	$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q = K_F C_e^{1/\alpha}$

3.3 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

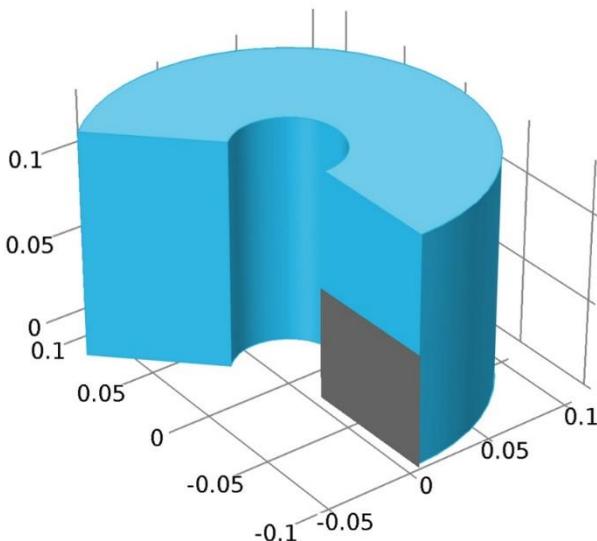
O processo de modelagem e simulação foi realizado no *software* COMSOL Multiphysics. Construiu-se uma representação da bobina de tingimento para fluxo bidimensional do banho, sendo simétrico em torno de seu eixo. Foram adicionados dois módulos físicos: um para o transporte de espécie química em meio poroso e outro para transporte de espécie diluída em meio poroso.

3.3.1 O modelo

As bobinas de tingimento utilizadas são consideradas perfeitamente cilíndricas, com 13 cm de altura, raio externo de 10,5 cm e raio interno de 3 cm. O escoamento do banho de tingimento através da bobina é no sentido interno para externo, onde o fluxo de entrada é no raio interno e a saída no raio externo e nas extremidades superior e inferior. O modelo idealizado é bidimensional no sentido radial e axial, sendo considerado simétrico ao longo do eixo angular, conforme a Figura 15, onde é dado destaque para o domínio de cálculo, em cinza.

A modelagem do tingimento é realizada durante o período do processo em que a temperatura é máxima e constante a 104 °C durante 40 minutos até o decaimento a 80 °C.

Figura 15 – Modelo geométrico da bobina



3.3.2 Transferência de quantidade de movimento em meio poroso

A transferência de quantidade de movimento na bobina é resultante do campo de pressão empregado no sistema, e por se tratar de um meio poroso, emprega-se a equação de Brinkman da lei de Darcy. As hipóteses simplificadoras assumidas foram:

- a) Regime permanente;
- b) Empacotamento de fios é uniforme, conseqüentemente a porosidade e densidade são a mesma em toda bobina;
- c) Propriedades físicas constantes;
- d) Fluido newtoniano e incompressível;
- e) Fluxo bidimensional radial e axial;
- f) Efeito gravitacional desprezível.

A partir das hipóteses consideradas, emprega-se a equação de Brinkman, que é uma modificação da lei de Darcy. O fluxo em meio poroso é governado pela equação de momento e continuidade, Equações 12 e 13 respectivamente.

$$0 = \nabla \cdot \left[-PI + \frac{\mu}{\varepsilon_\beta} (\nabla u + (\nabla u)^T) \right] - \left(\frac{\mu}{\kappa} + \beta |u| + \frac{Q_{br}}{\varepsilon_\beta^2} \right) u + F \quad (12)$$

$$\rho_\beta \nabla \cdot (u) = Q_{br} \quad (13)$$

Onde P é a pressão (Pa), I é o vetor unitário, μ é a viscosidade dinâmica do fluido (kg/m.s), ε_β é a porosidade da fase fluida (adimensional), u é o vetor velocidade (m/s), κ é a permeabilidade do meio poroso (m²), ∇ é o operador diferencial, T é uma operação de transposição, β é o coeficiente de força viscosa (kg/m⁴), ρ_β é a massa específica do fluido, e Q_{br} é uma fonte ou sumidouro de massa (kg/m³.s) e F é a força gravitacional (kg/m².s²).

3.3.2.1 Estimativa inicial

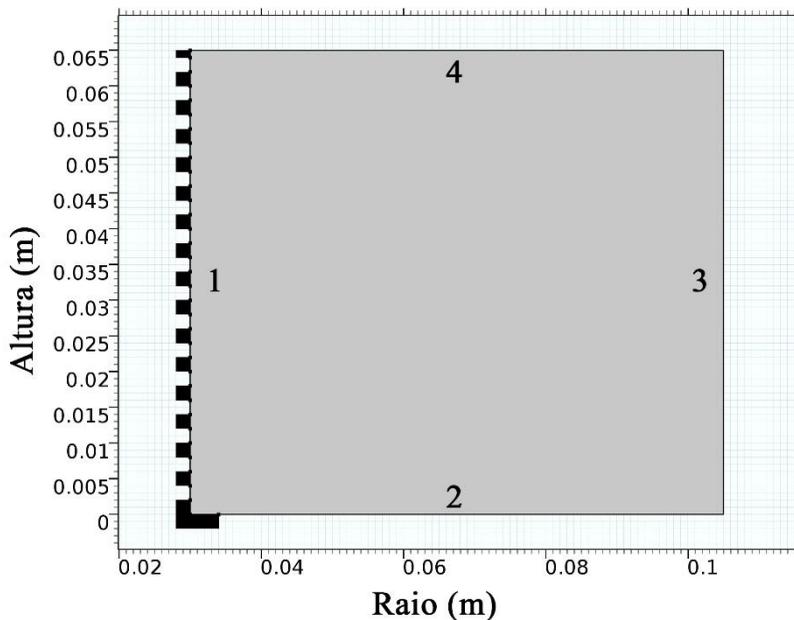
O campo de velocidades estimado inicialmente é nulo em todos os pontos do domínio, e o campo de pressão é considerado uniforme em toda a bobina conforme a pressão de saída do sistema.

3.3.2.2 Condições de contorno

As diferentes fronteiras do domínio de cálculo são enumeradas na Figura 16. Na face 1, são representados os orifícios do cone de tingimento, que foram dispostos igualmente espaçados com 2 milímetros de abertura, em que o empacotamento de fios tem contato com o fluxo vindo do interior da bobina e 2 milímetros de parede em que os fios estão de face com o cone, portanto, não havendo fluxo. A condição de contorno na entrada da bobina, face 1, para a região aberta é de pressão prescrita, conforme Equação 14.

$$P = P_e \quad (14)$$

Figura 16 - Domínio de cálculo da bobina de fios



Onde P é a pressão adotada na interface, e P_e é a pressão da circulação do banho de tingimento medida no manômetro antes de passar pela bobina (Pa) e para a região fechada, parede, impõe-se que a velocidade é nula.

Nas faces 2 e 3, a pressão também é prescrita, conforme Equação 15.

$$P = P_s \quad (15)$$

Em que P_s é a medida da pressão do fluxo na saída da bobina (Pa). Na face 2 também existe uma pequena região de parede devido a geometria da bobina. A face 4 é considerada simetria, onde nenhum fluxo atravessa a fronteira, conforme Equação 16.

$$u \cdot n = 0 \quad (16)$$

Onde u é a velocidade (m/s) e n é o vetor normal ao fluxo na face 4.

3.3.3 Transferência de massa

O transporte da espécie diluída (corante), é calculado em função das forças difusivas, convectivas e adsorção no meio poroso. O corante é consumido no decorrer do processo. As hipóteses simplificadoras assumidas foram:

- a) Regime transiente;
- b) Empacotamento de fios é uniforme, conseqüentemente a porosidade e densidade são a mesma em toda bobina;
- c) A adsorção de corante no fio é muito rápida comparada com a difusão externa;
- d) Adsorção no meio poroso segue a isoterma de Langmuir;
- e) Propriedades físicas constantes;
- f) Fluxo bidimensional radial e axial;
- g) Fluido incompressível;

A equação de transporte que descreve a fenomenologia com as simplificações é mostrada na Equação 17:

$$\left(\varepsilon_{\beta} + \rho_{\sigma} q_{p,j}\right) \frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(C_i - \frac{\rho}{1 - \varepsilon_{\beta}} C_{p,j}\right) \frac{\partial \varepsilon_{\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-\left(D_{h,j} + D_{e,j}\right) \nabla C_i + u C_i\right) = R_i + S_i \quad (17)$$

Onde, os primeiros termos representam o acúmulo de corante no banho de tingimento. C_i é a concentração de corante no banho de tingimento (mol/m^3), t é o tempo de processo (s), ε_{β} é a porosidade da fase fluida (adimensional), ρ_{σ} é a massa específica do fio (kg/m^3), $q_{p,j}$ representa a isoterma de adsorção (m^3/kg), $C_{p,j}$ é a concentração de corante na fase sólida (mol/m^3). Há o operador del, ∇ , que calcula o divergente associado à difusividade mássica, $-D_{e,j} \nabla C_i$ e dispersão hidrodinâmica $-D_{h,j} \nabla C_i$, onde $D_{e,j}$ representa a difusividade efetiva do corante na água (m^2/s) e $D_{h,j}$ o tensor dispersão hidrodinâmico, e o gradiente da concentração associado ao campo de velocidades, $u * C_i$, onde u é o campo de velocidade (m/s). R_i é um termo de reação e S_i é um termo fonte arbitrário.

3.3.3.1 Condição inicial

A condição inicial para o cálculo da equação de transporte de espécie diluída em meio poroso é a concentração de corante no banho de tingimento, conforme a Equação 18.

$$C_{inicial} = C_0 \quad (18)$$

3.3.3.2 Condições de contorno

Conforme a Figura 16 apresentada anteriormente, para o fluxo de entrada de banho de tingimento na bobina, face 1, foi adotado a condição de contorno de Fluxo de Dankwerts, determinada como:

$$n \cdot N_i = n \cdot (u C_{ali}) \quad (19)$$

Onde n é o vetor normal ao fluxo, N_i é o fluxo molar de entrada ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), u é a velocidade naquela face (m/s) e C_{ali} é a concentração de alimentação na bobina (mol/m^3). Considera-se que o tanque de mistura é bem agitado, portanto, a concentração de alimentação no sistema é uniforme em todos os pontos. Nas regiões de parede, foi adotado fluxo nulo.

Nas faces 2 e 3, que representam as saídas axial e radial respectivamente do sistema, considera-se que a convecção é o mecanismo dominante através da fronteira e, portanto, o transporte difusivo pode ser ignorado, conforme Equação 20.

$$n \cdot (-D_{e,j} \nabla C) = 0 \quad (20)$$

Onde n é o vetor normal ao fluxo, $-D_{e,j}$ é a difusividade do corante na água (m^2/s), e ∇C é o gradiente de concentração nas direções analisadas (mol/m^4).

Na face 4, considera-se simetria, conforme Equação 21. Essa condição assume que o fluxo total através da fronteira é nulo, uma vez que não há entrada nem saída de fluxo mássico.

$$-n \cdot N_i = 0 \quad (21)$$

Onde n é o vetor normal ao fluxo, N_i é o fluxo molar ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$).

3.3.4 Variação da concentração de alimentação

A concentração de corante na alimentação da bobina C_{ali} , é função da concentração de corante que resta no banho de tingimento com o tempo. Um balanço de massa para a alimentação na bobina é realizado como Kühn (2017), como mostrado na Equação 22.

$$C_{ali} = C_i - \frac{C_s \cdot Q \cdot t}{V_{banho}} \quad (22)$$

Onde C_{ali} é a concentração de alimentação no raio interno da bobina (mol/m^3), C_i é a concentração inicial de corante no banho de tingimento (mol/m^3), C_s é a concentração média de corante na fase fluida da bobina (mol/m^3), Q é a vazão volumétrica de circulação de banho de tingimento através da bobina (m^3/s), V_{banho} é o volume do banho de tingimento (m^3) e t é o tempo de processo. A alimentação de corante na bobina é função da concentração inicial menos a quantidade de corante que foi acumulada nos fios (adsorvida).

3.3.5 Difusividade do corante no banho de tingimento

A difusividade mássica do corante é calculada segundo a equação de Wilke-Chang (WILKE; CHANG, 1955), conforme a Equação 23.

$$D_{e,j} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{x \cdot M} \cdot T_e}{\eta \cdot V_m^{0,6}} \quad (23)$$

Onde $D_{e,j}$ é o coeficiente de difusividade, em cm^2/s , x é um parâmetro de associação relacionado ao solvente, sendo 2,6 para a água, M é o peso molecular do solvente, T_e é a temperatura em Kelvin, η é a viscosidade da solução, em centipoise, sendo 1 centipoise igual a 10^{-3} Pa.s, e V_m é o volume molar do soluto no ponto normal de ebulição, em cm^3/gmol .

A viscosidade da solução, η , em Pa.s, é calculada como sendo a viscosidade da água, conforme Equação 24, (GREEN; PERRY, 2008).

$$\ln(\eta) = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3 \cdot \ln(T) + A_4 \cdot T^{A_5} \quad (24)$$

Onde T é a temperatura em Kelvin, e A_1, A_2, A_3, A_4 e A_5 são constantes previamente tabeladas para diferentes fluidos.

3.3.6 Tensor dispersão hidrodinâmico

O tensor dispersão hidrodinâmico é calculado conforme Revello (2002), visto na Equação 25.

$$D_{h,j} = 0,7 \cdot D_{e,j} \cdot Pe_p^{1,2} \quad (25)$$

Onde $D_{h,j}$ é o tensor dispersão hidrodinâmica (m^2/s), $D_{e,j}$ é a difusividade mássica do corante no banho de tingimento (m^2/s) e Pe_p é o número de Péclet da partícula (adimensional), que é calculado conforme De Souza (2004), na Equação 26.

$$Pe_p = \frac{u \cdot d}{D_{e,j}} \quad (26)$$

Onde u é a velocidade intersticial do fluido no meio poroso (m/s), d é o diâmetro hidráulico (m) e $D_{e,j}$ é a difusividade mássica do corante no banho de tingimento (m^2/s). O diâmetro hidráulico da partícula é definido conforme a Equação 27.

$$d = 2 \cdot R_{fio} \cdot \frac{\varepsilon_\beta}{1 - \varepsilon_\beta} \quad (27)$$

Onde R_{fio} é o raio do fio (m), ε_β é a porosidade da fase fluida (adimensional).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

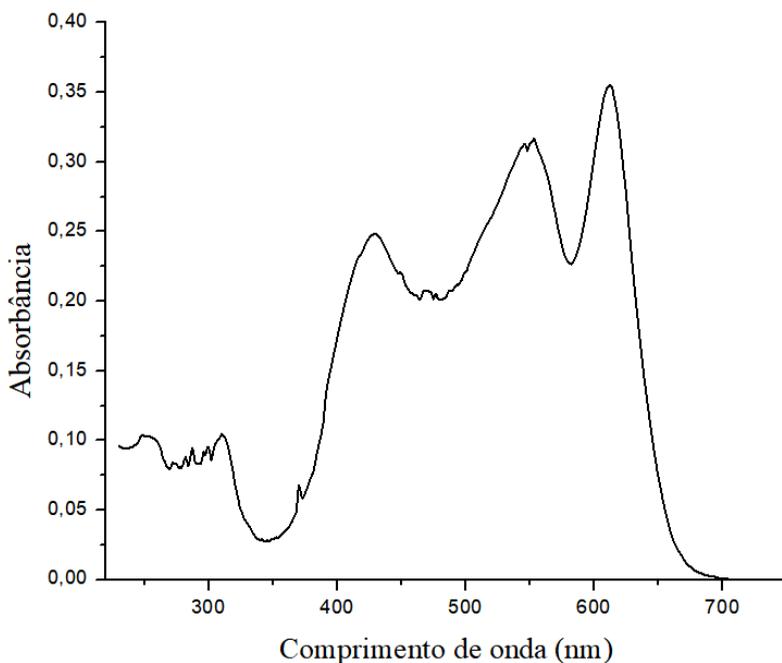
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados do processo de tingimento de fios de acrílico com corante básico nos processos realizados em escala piloto, industrial e na simulação numérica.

4.1 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE NO BANHO DE TINGIMENTO

4.1.1 Varredura espectrofotométrica do corante

Uma amostra diluída de corante foi preparada e lida no espectrofotômetro entre os comprimentos de onda de 230 a 750 nm para identificação dos picos característicos do corante. O resultado da varredura é visto na Figura 17.

Figura 17 – Característica colorimétrica do corante



Por se tratar de uma mistura com 5 corantes diferentes, a leitura apresentou três regiões com picos mais característicos, sendo em 612 nm o comprimento de onda com a maior absorbância, e consequentemente sendo este o pico utilizado como referência para realização da curva padrão.

Conforme Broadbent (2001), a percepção das cores pode ser interpretada como: o pico em 430 nm refere-se à cor verde, o pico em 553 nm ao magenta, e o 612 nm entre azul e verde.

Com informações conhecidas dos corantes individualmente, nota-se que a mistura de corantes tende a deslocar e até mesmo sobrepor os picos característicos de cada um dos corantes individualmente, conforme visto por Asfaram et. al. (2017) e Vargas, Martins e Almeida (2012).

4.1.2 Curva padrão

Soluções de corante foram preparadas em água destilada em triplicata, em cinco concentrações diferentes (3,79; 7,58; 15,15; 22,74 e 30,32 mg/L), com desvios padrões máximos de absorbância da ordem de $3,2 \cdot 10^{-3}$. A linha de tendência entre os pontos, definida como uma equação de primeiro grau, Equação 28, relaciona a leitura da absorbância com a concentração de corante da amostra diluída, apresenta coeficiente de relação linear de $r^2=0,99$:

$$A = 0,02597 \cdot C - 0,00227 \quad (28)$$

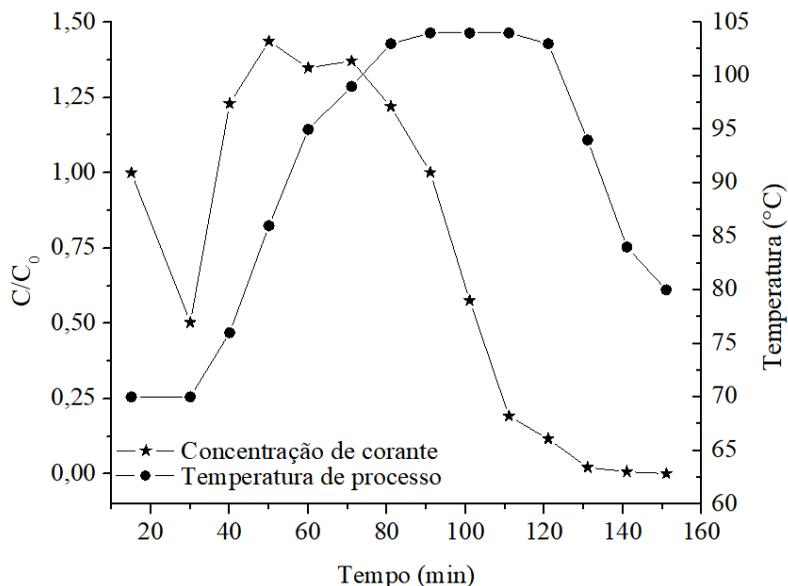
Onde A é a absorbância lida no espectrofotômetro e C é a concentração de corante da amostra, em mg/L. A partir da leitura de absorbância das amostras, encontram-se as concentrações de corante nas amostras de banho de tingimento.

4.1.3 Avaliação do tingimento industrial

As concentrações de corante no banho de tingimento foram medidas por meio do princípio de diluição, o esgotamento com o tempo é ilustrado na Figura 18, que apresenta comportamento do tingimento bastante oscilatório. A concentração inicial de corante é conhecida e calculada com base na massa de fios e volume do equipamento de tingimento. Na medida da amostra seguinte, existe uma queda da concentração de corante para aproximadamente 50% da concentração inicial, seguido de um aumento da concentração medida para acima da alimentada no processo. As leituras das amostras seguintes também

apresentaram valores acima do esperado, se normalizando apenas a partir do tempo de processo de aproximadamente 95 minutos.

Figura 18 – Concentração adimensional de corante no banho de tingimento em função da temperatura no decorrer do processo



A variação dessas leituras pode ter relação, inicialmente, com o volume do banho de tingimento, no qual se calcula a concentração inicial de corante, pois o equipamento trabalha apenas com sensor de nível, ou seja, a partir do momento que se atinge um determinado volume, inicia-se o processo de tingimento. Esse volume pode, então, ser variado, dependendo do carregamento de fios e também da própria porosidade das bobinas. Um lote com maior tensão de enrolamento dos fios, terá menor porosidade da fase fluida, e conseqüentemente, menor volume de água no equipamento.

Como o corante é adicionado gradualmente durante 10 minutos a partir do tanque auxiliar direto para o circuito pressurizado do sistema, é possível que as moléculas de corante se acumularam no circuito pressurizado e no empacotamento de fios no início do processo, em que a temperatura é de 70°C , e a medida que a temperatura sobe, o corante se acumula no tanque de mistura, resultando numa medida de concentração

maior que a esperada para o sistema, devido à não homogeneidade inicial do meio.

Outro fator de grande importância é o fato do equipamento de tingimento ter dois circuitos de circulação do banho de tingimento, como visto na Figura 8. Uma bomba mantém o fluxo de banho de tingimento num circuito sob pressão e outra bomba leva do tanque de mistura até a tubulação pressurizada. Em outras palavras, o banho que circula entre as bobinas, pode não retornar diretamente para o tanque de mistura, onde as amostras foram coletadas. De mesma forma, um banho mais concentrado de corante pode-se manter mais constante no tanque de mistura do que circulando entre as bobinas.

O conhecimento da variação da concentração de corante no banho de tingimento em escala industrial durante o processo mostrou que a distribuição de corante no banho de tingimento não é homogênea, fato explicado possivelmente pela característica do equipamento empregado, e que dificulta a extrapolação dos dados para simulação do processo.

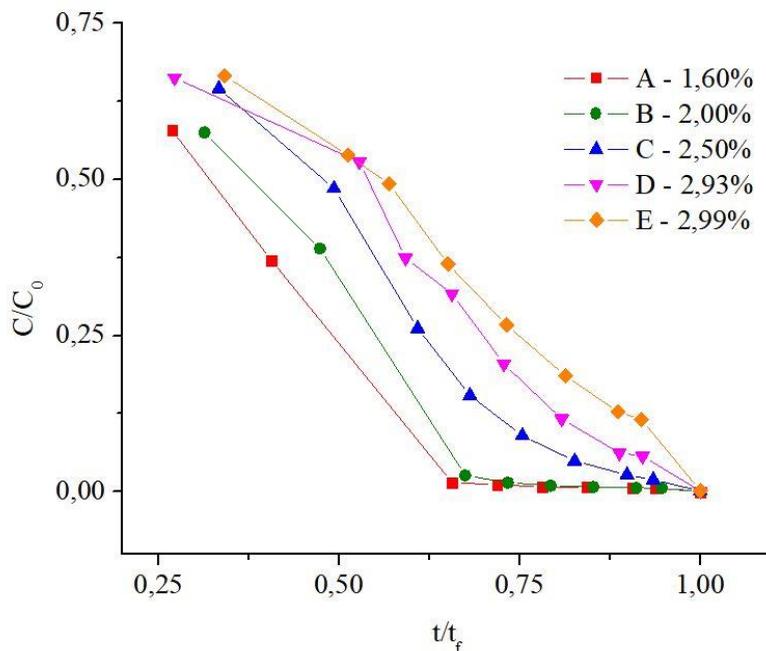
Medidas de concentração complementares seriam obtidas caso fosse possível coletar amostras do banho de tingimento no circuito pressurizado do sistema.

4.1.4 Avaliação do tingimento em escala piloto

As curvas de consumo de corante do banho de tingimento são apresentadas na Figura 19 para as cinco concentrações de corante avaliadas.

No tingimento mais concentrado E, antes da adição de agente redutor ainda restam cerca de 11% de corante no banho, sendo que nos menos concentrados, A e B, a concentração residual é desprezível. Nos tingimentos C e D são de 1,9% e 5,7% respectivamente.

Figura 19 - Perfil de concentração de corante no banho de tingimento para diferentes concentrações de corante



Os tingimentos realizados em escala piloto variaram no tempo total de processo em relação ao tingimento industrial, devido às mudanças decorrentes do aquecimento e resfriamento serem mais lentas, portanto, cada tingimento foi representado em uma escala temporal diferente, corrigida com a utilização do tempo adimensional (t/t_f), que é a razão entre o tempo de processo e o tempo final do processo. Qualitativamente, o banho de tingimento torna-se menos concentrado, e se apresenta conforme a Figura 20, que são amostras do banho de tingimento B no decorrer do tempo, associadas com a Figura 21.

Figura 20 - Amostras do banho de tingimento B para diferentes tempos de processo

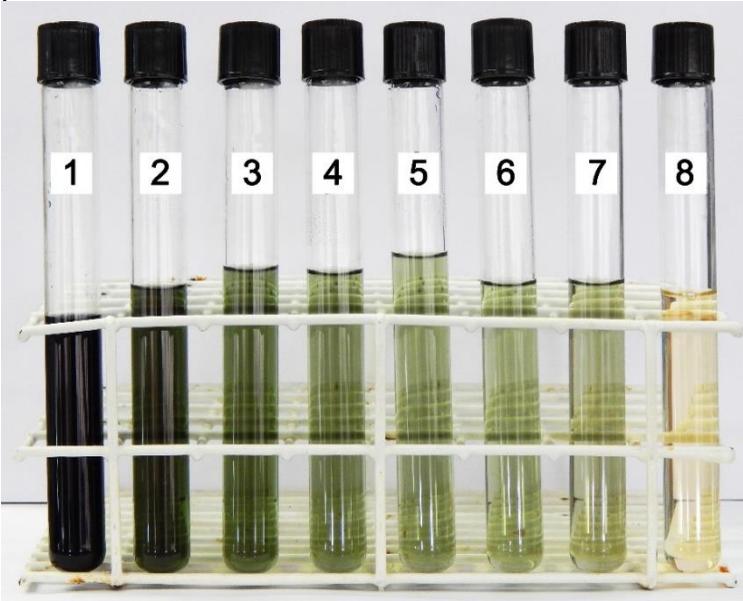
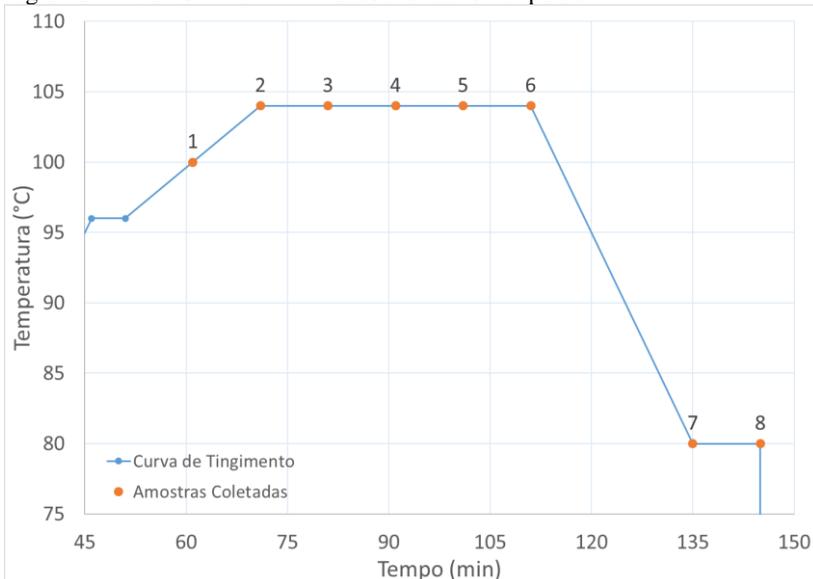


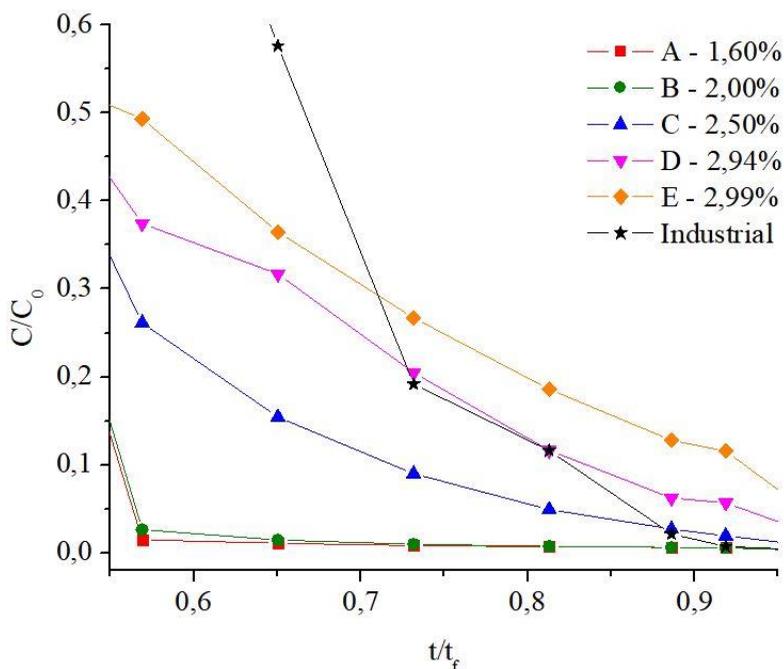
Figura 21 - Pontos de coleta de amostras em escala piloto



Na Figura 20, é visto o esgotamento do banho de tingimento B e para melhor interpretação, o número da amostra é referenciado na curva de temperatura e tempo de processo apresentada na Figura 21. O tubo de ensaio 1, refere-se a amostra do banho de tingimento coletada ao atingir 100 °C no processo. O tubo 2 é ao atingir a temperatura constante de tingimento, em torno de 103 a 104 °C. As amostras 3, 4, 5 e 6 também são de 103 a 104 °C, em intervalos de 10 minutos. A amostra 7 foi coletada a 80 °C, antes da adição de redutor, e a amostra 8, após 10 minutos de mistura com o agente redutor.

Na Figura 22 são apresentados os tingimentos dispostos na mesma escala temporal para as amostras coletadas 2 a 7 da escala piloto e escala industrial para a fase final de tingimento.

Figura 22 – Esgotamento de corante em escala piloto e industrial a partir da temperatura constante de processo



Apesar do tingimento industrial ser realizado com concentração de corante entre as realizadas em escala piloto, seu esgotamento mostrou-se diferente. O controle preciso de temperatura e pressões mais elevadas no

equipamento industrial tornaram o esgotamento mais brusco. Em valores obtidos através do ângulo de inclinação do esgotamento de corante, mostram-se quedas de até 4,7% para cada tempo adimensional no tingimento industrial. No tingimento E, de aproximadamente 1,0% por tempo adimensional. Em concentrações de corante menores, tingimentos A e B, nota-se rápida queda da concentração de corante, sendo que em 60% do tempo de processo, o corante restante no banho de tingimento é de aproximadamente 1, 2% respectivamente, valores já esperados devido à baixa concentração inicial de corante empregada. O equipamento de tingimento em escala piloto apresenta volume de aproximadamente 70 vezes menor em relação à escala industrial. Essa variação do volume resulta em uma distribuição uniforme de corante ao longo do tempo para a escala piloto, diferentemente do processo industrial, em que a concentração de corante medida no tanque de mistura teve variação.

Os tingimentos realizados em escala piloto permitiram avaliar a diferença no esgotamento do corante em diferentes concentrações iniciais de corante e relacionar com o tingimento industrial.

4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A partir das leituras das concentrações de corante no banho de tingimento com o tempo, foram avaliados os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem e difusão intraparticular para encontrar as constantes de velocidade de adsorção. Os modelos cinéticos, para todos os casos, foram avaliados somente na temperatura constante de processo (104 °C).

4.2.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

Na Figura 23 são apresentadas as cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem. Por se tratar de um experimento em escala piloto, os tingimentos variaram no tempo de processo das rampas de aquecimento, portanto, tornando o tempo total do processo diferente para cada tingimento, porém, as amostras foram retiradas igualmente a cada 10 minutos na temperatura constante de processo, portanto, nesse gráfico todos os tingimentos foram dispostos na mesma escala temporal para melhor comparação gráfica.

A partir dos coeficientes lineares, foi possível calcular os parâmetros do tingimento, como concentração de equilíbrio e constante de velocidade, dispostos na Tabela 3, junto das características do tingimento industrial, que apresenta também a razão entre o corante

adsorvido calculado e o experimental, mostrando valores muito distantes do esperado.

Figura 23 - Cinética de pseudo-primeira ordem

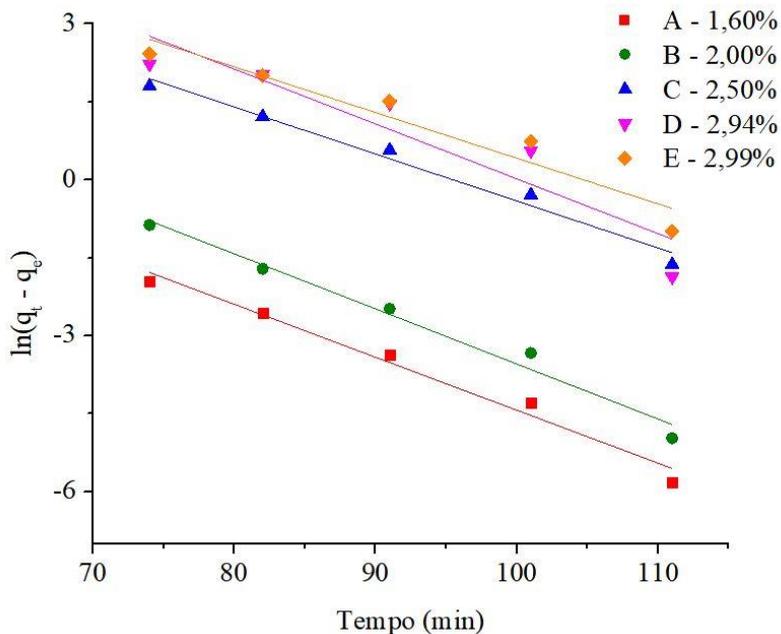


Tabela 3 - Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem

Tingimento	C_c	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$q_{e,cal}/q_{e,exp}$	k_1 (/h)	r^2
A	1,60%	15,90	3612,05	227,12	5,659	0,9568
B	2,00%	20,15	36009,21	1786,78	5,895	0,9628
C	2,50%	24,59	8459,03	343,93	5,024	0,9578
D	2,94%	27,73	39263,48	1415,96	6,334	0,8223
E	2,99%	26,45	8,51	0,32	4,924	0,8580
Industrial	-	27,92	12,76	0,46	6,086	0,9222

As linhas de tendência evidenciaram ajustes que representam limitadamente a cinética de pseudo-primeira ordem como característica do tingimento.

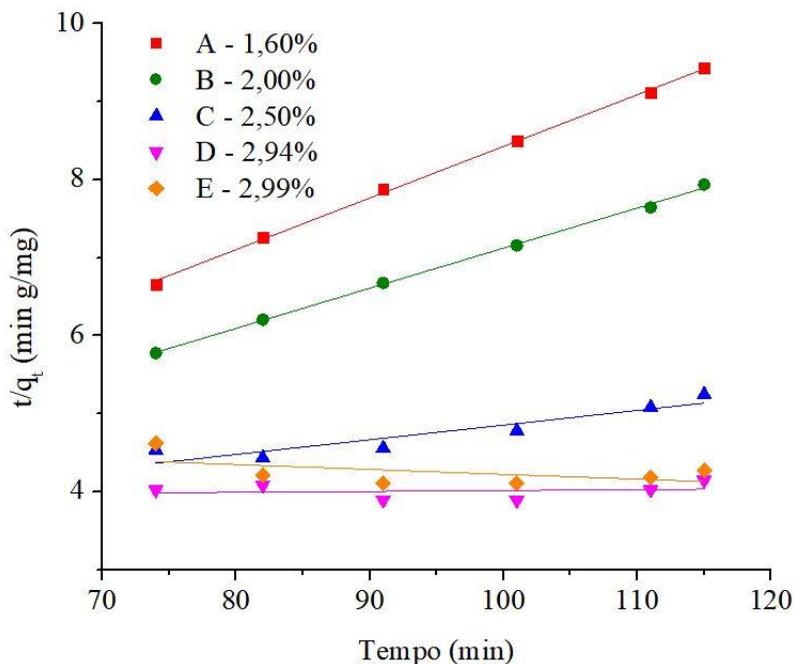
A concentração inicial de corante no banho de tingimento não influenciou a cinética de tingimento. No estudo de Lange (2004), com processo de tingimento similar, avaliaram-se as cinéticas de tingimento de fios de acrílico em escala piloto e industrial. Foi encontrado em escala piloto um coeficiente cinético de $4,182 \text{ h}^{-1}$, e de $1,83 \text{ h}^{-1}$ para a escala industrial, sendo o r^2 de 0,9872 e 0,9250 respectivamente. Isso mostra que os coeficientes encontrados estão próximos, com exceção do tingimento industrial. Outros estudos em escala piloto não foram encontrados na literatura.

Em escala laboratorial de tingimento, o trabalho de Sadegui-Kiakhani e Tehrani-Bagha (2016) apresentaram cinéticas de pseudo-primeira ordem de $7,98 \text{ h}^{-1}$ ($r^2 = 0,955$) a $16,32 \text{ h}^{-1}$ ($r^2 = 0,951$) para tingimento de acrílico com corante catiônico. No estudo de Kamel et al (2010), também em escala laboratorial, o coeficiente cinético encontrado foi de $0,6 \text{ h}^{-1}$, mostrando que a escala laboratorial não é adequada para comprar o tingimento em escala piloto.

4.2.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

Conforme a Figura 24, que apresenta as curvas linearizadas para a cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem, onde novamente foram dispostas na mesma linha temporal para melhor comparação gráfica, notam-se concordâncias com os tingimentos realizados em baixa concentração.

Figura 24 - Cinética de pseudo-segunda ordem



Com o coeficiente angular da reta, calcularam-se as quantidades adsorvidas de corante no equilíbrio, resultando em valores próximos para os tingimentos menos concentrados A e B. Os valores são confirmados pela Tabela 4.

Tabela 4 – Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem

Tingimento	C_c	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$q_{e,cal}/$ $q_{e,exp}$	k_2 (g/mg.h)	r^2
A	1,60%	15,90	16,23	1,02	1,2915	0,9999
B	2,00%	20,15	21,17	1,05	0,4035	0,9994
C	2,50%	24,59	57,94	2,36	0,0341	0,8026
D	2,94%	27,73	854,70	30,82	0,0200	-0,2082
E	2,99%	26,45	-12,18	-0,46	0,0176	0,1597
Industrial	-	27,92	-19,89	-0,71	0,0067	0,2399

Os tingimentos mais concentrados, C, D e E não seguem cinética de pseudo-segunda ordem, nem mesmo o tingimento em escala industrial. Nesse sentido, ao considerar uma cinética de tingimento de pseudo-segunda ordem, a concentração de corante influencia na velocidade de tingimento, sendo inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior a concentração de corante, menor é a velocidade de tingimento, e mais se afasta desse perfil cinético. Essa cinética apresenta, inclusive, comportamento pior do que a cinética de pseudo-primeira ordem para os dados estudados. Não foram encontrados dados na literatura para cinéticas de tingimento de pseudo-segunda ordem para tingimento de fibras acrílicas com corante catiônico.

4.2.3 Difusão intraparticular

As curvas linearizadas para esse tipo de cinética foram dispostas separadamente, por suas escalas estarem em ordem de grandezas diferentes, na Figura 25 e Figura 26, para os tingimentos A e E respectivamente.

Nota-se que pela escala dos gráficos de cinética, a inclinação da linha de tendência, ou seja, velocidade de adsorção, é muito baixa para o tingimento A em relação ao tingimento E. Os cinco primeiros pontos dos gráficos referem-se ao tempo do processo em temperatura constante e o último ponto é referente a amostra de banho de tingimento antes da adição de agente redutor. Hameed e El-Khaiary (2008) e Crini et al (2007), mostraram que as curvas cinéticas do modelo de difusão intraparticular apresentam múltiplas linearidades, havendo tendência para que apenas uma curva seja vista em elevadas concentrações de adsorbato, fato visto entre os tingimentos realizados, onde conforme maior a concentração inicial de corante no banho de tingimento, maior a velocidade de tingimento e maior tendência para que o modelo se torne apenas uma curva, conforme evidenciados nas curvas de tingimento A e E. Ou seja, o rápido resfriamento no final do processo, aliado ao esgotamento do corante, influenciam na velocidade de tingimento restante, e isso pode ser melhor visto na curva cinética de difusão intraparticular para o tingimento industrial, conforme a Figura 27, onde pontos experimentais adicionais foram coletados, sendo os 2 últimos pontos relacionados ao resfriamento do processo.

Figura 25 – Cinética de difusão intraparticular para o tingimento A

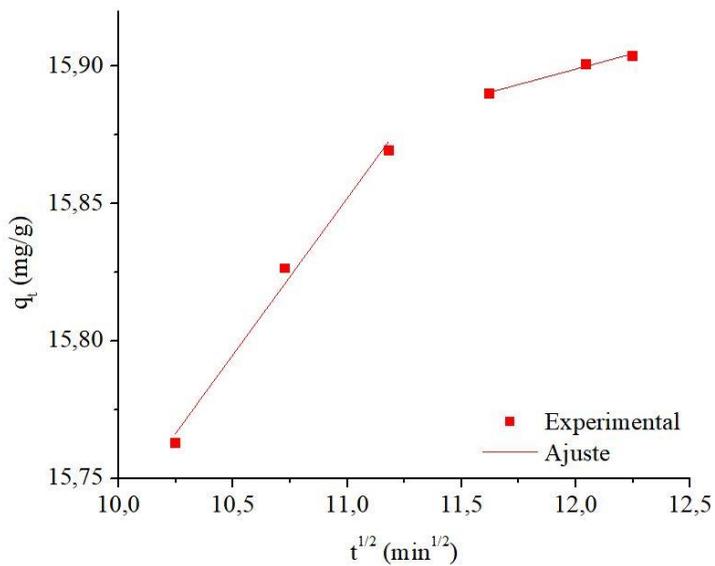


Figura 26 – Cinética de difusão intraparticular para o tingimento E

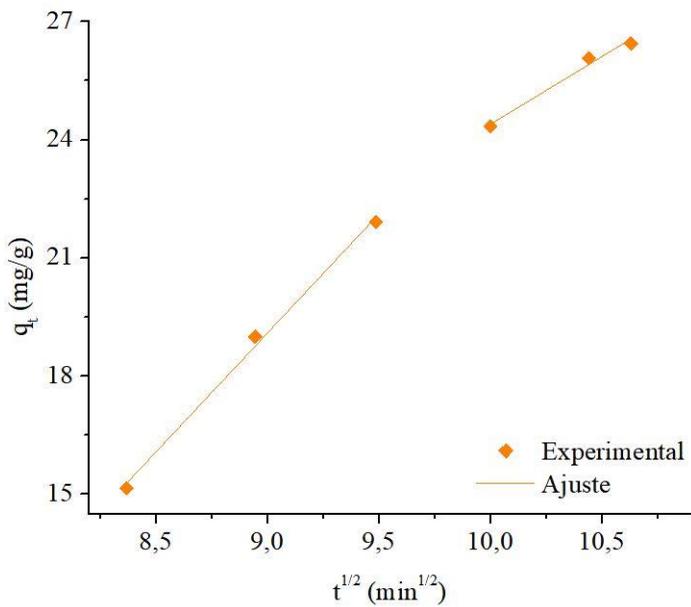
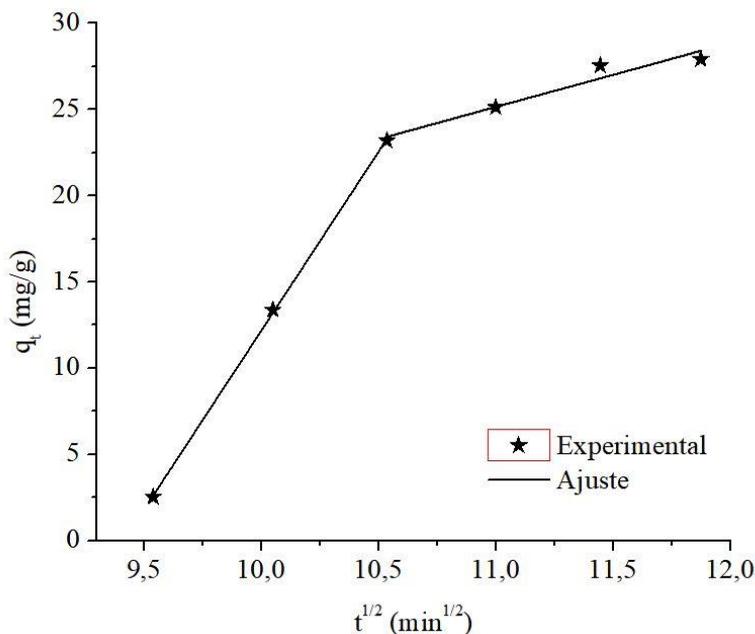


Figura 27 – Cinética de difusão intraparticular para o tingimento industrial



Os dados são confirmados através da Tabela 5.

Tabela 5 – Constantes cinéticas de difusão intraparticular

Tingimento	C_c	$k_{i,1}$ (mg/g.min ^{1/2})	r^2 (k_1)	$k_{i,2}$ (mg/g.min ^{1/2})	r^2 (k_2)
A	1,60%	0,1141	0,9805	0,0225	0,9715
E	2,99%	6,0452	0,9928	3,4370	0,9644
Industrial	-	20,7564	0,9996	3,7279	0,9139

A tabela apresenta os coeficientes cinéticos para a primeira e segunda curva da cinética de difusão intraparticular. Entre os tingimentos em escala piloto, a velocidade de adsorção do corante na fibra $k_{i,1}$ aumenta com a concentração inicial de corante no banho de tingimento, porém, estão abaixo da velocidade atingida no tingimento industrial. Em relação ao $k_{i,2}$, o tingimento A apresentou um valor bastante inferior em relação ao tingimento E. O tingimento industrial, por outro lado,

apresentou esse coeficiente parecido com o tingimento mais concentrado.

Como os coeficientes lineares da cinética de difusão intraparticular calculados foram diferentes de zero, esta não é a etapa determinante na velocidade de adsorção, e outros fenômenos devem atuar em paralelo, conforme Chowdhury e Saha (2010) e Crini et al. (2007). O tingimento industrial apresentou coeficiente cinético, para a primeira curva, superior aos outros tingimentos. Isso pode estar relacionado com as pressões de tingimento empregadas na indústria, que são aproximadamente 55% maiores (cerca de 155 kPa superior) em relação à escala piloto, mostrando que a pressão atua na cinética de tingimento.

Não foram encontrados trabalhos na literatura que estudam a cinética de tingimento de fibras acrílicas com corante básico para comparação.

Os tingimentos realizados apresentaram comportamento cinético conforme a cinética de difusão intraparticular, mostrando que a concentração de corante no banho de tingimento influencia a velocidade de adsorção do mesmo na fibra. Com o conhecimento dessa característica corante-fibra, pode-se estudar melhores processos de tingimento.

4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

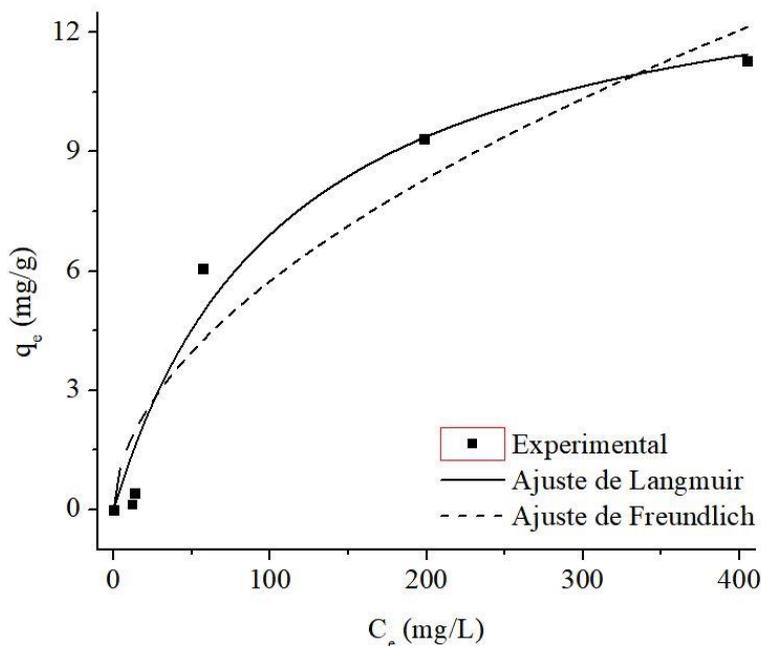
As isotermas de adsorção foram calculadas a partir das concentrações de equilíbrio do banho de tingimento e massa de corante adsorvida na fibra a contar da temperatura constante do processo de tingimento (104 °C) em escala piloto, apresentados na Tabela 6 e os dados foram dispostos no gráfico da Figura 28.

Tabela 6 – Concentrações iniciais e de equilíbrio de corante no banho de tingimento e quantidade de corante adsorvida na fibra no equilíbrio

	Tingimento				
	A	B	C	D	E
C_c	1,60%	2,00%	2,50%	2,94%	2,99%
C_0^* (mg/L)	28,82	62,25	769,81	1305,00	1728,08
C_e (mg/L)	11,77	13,40	56,92	198,61	405,19
q_e (mg/g)	0,14	0,42	6,07	9,33	11,29

C_0^* é a concentração de corante medida no banho de tingimento na temperatura de 104 °C.

Figura 28 - Isotermas de adsorção a partir do momento de temperatura constante do processo



A isoterma de Langmuir encontrada apresentou coeficiente de correlação linear de 0,9589. Essa isoterma, conforme Vigo (1994), apresenta o melhor ajuste para os dados experimentais de tingimento acrílico com corante básico. Ainda, segundo Salem (2010), a isoterma de Langmuir é característica de tingimentos iônicos, em que corantes e fibras têm polaridade opostas, ou seja, entre os sítios ácidos da fibra acrílica e a estrutura básica do corante catiônico. Os dados encontrados para as constantes de Langmuir e Freundlich são dispostos na Tabela 7.

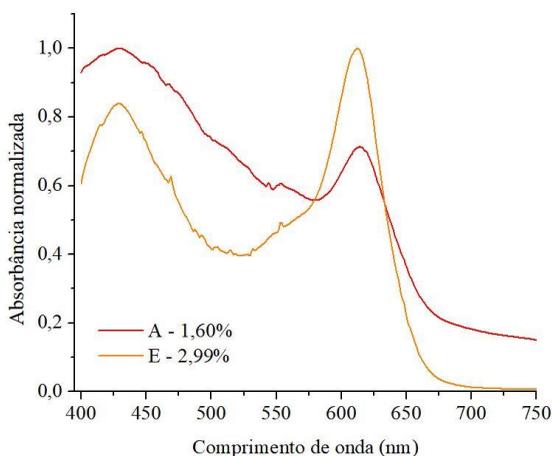
Tabela 7 - Constantes de isotermas para o corante básico preto em fio de acrílico na temperatura constante de processo

Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
q_{max}	K_L	r^2	K_F	n	r^2
(mg/g)	(L/mg)		(mg/g).(L/mg) ^{1/n}		
14,5733	0,0090	0,9589	0,4908	1,8716	0,8988

Conforme a Tabela 7, a isoterma de Langmuir representou melhor os dados experimentais em relação à Isoterma de Freundlich. Segundo o ajuste, a fibra estudada apresenta uma adsorção máxima de corante de aproximadamente 14,55 mg/g a partir do momento que se atinge a temperatura constante do processo. Não consta nesse valor, a quantidade de corante que é adsorvida na fibra antes de atingir esse patamar, ou seja a partir da temperatura de transição vítrea, 96 °C, até atingir a temperatura de 104 °C.

Ao avaliar as concentrações de equilíbrio C_e dos banhos de tingimento D e E, mostraram-se bastante diferentes ao levar em consideração a diferença de massa de corante entre essas amostras, de apenas 0,06%. Essa variação pode estar relacionada com a leitura da absorbância dessa mistura de corantes que compõem a cor preta, e explicada com as difusividades mássicas de cada um desses corantes, apresentadas posteriormente na Figura 31. O corante vermelho, seguido do violeta, são os que apresentam maior difusividade mássica na água em relação aos demais corantes e, portanto, em um tingimento mais concentrado, possivelmente, a maior mobilidade desses corantes, faria com que estes ocupassem a maior parte dos sítios ativos da fibra, limitando a disponibilidade para os outros corantes. Na Figura 29 é apresentada a varredura no espectro visível de amostras dos banhos de tingimento A e E, menos e mais concentrados, respectivamente, no final do processo, ou seja, antes da adição de agente redutor.

Figura 29 – Varredura espectrofotométrica dos banhos de tingimento A e E normalizadas



Para melhor comparação gráfica, as curvas de absorvência de cada amostra foram normalizadas, ou seja, divididas pela absorvência máxima da varredura, sendo que o pico máximo de absorção da amostra mais concentrada manteve-se em 612 nm, e na amostra menos concentrada, foi em 429 nm. O pico de absorção máxima do corante verde é em 612 nm, isso significa que, na amostra menos concentrada A, proporcionalmente, houve esgotamento maior de corante verde em relação à amostra mais concentrada E. Como as leituras de todas as amostras foram feitas somente em 612 nm, é possível que, nos tingimentos mais concentrados, os resultados não condizem com a real massa de corante adsorvido, pois, havendo um excesso de corante em relação aos sítios ativos da fibra, a adsorção de cada um dos corantes é desigual, e tende a tornar os fios tingidos em tom avermelhado, fato comprovado pela própria Fiobras Ltda e mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Avaliação das bobinas tingidas conforme padrão de cor industrial

Tingimento	C_c	Q_{total} (mg/g)	Avaliação
Industrial	-	27,90	Padrão
A	1,60%	15,90	Fora do padrão
B	2,00%	20,15	Fora do padrão
C	2,50%	24,59	Fora do padrão
D	2,94%	27,73	Conforme padrão
E	2,99%	26,45	Fora do padrão

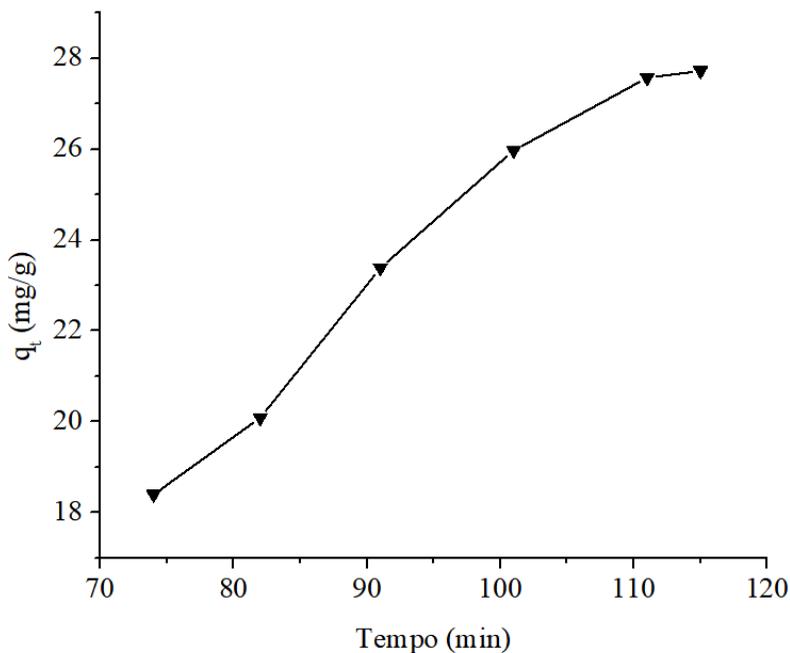
Apenas o tingimento D atingiu a cor do padrão da Fiobras Ltda, conforme avaliação da própria empresa e o cálculo da quantidade de corante adsorvido no tingimento industrial, que foram próximas, 27,90 mg/g no tingimento industrial e 27,73 mg/g no tingimento em escala piloto D. Os tingimentos A, B e C resultaram em cores acinzentadas, enquanto que o tingimento E apresentou desvios para o vermelho/violeta.

A quantidade de corante adsorvido nos tingimentos A, B e C são proporcionais a quantidade de corante inicial adicionado no banho de tingimento, indicando que praticamente todo o corante foi consumido nesses tingimentos e não houve saturação da fibra. De modo contrário, o tingimento mais concentrado E apresentou menor quantidade de corante adsorvido em relação ao tingimento D, evidenciando que a eficiência de tingimento diminuiu se existir uma quantidade maior de corante do que sítios ativos na fibra.

Os tingimentos em escala piloto adsorvem, do início do processo a 70 °C até atingir a temperatura de 104 °C, em média 17,51 ($\pm 1,96$) mg/g de corante. Ao relacionar com a quantidade adsorvida no processo total industrial, 27,90 mg/g, os tingimentos em escala piloto apresentam saturação da fibra de cerca de 63% ao atingirem a temperatura constante de 104 °C do processo, mostrando que essa primeira etapa do tingimento é rápida, e nos 40 minutos restantes de processo à 104 °C, deve-se atingir o restante dos 37% da saturação da fibra.

Na Figura 30 é apresentada a curva de adsorção do corante na fibra na temperatura constante de processo a 104 °C.

Figura 30 – Adsorção de corante na fibra ao longo do tempo para o tingimento D



A figura mostra que a velocidade de adsorção aumenta até o tempo de 90 minutos de processo e então começa a cair. O gráfico permite dizer que se a quantidade de corante que atinge a cor desejada for de 27 mg/g, o processo pode ser encerrado 5 minutos antes.

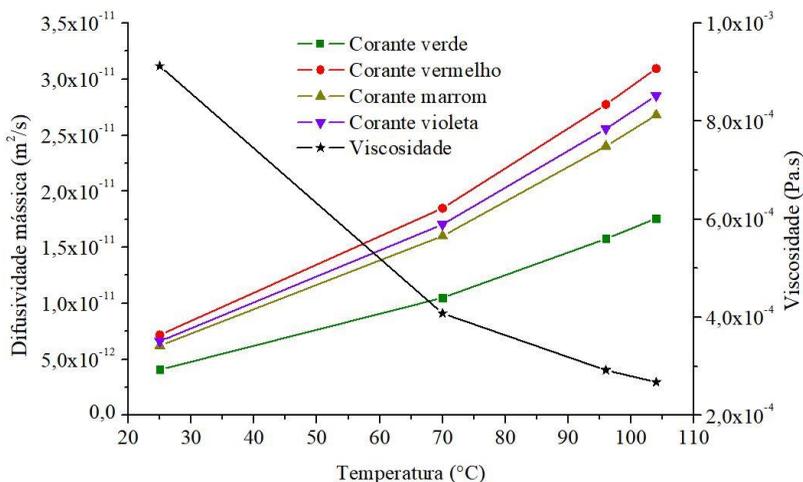
4.4 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS COMPUTACIONAIS

Para alimentar a simulação computacional, foram coletados e estimados parâmetros reais que eram características do tingimento. Entre essas propriedades, a viscosidade do banho de tingimento, difusividade mássica do corante na água, porosidade da bobina e coeficiente de permeabilidade da bobina.

4.4.1 Viscosidade e difusividade

A difusividade mássica dos corantes e viscosidade do banho de tingimento foram calculadas conforme as Equações 23 e 24 respectivamente, em diferentes temperaturas de processo, e são apresentadas na Figura 31.

Figura 31 – Viscosidade do banho de tingimento e difusividade mássica dos corantes



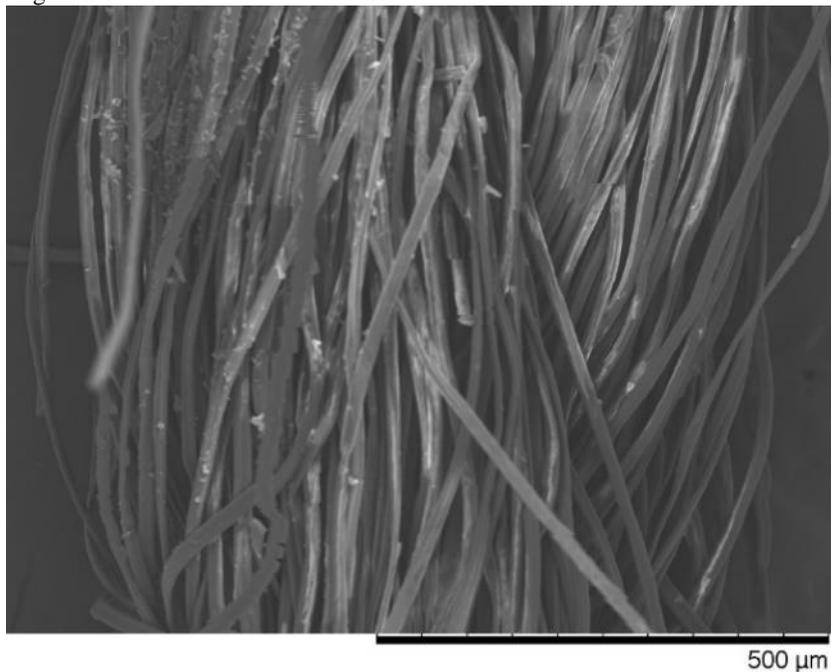
Os valores foram calculados em função das temperaturas características do processo de tingimento. Conforme discutido anteriormente, o corante vermelho tem difusividade mássica cerca de 1,8 vezes maior que o corante verde. Na curva de difusividade mássica, não consta uma curva para o corante azul, que também existe na mistura, por não se conhecer a estrutura molecular desse corante. Na simulação, uma estimativa da média da difusividade mássica dos corantes é utilizada e

foram levados em consideração somente os valores dessas propriedades na temperatura de 104 °C.

4.4.2 Diâmetro do fio

O diâmetro do fio na bobina foi medido através de microscopia eletrônica de varredura, Figura 32, com uma aproximação de 180 vezes, para o cálculo do raio do fio.

Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura do fio de acrílico antes do tingimento



4.4.3 Parâmetros relevantes

Outros parâmetros importantes utilizados na simulação são dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores relevantes empregados na simulação do processo de tingimento de fios de acrílico com corante básico

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Relação de banho	RB	1:8	kg/L
Raio externo da bobina	Re	0,105	m
Raio interno da bobina	Ri	0,03	m
Altura da bobina	H	0,13	m
Diâmetro do fio	D	$7,09 \cdot 10^{-4}$	m
Número de fio	N	2/32	Nm
Massa média de fio na bobina	W_{fio}	2	kg
Porosidade da fase sólida	ε_{σ}	0,9513	
Porosidade da fase fluida	ε_{β}	0,0487	
Difusividade mássica média do corante	$D_{e,j}$	$1,7585 \cdot 10^{-11}$	m ² /s
Volume do banho de tingimento	V_{banho}	16	L
Pressão de entrada na bobina	P_e	293,292	kPa
Pressão de saída da bobina	P_s	284,393	kPa
Viscosidade do banho de tingimento	μ	$3,1417 \cdot 10^{-4}$	Pa.s

4.5 RESULTADOS NUMÉRICOS

Os resultados numéricos estão divididos entre a avaliação do campo de velocidades, influência do coeficiente de permeabilidade, do campo de pressão e do perfil de concentração relacionando o tingimento em escala piloto. Primeiramente é realizado um estudo de malha e de passo de tempo para relacionar os erros sobre a geometria e o tempo de avanço da solução numérica.

4.5.1 Estudo da malha

O domínio de cálculo bidimensional da bobina foi dividido em subdomínios mapeados, ou seja, os subdomínios têm o mesmo formato do domínio, para aplicação da metodologia numérica e avaliação das propriedades de transporte.

Definindo o tingimento C (2,50% em massa de corante) como parâmetro avaliativo da simulação, devido suas características do tingimento industrial, e fixando as variáveis passo de tempo, coeficiente de permeabilidade, variação de pressão, avaliaram-se diferentes refinamentos de malha para encontrar o tamanho de malha que fornecia os resultados com menores erros sem ser demasiadamente refinada, o que tornaria o

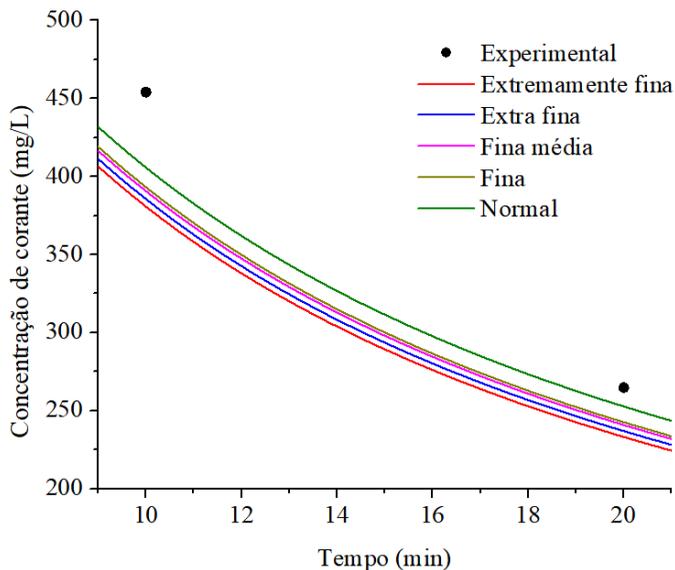
tempo computacional bastante elevado. Na Tabela 10 mostram-se as características das malhas estudadas, e o erro relativo à malha mais refinada.

Tabela 10 – Erro relativo das malhas

Qualidade da malha	Elementos no Domínio	Elementos nas fronteiras	Tempo de simulação (s)	Erro relativo
Extremamente fina	9898	398	322	-
Extra fina	3315	232	137	0,08%
Fina média	924	122	82	0,13%
Fina	660	106	79	0,15%
Normal	528	98	83	0,40%

Graficamente, é possível avaliar o decaimento de concentração de corante ao longo do tempo, conforme a Figura 33, apresentada numa escala aproximada, que mostra que o refino da malha influencia minimamente na concentração de corante no banho de tingimento, portanto, a escolha da malha extra fina foi adotada.

Figura 33 – Perfil de concentração aproximado de corante no banho de tingimento para diferentes tamanhos de malha para experimento C



4.5.2 Estudo do passo de tempo

O passo de tempo foi estudado para a malha extra fina e extremamente fina, afim de avaliar a influência desse parâmetro nos resultados. Fixaram-se a permeabilidade ($4 \times 10^{-12} \text{ m}^2$) e variação de pressão (8,9 kPa). Na Tabela 11 são mostrados os erros relativos de diferentes passos de tempo em relação à malha extra fina com passo de tempo de um minuto.

Tabela 11 – Erro relativo para diferentes passos de tempo e malha

Malha	Passo de tempo (s)	Tempo de simulação (s)	Erro relativo
Extra fina	1	1252	-
Extra fina	10	133	0,77%
Extra fina	60	35	0,39%
Extremamente fina	60	75	0,39%

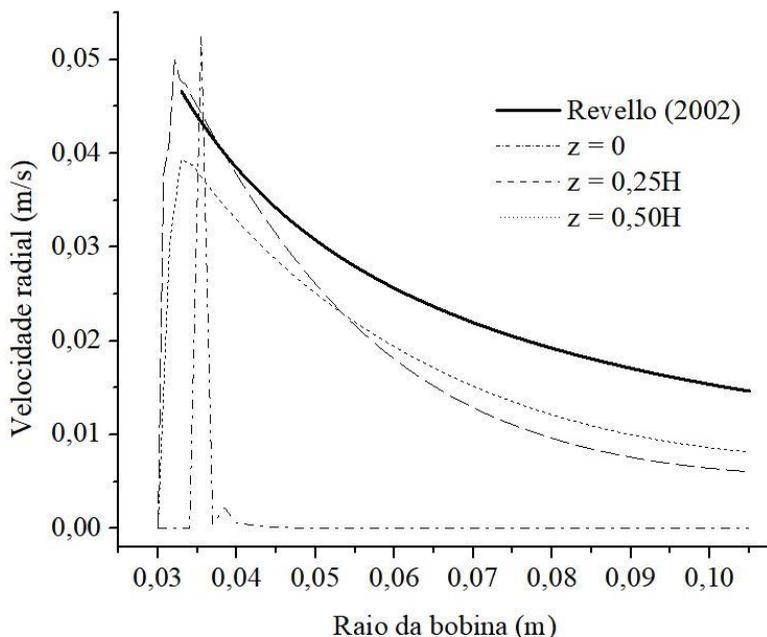
Por meio do erro relativo, optou-se pelo uso do passo de tempo de 60 segundos na malha extra fina para a resolução das equações.

4.5.3 Campo de velocidades

Industrialmente, as bobinas de tingimento são comumente dispostas umas sob as outras de modo que não há espaços entre as bobinas, forçando o fluxo do banho de tingimento ser unidirecional radial. Como o objeto de estudo é bidimensional, com saída de banho de tingimento também no sentido axial das bobinas, o campo de velocidades encontrado é diferente do visto por Revello (2002), que avaliou o campo de velocidades em função da vazão volumétrica do banho de tingimento. Para relacionar o campo de velocidades encontrado no estudo bidimensional, realizou-se uma comparação com o estudo de Revello (2002). Nesse estudo, o modelo bidimensional foi simplificado para unidirecional radial, e estimou-se um coeficiente de permeabilidade que resultasse num campo de velocidades com escala próxima do estudo citado. Em seguida, aplicou-se esse coeficiente de permeabilidade no estudo bidimensional, resultando num campo de velocidades com escala aproximadamente igual na direção radial, conforme a Figura 34, que apresenta o perfil de velocidade radial ao longo do raio da bobina para diferentes linhas de corte na altura da bobina, que são na interface inferior

($z = 0$), em um quarto da altura ($z = 0,25H$) e na metade da altura da bobina ($z = 0,50H$).

Figura 34 – Perfil de velocidade radial para o banho de tingimento ao longo do raio da bobina



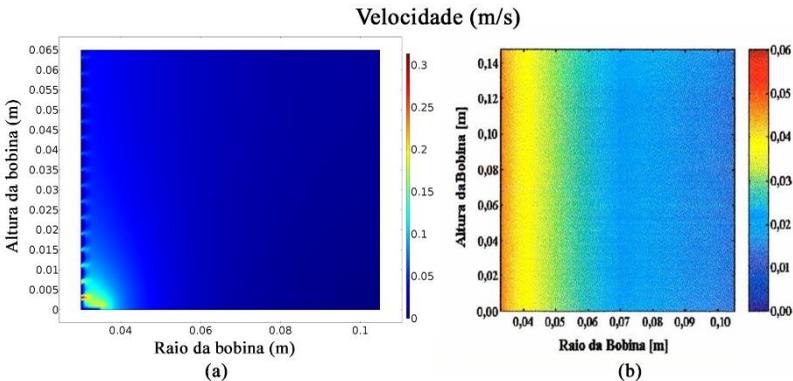
O perfil de velocidade se apresenta diferentemente para alturas da bobina estudadas, sendo que quanto mais próximo das faces axiais da bobina, menor é a velocidade radial, sendo praticamente nula nessas faces. Numa vista bidimensional, Figura 35 (a), nota-se que existe um gradiente de velocidades grande entre o raio interno e a face axial da bobina, o que provoca velocidades de até 0,3 m/s na região vermelha da figura. Na Figura 35, o comportamento do campo de velocidades simulado na bobina (a) é relacionado com o estudado por Revello (2002) (b). Ambos os campos de velocidades estão em condições operacionais semelhantes, com a diferença de ser bidimensional e unidirecional respectivamente.

O coeficiente de permeabilidade encontrado neste trabalho que forneceu um campo de velocidades na mesma ordem de grandeza que Revello (2002) foi de $5,256 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$. A amplitude da permeabilidade encontrada para fluxo unidirecional está na mesma escala dos coeficientes

de permeabilidade avaliados por Arbter et al. (2011) para fluxos radiais unidirecionais e cerca de 19 vezes maior do que o estudado por Scharf et al. (2002) em fluxo bidimensional.

No sistema bidimensional estudado, a vazão volumétrica de banho de tingimento através da direção axial é cerca de 2,8 vezes maior que na direção radial, justificando o estudo do processo de tingimento com fluxo bidimensional.

Figura 35 - Campo de velocidades para o banho de tingimento através do raio e altura da bobina para (a) Este trabalho e (b) Revello (2002)

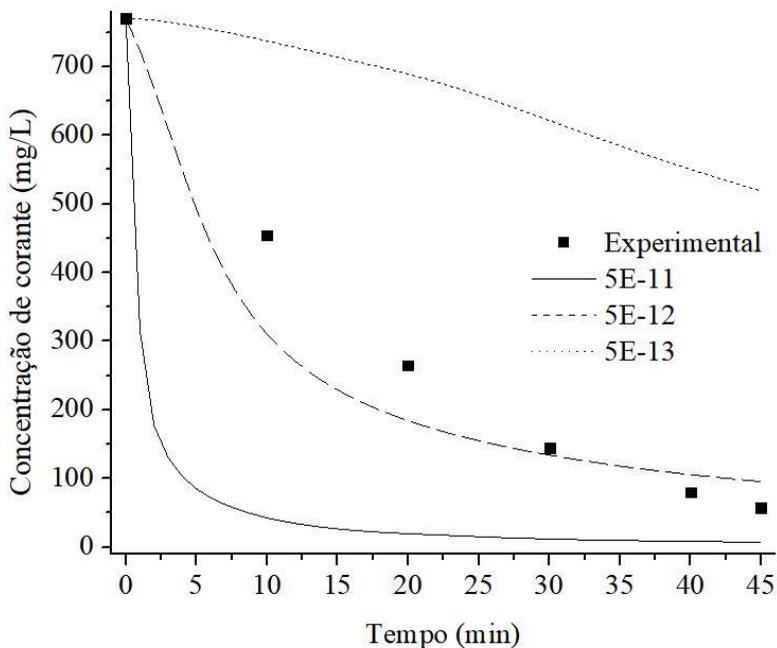


4.5.4 Influência da permeabilidade no tingimento

O fator de permeabilidade, que é uma medida da capacidade de um fluido passar através de um meio, foi avaliada partindo-se da escala de 10^{-11} m² para escoamento unidirecional radial, conforme Arbter (2011) e reduzindo-a para a escala de 10^{-12} m² conforme Scharf et al. (2002) para escoamento bidimensional.

A permeabilidade influencia diretamente na velocidade de escoamento de fluido através da bobina. Tomando como base o tingimento C, na Figura 36 mostra-se a resposta da adsorção de corante para diferentes escalas de permeabilidade.

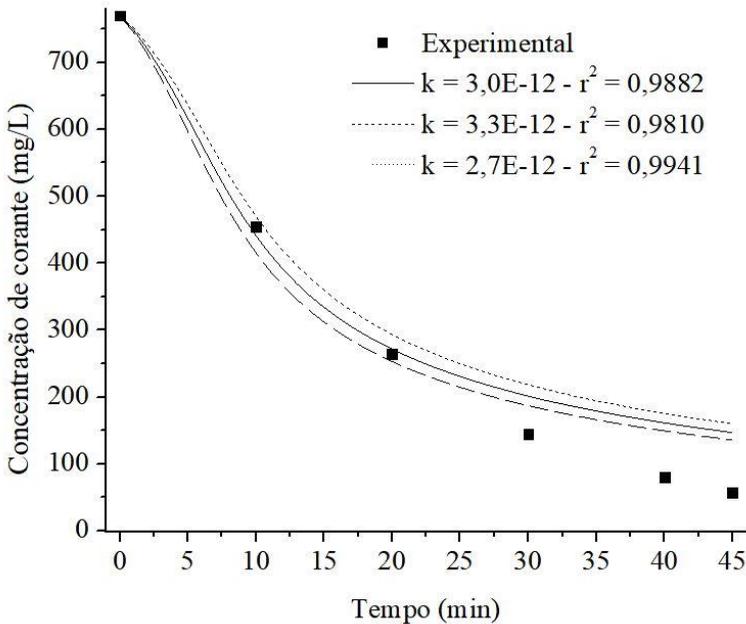
Figura 36 – Perfil de concentração de corante no banho de tingimento para diferentes escalas de permeabilidade



Como o modelo considera que não há resistência à transferência de massa externa, quanto maior a velocidade do banho de tingimento através da bobina, maior a quantidade de vezes que o corante passa através da bobina para um determinado tempo. Isso torna a adsorção de corante mais rápida, como evidenciado na figura, ou seja, quanto maior a permeabilidade da bobina, maior é a adsorção de corante.

A avaliação da permeabilidade mostrou que para um modelo de escoamento de banho de tingimento bidimensional através de bobina cilíndrica, a escala de 10^{-12} é a que se aproxima melhor dos resultados experimentais. Em seguida, utilizou-se essa ordem de grandeza nas simulações numéricas. A partir do experimento C, na Figura 37 apresenta-se o estudo do aumento e diminuição de 10% no coeficiente de permeabilidade no modelo matemático, junto do r^2 , que representa a relação de decaimento entre a curva experimental e a simulada. A simulação demonstra ainda que no final do processo, o modelo considerado já está próximo do estado estacionário, finalizando em uma concentração de 95,52 mg/L, em relação a experimental, de 56,92 mg/L.

Figura 37 – Perfil de concentração de corante no banho de tingimento para +/- 10% no coeficiente de permeabilidade do tingimento C

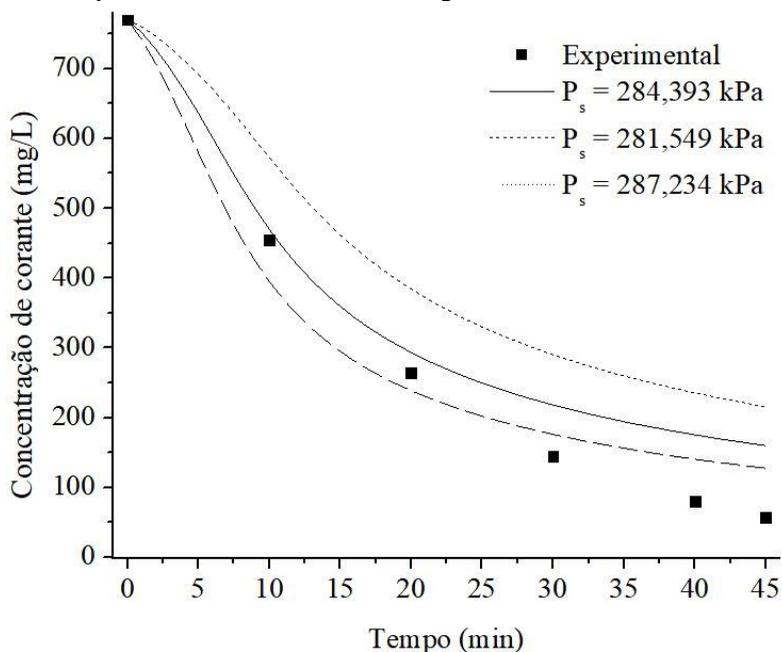


Conforme Denton (1964), a permeabilidade da água através de um empacotamento de fios em bobinas é inversamente proporcional à viscosidade da solução, portanto, as diferentes concentrações de corante no banho de tingimento podem variar a viscosidade da solução, e consequentemente a velocidade de circulação do banho de tingimento.

4.5.5 Influência do gradiente de pressão no tingimento

No equipamento em escala piloto, o manômetro indicou pressões de entrada de até 2,99 kgf/cm² (293,219 kPa) e de saída de 2,9 kgf/cm² (284,392 kPa). Uma diferença que está na ordem de erro do próprio manômetro, portanto, um estudo relacionando diferentes pressões de saída foi realizado. Na Figura 38 apresenta-se a diferença no tingimento quando se tem uma pressão na saída 1% maior ou menor.

Figura 38 – Perfil de concentração de corante no banho de tingimento para diferentes pressões de saída na bobina no tingimento C



Observa-se que a diferença de pressão resulta numa resposta do tingimento no final do processo de aproximadamente 35 e 20% para 1% (acima) e 1% (abaixo) na pressão, respectivamente. Quando o gradiente de pressão é maior, o campo de velocidades no interior da bobina é maior, o que faz com que o banho de tingimento passe através da bobina num número de vezes maior do que o fluxo com gradiente de pressão menor. No modelo considerado, forçar a circulação do fluxo de banho de tingimento através da bobina num número maior de vezes significa maior adsorção do corante pela fibra.

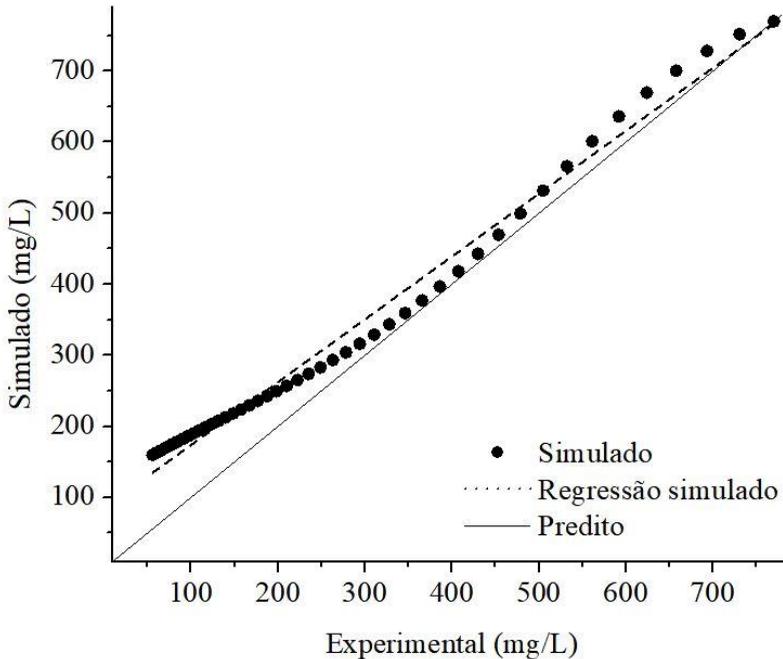
A influência da pressão no tingimento mostrou-se significativa, e, portanto, pode-se dizer que o processo tem forte dependência da pressão.

4.5.6 Avaliação numérica do tingimento em escala piloto

A modelagem e simulação permitiu a obtenção de um perfil de concentração de corante no banho de tingimento com o tempo e posição da bobina. Na Figura 39 apresenta-se o modelo que melhor representou

os dados experimentais do tingimento C, em que a constante de permeabilidade encontrada é de $2,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$.

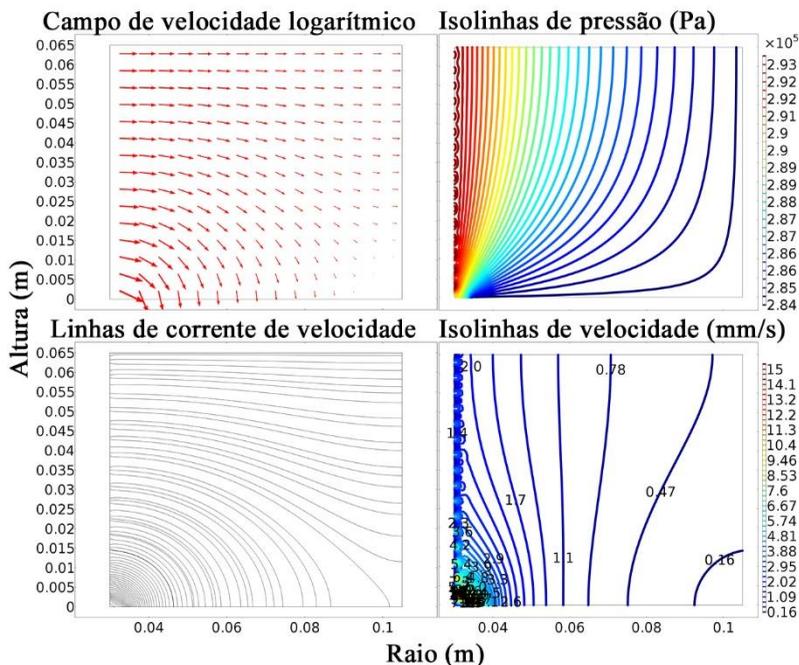
Figura 39 – Relação entre a concentração medida e a simulada do banho de tingimento C – 2,50% em massa de corante



Para os dados simulados, observou-se o decaimento da concentração de corante no banho de tingimento na mesma proporção da medida experimental, porém, se distanciando em baixas concentrações. A regressão linear da concentração simulada em relação ao predito foi de 0,9868. A partir do momento em que a constante de permeabilidade foi fixada, foram obtidos perfis de velocidade e pressão para o banho de tingimento através da bobina do experimento em escala piloto C (2,50% em massa de corante). Na Figura 40 são apresentados esses campos.

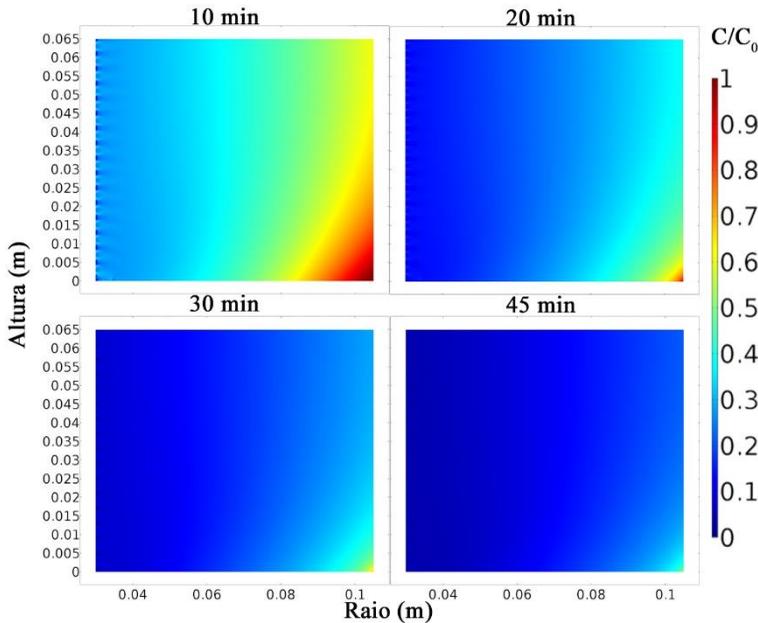
Por meio dos campos apresentados na figura, industrialmente se justifica o uso de bobinas poliméricas flexíveis, que sobre pressão do equipamento de tingimento, impedem que existam espaços entre o empacotamento de fios, forçando o banho de tingimento ser unidirecional radial.

Figura 40 – Campo de velocidade e pressão para a fase fluida no interior da bobina



Como o sistema considerado é bidimensional, existe um gradiente de pressão muito alto próximo do raio interno e extremidade inferior da bobina em comparação com o restante do domínio. Esse gradiente, força a passagem de banho de tingimento mais facilmente por esse caminho, como visto no gráfico de linhas de corrente. As velocidades obtidas para o banho de tingimento no interior da bobina são de ordem de grandeza diferentes, e por isso, o campo de velocidades foi retratado em escala logarítmica para melhor representação do módulo e direção do fluido. O gráfico de isolinhas de velocidade mostra que na região próxima ao raio externo e na extremidade inferior da bobina, se encontram as menores velocidades do sistema. Essa velocidade está diretamente relacionada com a adsorção do corante pelo fio, conforme se nota com o perfil de concentração de corante na fase fluida na bobina com o tempo, conforme apresentado na Figura 41.

Figura 41 – Perfil de concentração adimensional de corante na fase fluida dentro da bobina para diferentes tempos de processo no tingimento C

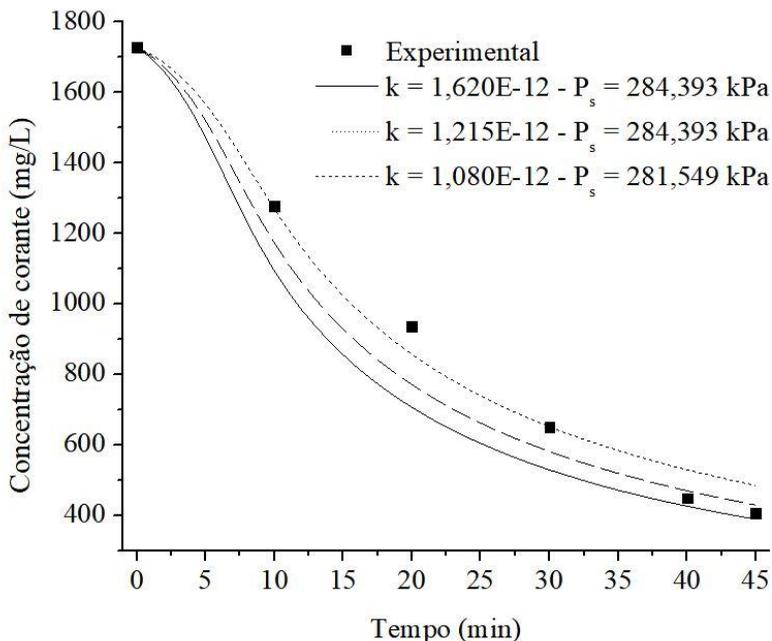


Nota-se que o perfil de concentração de corante na bobina varia, no início do tingimento, de 0,9 a 0,3 em concentração adimensional, na medida que é carregado pelo perfil de velocidades, a região com menor velocidade do banho de tingimento permanece com maior concentração de corante na fase fluida.

Uma avaliação da influência da inclusão do termo de dispersão hidrodinâmica no tingimento foi realizada, e houve uma diferença de 0,14% entre as curvas com e sem dispersão hidrodinâmica, conforme já apontado por Zhao, Wardman e Shamey (2006), Shamey, Zhao e Wardman (2005) e Shamey e Zhao (2014).

Um estudo adicional do modelo computacional foi realizado com o tingimento E (2,99% em massa de corante) para avaliação do modelo. Na Figura 42 apresenta-se a influência da permeabilidade e pressão nesse tingimento.

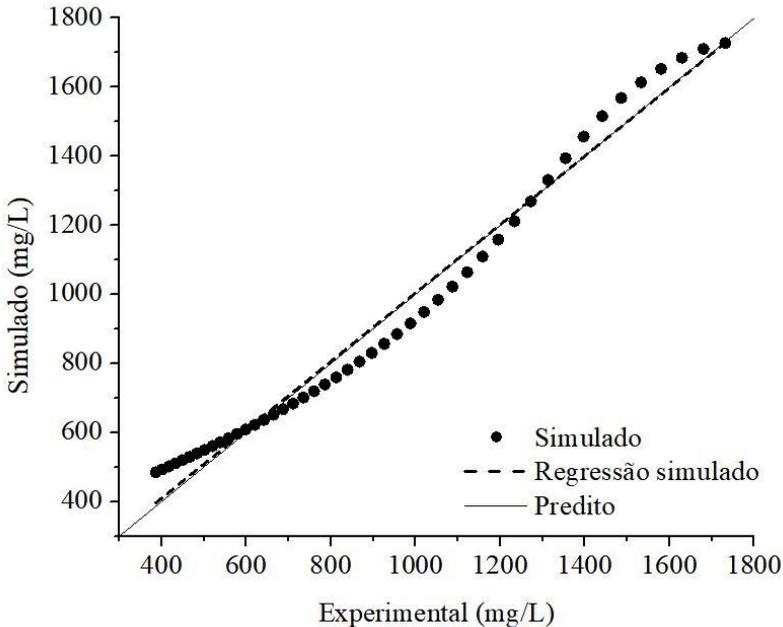
Figura 42 – Perfil de concentração de corante na fase líquida do tingimento em escala piloto E (2,99% em massa de corante) para diferentes valores de permeabilidade e de pressão de saída



Observa-se que a faixa de permeabilidade encontrada para esse tingimento caiu pela metade em relação ao estudado no tingimento C. De mesmo modo, deve-se considerar que o tingimento E apresenta maiores concentrações de corante no banho de tingimento, mais que o dobro no tempo inicial de simulação, e mais que 7 vezes no tempo final de processo. Essa massa de corante adicional no banho de tingimento pode ter influenciado o aumento da viscosidade da fase líquida que consequentemente diminuiu a permeabilidade da solução. Identifica-se ainda que, como na simulação do tingimento C, o aumento do coeficiente de permeabilidade aumenta a taxa de adsorção de corante. A redução da pressão de saída em 1%, que favorece a adsorção, foi mais importante que a redução de 11% do coeficiente de permeabilidade, que desfavorece a adsorção. Para a permeabilidade de $1,215 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, obteve-se o gráfico da Figura 43, que relaciona o decaimento da concentração de corante no banho de tingimento do resultado experimental com o simulado. A

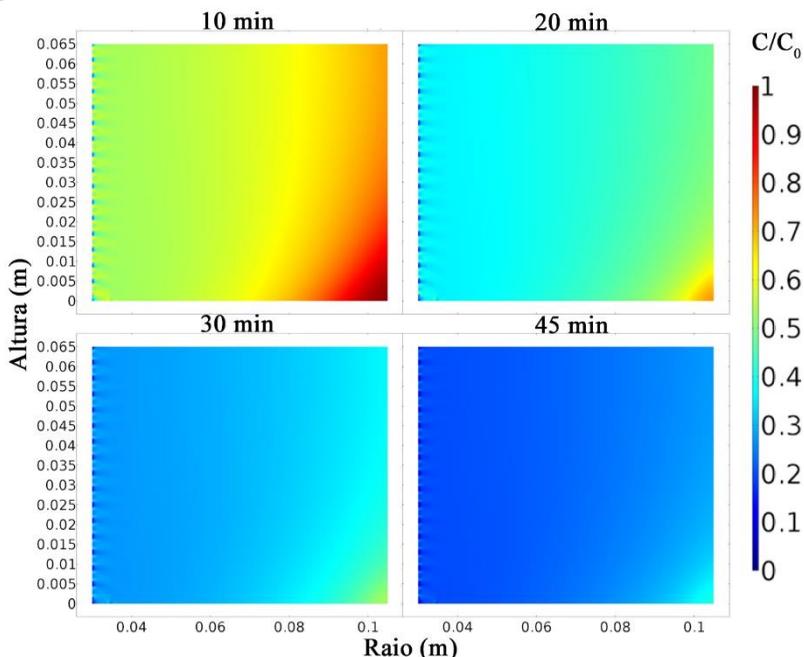
regressão dos pontos experimentais forneceu um coeficiente proximidade de 0,9798.

Figura 43 – Relação entre a concentração de corante no banho de tingimento experimental e simulada para o tingimento E



O perfil de concentração adimensional de corante no interior da bobina na fase fluida para o tingimento E é visto na Figura 44, mostrando que para o mesmo intervalo de tempo avaliado no tingimento C, o tingimento E apresenta menor fluxo de banho de tingimento por apresentar velocidade de escoamento inferior ao experimentado em C. Em comparação, no tempo de 45 minutos, o tingimento C apresenta grande parte do banho de tingimento em concentração adimensional abaixo de 0,10, enquanto o tingimento E, para o mesmo tempo se encontra na faixa de 0,20 a 0,26.

Figura 44 – Perfil de concentração de corante no banho de tingimento do experimento E ao longo do raio e altura da bobina para diferentes tempos de processo



Na Tabela 12 são mostrados os dados encontrados para os tingimentos C e E. Para o tingimento E, houve necessidade de reduzir o coeficiente de permeabilidade. Isso deve estar relacionado com a quantidade de corante no banho de tingimento estudado, que é de aproximadamente 770 e 1700 mg/L nos tingimentos C e E respectivamente. A diminuição da permeabilidade está relacionada com o possível aumento da viscosidade em função do banho estar mais concentrado.

Tabela 12 – Características das simulações realizadas

Propriedade	Unidade	Tingimento	
		C	E
Concentração inicial de corante	-	2,50%	2,99%
Queda de pressão	(kPa)	8,9	8,9
Permeabilidade	(m ²)	2,70E-12	1,22E-12
Vazão total através da bobina	(L/min)	2,71	1,22

5 CONCLUSÃO

O tingimento de fios de acrílico com corante catiônico foi realizado em escala piloto, e seguiu a mesma característica do tingimento industrial. A escala piloto permitiu avaliar aspectos do tingimento que não seriam possíveis em tingimentos em escala laboratorial e industrial, respectivamente, a influência da pressão e o uso de diferentes concentrações iniciais de corante no banho de tingimento.

Os tingimentos industrial e piloto foram avaliados por meio dos perfis de concentração. Houveram diferenças quanto ao esgotamento de corante no banho de tingimento em escala piloto. Essa desigualdade está relacionada com as pressões de operação mais elevadas industrialmente e a grande diferença de escala, que induzem locais diferentes na bobina onde a circulação do banho é deficiente.

Os modelos cinéticos do tingimento foram avaliados e representaram o processo em dois casos específicos. Em baixas concentrações de corante para cinética de pseudo-segunda ordem e para a cinética de difusão intraparticular, que evidenciaram a importância da concentração de corante na cinética de adsorção.

Foi identificado que aproximadamente 63% do corante é adsorvido na fibra antes de atingir a temperatura constante de tingimento, representando cerca de 17,51 ($\pm 1,96$) mg/g. A isoterma de equilíbrio de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais no momento do processo em que a temperatura é constante e forneceu uma saturação máxima da fibra com esse corante, que é de aproximadamente 1,46%.

O modelo matemático desenvolvido reproduziu os dados experimentais com fidelidade, e mostrou que o fluxo de banho de tingimento bidimensional através da bobina deve ser considerado sempre que houver espaço entre as extremidades inferiores e superiores das bobinas, visto que o fluxo de saída axial é cerca de 2,8 vezes maior que o radial.

O modelo matemático permitiu avaliar a influência da pressão e permeabilidade no escoamento, e diferenças de 1% na pressão alteram significativamente no escoamento de fluido através da bobina, e 10% de variação no coeficiente de permeabilidade não alteram notadamente o fluxo. A permeabilidade da bobina para fluxo somente radial é uma ordem de grandeza maior que para o fluxo bidimensional radial e axial.

O campo de velocidade e concentração encontrados com a simulação permitem afirmar que o uso de bobinas de tingimento que

admitam somente o fluxo de banho de tingimento na direção radial é recomendado para evitar manchas de tingimento.

Como sugestão para dar continuidade aos estudos desenvolvidos nesse trabalho, tem-se:

- Avaliar a influência da concentração de corante no banho de tingimento na viscosidade do banho;
- Coletar amostras do banho de tingimento industrial do circuito pressurizado do sistema;
- Realizar a simulação do tingimento em escala industrial;
- Estudar a influência da inclinação das curvas de aquecimento no tingimento;
- Relacionar os resultados dos tingimentos com medidas de cor nos fios tingidos por espectrofotometria.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, C. R. L. DE. **Adsorção do Corante Têxtil Amarelo Básico 28 sobre Carvão Ativado: Modificação, Isotermas, Cinética e Reúso**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2007.
- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3381–S3393, 2017.
- ARAÚJO, M. DE; CASTRO, E. M. DE M. **Manual de Engenharia Têxtil**. 2v. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- ARBTER, R. et al. Experimental determination of the permeability of textiles: A benchmark exercise. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 9, p. 1157–1168, 2011.
- ASFARAM, A. et al. Application of experimental design and derivative spectrophotometry methods in optimization and analysis of biosorption of binary mixtures of basic dyes from aqueous solutions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 139, n. September 2016, p. 219–227, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira: Cenários, Desafios, Perspectivas e Demandas**. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf>. Acesso em: 18 out. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Relatório de Atividades ABIT 2015**. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/informativos/relatorio_atividades/2015/relatorio2015.pdf>. Acesso em: 18 out. 2016.
- BANCHERO, M.; FERRI, A. Simulation of aqueous and supercritical fluid dyeing of a spool of yarn. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, n. 2, p. 157–166, 2005.
- BROADBENT, A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. West Yorkshire: Society of Dyers and Colourists, 2001.

BROWN, T. L. et al. **Química: A Ciência Central**. 13. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.

CEGARRA, J.; PUENTE, P.; FIADEIRO, J. M. Kinetics of Dyeing Acrylic Fibres with Cationic Dyes in the Presence of Polyethoxylated Amines. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 102, n. 9, p. 274–278, 1986.

CHAKRABORTY, J. N. **Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles**. 2. ed. New Delhi: Woodhead Publishing India PVT, 2014.

CHEN, X. **Modelling and predicting textile behaviour**. Oxford: Woodhead Publishing Limited, 2010.

CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 168–177, 2010.

CHRISTIE, R. **Environmental Aspects of Textile Dyeing**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2007.

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing: Volume 1: Principles, processes and types of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011a.

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing: Volume 2: Applications of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011b.

CRINI, G. et al. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 97–110, 2007.

DE SOUZA, D. P. **Aplicação do Método da Média no Volume para Simulação do Tingimento de Fios Empacotados com Corantes Reativos**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

DE SOUZA, S. M. A. G. U. et al. Modelling of the dyeing process of packed cotton threads using reactive dyes. **Transport in Porous Media**, v. 68, n. 3, p. 341–363, 10 jul. 2007.

DENTON, M. J. 21—The permeability of cross-wound cotton yarn packages.

Journal of the Textile Institute Transactions, v. 55, n. 4, p. T228–T242, 5 abr. 1964.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUION, T. H.; MCGREGOR, R. The Distribution of Dye and Inorganic Ions Between Solid Polymers and Solutions Part III: C. I. Basic Blue 22 and Acrilan 16 Fibers. **Textile Research Journal**, v. 44, n. 6, p. 439–445, 1974.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 701–708, maio 2008.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998.

KAMEL, M. M. et al. Ultrasonic assisted dyeing: Dyeing of acrylic fabrics C.I. Astrazon Basic Red 5BL 200%. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 1, p. 92–97, jan. 2010.

KARMAKAR, S. R. **Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles**. Amsterdam: Elsevier B.V., 1999.

KÜHL, L. A. **Remoção por Nanofiltração do Sódio Residual da Glicerina Bruta Obtida na Produção de Biodiesel**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

LABAY, C. et al. Plasma surface functionalization and dyeing kinetics of Pan-Pmma copolymers. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 269–275, out. 2013.

LANGE, C. R. **Estudo das Condições Operacionais do Processo de Tingimento de Fibra Mista Acrílico/Algodão em Bobina Cruzada**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

MAHAPATRA, N. N. **Textile dyes**. New Delhi: Woodhead Publishing India Pvt, 2016.

MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional: Fundamentos e Coordenadas Generalizadas**. Rio de Janeiro: LTC, 1995.

MANCUSI, E.; ULSON DE SOUZA, S. G.; ULSON DE SOUZA, A. A. Numerical Analysis of a Periodically Forced Dyeing Process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 18, p. 8568–8574, 15 set. 2010.

MARKET RESEARCH FUTURE. **Acrylic Fiber Market Research Report - Forecast to 2023**. Disponível em: <<https://www.marketresearchfuture.com/reports/acrylic-fiber-market-2125>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

MCINTYRE, J. E. **Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2005.

REVELLO, J. H. P. **Tingimento de Fios Têxteis em Bobinas: Uma Abordagem Numérica e Experimental**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SADEGHI-KIAKHANI, M.; TEHRANI-BAGHA, A. R. Cationic ester-containing gemini surfactants as retarders in acrylic dyeing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 479, p. 52–59, ago. 2015.

SADEGHI-KIAKHANI, M.; TEHRANI-BAGHA, A. R. Retarding action of poly(amidoamine) dendrimers and cationic gemini surfactants in acrylic dyeing. **Dyes and Pigments**, v. 125, p. 323–330, fev. 2016.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Edgard Blucher, 2010.

SCHARF, S. et al. Three-Dimensional Flow Calculation in a Textile Dyeing Process. **Textile Research Journal**, v. 72, n. 9, p. 783–788, 2 set. 2002.

SHAMEY, R.; ZHAO, X. **Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process**. Cambridge: Elsevier, 2014.

SHAMEY, R.; ZHAO, X.; WARDMAN, R. H. **Numerical Simulation of Dyebath and the Influence of Dispersion Factor on Dye Transport**.

Proceedings of the Winter Simulation Conference, 2005. **Anais...IEEE**, 2005Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/1574531/>>

SHANNON, B. et al. **Modeling of supercritical fluid flow through a yarn package**. Journal of Supercritical Fluids. **Anais...2000**

SHORE, J. **Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties - Colorants**. 2. ed. West Yorkshire: Society of Dyers and Colourists, 2002a. v. 1

SHORE, J. **Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties - Auxiliaries**. 2. ed. West Yorkshire: Society of Dyers and Colourists, 2002b. v. 2

SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE FIAÇÃO E TECELAGEM DO ESTADO DE SÃO PAULO. **IEMI Lança Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira**. Disponível em: <<http://sinditextilsp.org.br/noticias/iemi-lanca-relatorio-setorial-da-industria-textil-brasileira>>. Acesso em: 19 out. 2016.

TEXTILE EXCELLENCE. **Textile Excellence**. Disponível em: <<http://textileexcellence.com/news/details/1531>>. Acesso em: 10 jul. 2018.
TROTMAN, E. **Dyeing and chemical technology of textile fiber**. 4. ed. [s.l.] Griffin London, 1970.

VARGAS, A. M. M.; MARTINS, A. C.; ALMEIDA, V. C. Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 195–196, p. 173–179, 2012.

VIGO, T. L. **Textile Processing and Properties: Preparation, Dyeing, Finishing and Performance**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1994. v. 11

WANG, K.; WANG, C.; WANG, C. Acrylic yarns dyeing properties of cationic ultra-fine pigment modified by TDBAC. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 431, p. 114–119, ago. 2013.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE Journal**, v. 1, n. 2, p. 264–270, jun. 1955.

XIAO, H.; XIA, Y. Poly (acrylonitrile- co -vinyl acetate)/ Ag Composite

Microspheres : One-Pot Fabrication and Application as Catalyst. 2010.

ZEYDAN, M.; YAZICI, D. Improvement of process conditions in acrylic fiber dyeing using gray-based Taguchi-neural network approach. **Neural Computing and Applications**, v. 25, n. 1, p. 155–170, 18 jul. 2014.

ZHANG, Z. et al. Effects of solvent properties on cationic dyeing process of acrylic yarn. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 719–723, 1 abr. 2014.

ZHAO, X.; WARDMAN, R. H.; SHAMEY, R. Theoretical study of the influence of dispersion factor on dye transport during the dyeing process. **Coloration Technology**, v. 122, n. 2, p. 110–114, abr. 2006.