



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS REGIONAL DE BLUMENAU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL

LETÍCIA FANTINATI GUIMARÃES

**PROCESSOS DE TINGIMENTO TÊXTIL UTILIZANDO ÓLEO DE SOJA EM UM
SISTEMA MICELAR REVERSO**

BLUMENAU

2022

Letícia Fantinati Guimarães

**PROCESSOS DE TINGIMENTO TÊXTIL UTILIZANDO ÓLEO DE SOJA EM UM
SISTEMA MICELAR REVERSO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação da
Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Têxtil.
Orientador: Prof. Dr. Miguel Angelo Granato
Coorientador: Prof. Dr. Alexandre José Sousa Ferreira

Blumenau

2022

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

Guimarães, Leticia Fantinati
PROCESSOS DE TINGIMENTO TÊXTIL UTILIZANDO ÓLEO DE SOJA
EM UM SISTEMA MICELAR REVERSO / Leticia Fantinati Guimarães
; orientador, Miguel Angelo Granato, coorientador,
Alexandre José Sousa Ferreira, 2022.
135 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Têxtil, Blumenau, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. I. Granato, Miguel Angelo . II.
Ferreira , Alexandre José Sousa. III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Têxtil. IV. Título.

LETÍCIA FANTINATI GUIMARÃES

**PROCESSOS DE TINGIMENTO TÊXTIL UTILIZANDO ÓLEO DE SOJA EM UM
SISTEMA MICELAR REVERSO**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 29 de julho de 2022, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Catia Rosana Lange de Aguiar, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Marcia Gomes da Silva, Dra.
Universidade Estadual de Maringá

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Têxtil atribuído pelo Programa de Pós-Graduação.

Prof.^a Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dra.
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Miguel Angelo Granato, Dr.
Orientador

Blumenau, 2022.

Dedico esse trabalho para minha amada família, em especial, para aquele que vive em meu coração, pai.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela sabedoria concedida e a permissão de realizar esse sonho.

À minha mãe Cleusa e irmã Larissa por todo amor, incentivo, apoio e por nunca medirem esforços para me auxiliar.

Ao meu companheiro, Tiago Marçal, pela compreensão e paciência durante a realização desse ciclo.

Aos professores Miguel Granato e Alexandre Ferreira pela orientação, paciência, ensinamento, disposição e contribuição para o desenvolvimento da pesquisa.

Às professoras Catia Rosana Lange de Aguiar, Marcia Gomes da Silva e Andrea Cristiane Krause Bierhalz pela disposição, contribuição e esclarecimentos cedidos para conclusão da pesquisa.

Aos meus amigos Leila e Marcelo pela cumplicidade, experiência compartilhada e convivência diária que tornaram esse ciclo mais leve.

Às empresas Croda do Brasil, Werken Química, Colorquímica e Farbe por disponibilizarem os produtos químicos e substratos utilizados na pesquisa.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil e ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica pela estrutura concedida.

À Capes pelo incentivo financeiro.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Entregue o seu caminho ao Senhor, confie nele, e ele tudo fará.”

Salmos 37:5

RESUMO

Em virtude do elevado consumo hídrico e da complexidade dos produtos químicos empregados no tingimento têxtil, novas tecnologias de tingimento não-aquoso vêm sendo avaliadas a fim de reduzir os impactos ambientais pertinentes ao processo. A presente pesquisa relata o desenvolvimento de uma alternativa de tingimento não-aquoso realizada em substratos de poliamida e algodão. O sistema consiste na aplicação do solvente óleo de soja em uma emulsão micelar composta por surfactante, co-surfactante e corante. Esse processo possibilita eliminar a aplicação de eletrólitos em ambos os substratos avaliados, bem como o uso de água em tingimentos de poliamida, além de reduzir 95 % do consumo de água no tingimento de algodão. Foram determinadas as melhores condições de tingimento referentes às variáveis de relação de banho, proporção surfactante/co-surfactante e suas concentrações. A proporção do surfactante em relação ao co-surfactante influencia diretamente na exaustão do corante, evidenciando que quanto maior sua disponibilidade, melhor a interação da emulsão com o substrato e, conseqüentemente, maior a força colorística. O balanço hidrofílico-lipofílico dos surfactantes também impacta no desempenho colorístico do tingimento, constatando que características lipofílicas favorecem a interação na emulsão reversa. Além disso, a utilização de corantes com grupos reativos bifuncionais proporcionou alta intensidade colorística no substrato em relação a aplicação de corante monofuncional. Os resultados encontrados foram comparados com o tingimento convencional, sendo alcançados no âmbito global elevadas intensidades colorísticas. Também foi possível obter boas classificações quanto aos ensaios de solidez à fricção e lavagem doméstica/comercial, com resultados acima de 3,0, garantindo a fixação do corante ao substrato durante o tingimento e a eliminação do excesso de corante na etapa de lavagem. Através da cinética de adsorção dos corantes reativos, foi verificado que o modelo de pseudosegunda ordem representa o mecanismo desse tingimento, indicando que a taxa de adsorção é controlada pelo processo de quimissorção. Em contrapartida, dentre os corantes ácidos aplicados no tingimento de poliamida a classificação ocorreu em ambos modelos cinéticos. Os métodos de tingimentos também foram submetidos a análises termodinâmicas, na qual aplicou-se os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, sendo que os substratos avaliados apresentaram ajustes dos tingimentos em ambos modelos. As emulsões e substratos desenvolvidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão e varredura, respectivamente. Não foram identificadas alterações nas estruturas morfológicas dos tingimentos não-aquosos em ambos substratos, apresentando comportamentos semelhantes ao tingimento convencional. Em relação a caracterização das emulsões foi possível alcançar compatibilidade com a literatura. As micelas apresentaram formato esférico, com leve deformação e sem presença de coalescência. Desta forma, foi verificado que essa alternativa de tingimento apresenta características promissoras, visto que proporciona uma redução de água/produtos químicos e não afeta as propriedades do tingimento correlacionando com o método convencional.

Palavras-chave: Tingimento. Surfactante. Micelas reversas. Óleo de soja.

ABSTRACT

Due to the high water consumption and the complexity of the chemical products used in textile dyeing, new non-aqueous dyeing technologies have been evaluated in order to reduce the environmental impacts relevant to the process. The present research reports the development of a non-aqueous dyeing alternative carried out on polyamide and cotton substrates. The system consists of the application of the soybean oil solvent in a micellar emulsion composed of surfactant, co-surfactant and dye. This process makes it possible to eliminate the application of electrolytes in both evaluated substrates, as well as the use of water in polyamide dyeing, in addition to reducing 95% of water consumption in cotton dyeing. The best dyeing conditions for the bath ratio, surfactant/co-surfactant ratio and their concentrations were determined. The proportion of the surfactant in relation to the co-surfactant directly influences dye exhaustion, showing that the greater its availability, the better the interaction of the emulsion with the substrate and, consequently, the greater the color strength. The hydrophilic-lipophilic balance of the surfactants also affects color performance of the dyeing, confirming that lipophilic characteristics favor the interaction in the reverse emulsion. In addition, the use of dyes with bifunctional reactive groups provided high color intensity on the substrate in relation to the application of the monofunctional dye. The results found were compared with conventional dyeing, with high color intensities being achieved globally. Also, it was possible to obtain good classifications regarding the friction fastness tests and domestic/commercial washing, with scores above 3,0, which ensures the dye fixation to the substrate during dyeing and elimination of excess dye in the washing step. Through the adsorption kinetics of the reactive dyes, it was verified that the pseudo-second order model represents the mechanism of this dyeing, indicating that the adsorption rate is controlled by the chemisorption process. On the other hand, among the acid dyes applied in polyamide dyeing, the classification occurred in both kinetic models. The dyeing methods were also subjected to thermodynamic analysis, in which the Langmuir and Freundlich isothermal models were applied, being that the evaluated substrates showed dye adjustments in both models. The emulsions and substrates were characterized by transmission and scanning electron microscopy, respectively. No changes were identified in the morphological structures of the non-aqueous dyeings in both substrates, presenting similar behavior to the conventional dyeing. Regarding the characterization of the emulsions, it was possible to achieve compatibility with the literature. The micelles had a spherical shape, with slight deformation and no presence of coalescence. In this way, it was verified that this dyeing process presents a promising alternative, since it provides a reduction of water/chemical products and does not affect the dyeing properties, correlating with the conventional method.

Keywords: Dyeing. Surfactant. Reverse micelles. Soybean oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Parte da estrutura química da cadeia de celulose.	19
Figura 2 – Estrutura química do filamento de poliamida.	20
Figura 3 – Principais grupos cromóforos do corante reativo.....	21
Figura 4 – Reatividade dos corantes reativos.	22
Figura 5 – Representação da estrutura molecular de um surfactante.	24
Figura 6 – Estrutura química do surfactante aniônico dodecilbenzeno sulfonato de sódio.	25
Figura 7 – Estrutura química do surfactante catiônico sal quaternário de amônio.....	25
Figura 8 – Estrutura química do surfactante anfótero betaína.	26
Figura 9 – Estrutura química de um surfactante não-iônico derivado de álcool graxo etoxilado.	26
Figura 10 – Representação de uma emulsão óleo em água.	28
Figura 11 – Variação da tensão superficial sob a concentração de tensoativo na solução.	29
Figura 12 – Arranjo estrutural das moléculas do surfactante em uma micela reversa.	31
Figura 13 – Etapas do tingimento.	33
Figura 14 – Representação dos tipos de isotermas de adsorção de tingimento.	38
Figura 15 – Espectro de discriminação de cores.	45
Figura 16 – Diagrama dos espaços de cores CIELab.	46
Figura 17 – Fluxograma da metodologia de tingimento não-aquoso.	48
Figura 18 – Estruturas químicas dos surfactantes Tween 80 e Span 40 utilizados nos tingimentos.	49
Figura 19 – Estruturas químicas dos corantes ácidos.	50
Figura 20 – Estrutura química dos corantes reativos.....	51
Figura 21 – Esquema do tingimento de algodão com a formação da emulsão micelar reversa.	53
Figura 22 – Processo de tingimento de poliamida não-aquoso.	54
Figura 23 – Processo de tingimento de algodão.	56
Figura 24 – Comparação da intensidade colorística com a variação da relação de banho do tingimento de poliamida não-aquoso versus tingimento convencional.	61
Figura 25 – Proporções de surfactante Tween 80 para co-surfactante n-octanol.....	63
Figura 26 – Proporções de surfactante Span 40 para co-surfactante n-octanol.....	64
Figura 27 – K/S do corante AY127 a 1,0 % e 0,5 % s.p.m para ambos os surfactantes.	66
Figura 28 – Tingimentos de poliamida com surfactantes Tween 80 e Span 40.	67

Figura 29 – Tingimentos de algodão convencional e não-aquoso com span 40/n-octanol.	69
Figura 30 – K/S do corante AY127 a 1,0 % (A) e 0,5 % (B) s.p.m para ambos os surfactantes.	70
Figura 31 – Tingimentos de poliamida com span 40/etanol.....	71
Figura 32 – K/S para cada concentração do corante G186 e método de tingimento.....	73
Figura 33 – Tingimentos de algodão.	74
Figura 34 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante AY127.....	75
Figura 35 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante AB260.....	75
Figura 36 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante AR.	76
Figura 37 – Modelo pseudossegunda ordem para o corante AY127.....	77
Figura 38 – Modelo pseudossegunda ordem para o corante AB260.....	77
Figura 39 – Modelo pseudossegunda ordem para o corante AR.	77
Figura 40 – Cinética de tingimento convencional para o corante AY127.....	78
Figura 41 – Cinética de tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) para o corante AY127..	78
Figura 42 – Cinética de tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) para o corante AY127.....	79
Figura 43 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante G186.....	80
Figura 44 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante B19.	80
Figura 45 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante R195.....	80
Figura 46 – Modelo pseudossegunda ordem para o corante G186.	81
Figura 47 – Modelo pseudossegunda ordem para o corante B19.....	82
Figura 48 – Modelo pseudossegunda ordem para o corante R195.....	82
Figura 49 – Cinética do tingimento convencional de algodão para o corante G186.....	83
Figura 50 – Cinética do tingimento não-aquoso para o corante G186.	83
Figura 51 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com o corante AY127.	84
Figura 52 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) com o corante AY127.	85
Figura 53 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com o corante AY127.	85
Figura 54 – Isoterma do tingimento convencional de poliamida com o corante AY127.....	86
Figura 55 – Isoterma do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) com o corante AY127.	86
Figura 56 – Isoterma do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com o corante AY127.....	86
Figura 57 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com o corante AB260.	87
Figura 58 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) com corante AB260.....	87

Figura 59 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com o corante AB260.....	88
Figura 60 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com corante AR.	88
Figura 61 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) com corante AR.....	89
Figura 62 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com corante AR.	89
Figura 63 – Residual dos tingimentos de poliamida com corante AY127, AB260 e AR.	91
Figura 64 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com o corante G186.....	92
Figura 65 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com o corante G186.	92
Figura 66 – Isotermas do tingimento convencional e não-aquoso Span 40/etanol para o corante G186.	93
Figura 67 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com o corante B19.	93
Figura 68 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com corante B19.	94
Figura 69 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com o corante R195.	94
Figura 70 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com o corante R195.	95
Figura 71 – Residual dos tingimentos de algodão com corante G186, B19 e R95.	96
Figura 72 – Emulsão do corante AY127 em óleo de soja/Span 40/n-octanol nas ampliações de 0,2 µm e 0,1 µm.....	100
Figura 73 – Emulsão do corante B19 em óleo de soja/Span 40/n-octanol nas ampliações de 100 nm, 0,2 µm e 0,5 µm.	101
Figura 74 – Análises no MEV do corante AY127 em poliamida com ampliação de 500 x. .	103
Figura 75 – Análises no MEV do corante AY127 em poliamida com ampliação de 100 x. .	103
Figura 76 – Análises no MEV do corante G186 em algodão com ampliação de 500 x.....	105
Figura 77 – Análises no MEV do corante G186 em algodão com ampliação de 100 x.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições ideais de tingimento não aquoso estabelecida pelos autores.	43
Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas dos principais reagentes químicos utilizados.	50
Tabela 3 – Parâmetros para determinação da proporção surfactante/co-surfactante.....	54
Tabela 4 – Diferenças de cor do tingimento não-aquoso para cada surfactante e corante aplicado.....	65
Tabela 5 – Força colorística de cada corante e método desenvolvido.....	65
Tabela 6 – Diferenças de cor do tingimento não-aquoso de algodão para cada corante aplicado.	68
Tabela 7 – Força colorística para cada corante aplicado no tingimento não-aquoso de algodão.	68
Tabela 8 – Diferenças de cor do tingimento não-aquoso de poliamida para cada corante aplicado.....	69
Tabela 9 – Força colorística de cada corante e método desenvolvido.....	70
Tabela 10 – Diferenças de cor do tingimento não-aquoso de algodão para cada corante aplicado.	72
Tabela 11 – Força colorística de cada corante e método desenvolvido.....	72
Tabela 12 – Comparação dos modelos cinéticos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem em tingimentos de poliamida.	79
Tabela 13 – Comparação dos modelos cinéticos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem em tingimentos de algodão.....	82
Tabela 14 – Parâmetros isotérmicos de cada método e corante aplicado ao tingimento de poliamida.	90
Tabela 15 – Parâmetros isotérmicos de cada método e corante aplicados aos tingimentos de algodão.	95
Tabela 16 – Solidez à fricção para cada método e surfactante/co-surfactante empregado.	97
Tabela 17 – Solidez da cor à lavagem de cada corante ácido.....	98
Tabela 18 – Resultados dos ensaios de solidez da cor à fricção do tingimento de algodão.....	99
Tabela 19 – Solidez da cor à lavagem de cada corante reativo.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GSc	Alteração de cor
HLB	Balço hidrofílico-lipofílico
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
AY127	Corante ácido amarelo colornylon A3G 133 %
AB260	Corante ácido azul colornylon AR
AR	Corante ácido vermelho triacet G
λ máx	Comprimento de onda de absorção máxima
G186	Corante reativo amarelo tiagix ME4GL
B19	Corante reativo azul tiafix MER 100%
R195	Corante reativo vermelho tiafix MG4BL 150%
R ²	Coefficiente de correlação
CMC	Concentração micelar crítica
D5	Decametilciclopentasiloxano
Aerosol OT	Diocil sulfosuccinato de sódio ou docusato de sódio
(ΔL^* , Δa^* , Δb^*)	Diferenças absolutas
(ΔE)	Diferença de cor
($\Delta EL^*a^*b^*$)	Diferença total de cor
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Span 40	Monopalmitato de sorbitano
TX-100	Octilfenol Oxietileno
OE	Óxido de etileno
Tween 80	(PEG-20 Monooleato de Sorbitano)
PA	Poliamida
PEG	Polietilenoglicol
PT	Pronto para tingir
K/S	Rendimento de cor
SSR	Transferência de cor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	FIBRAS TÊXTEIS	18
2.1.1	Algodão	18
2.1.2	Poliamida	19
2.2	CORANTES	20
2.2.1	Corantes Reativos	21
2.2.2	Corantes Ácidos	22
2.3	PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS SURFACTANTES.....	23
2.3.1	Tensão superficial	23
2.3.2	Surfactantes	24
2.3.2.1	<i>Surfactantes aniônicos</i>	25
2.3.2.2	<i>Surfactantes catiônicos</i>	25
2.3.2.3	<i>Surfactantes anfóteros</i>	26
2.3.2.4	<i>Surfactantes não-iônicos</i>	26
2.3.2.5	<i>Balanco hidrofílico-lipofílico (HLB)</i>	28
2.3.3	Formação de micelas	28
2.3.3.1	<i>Micelas Reversas</i>	30
2.4	PROCESSO DE TINGIMENTO	32
2.4.1	Cinética de tingimento	33
2.4.1.1	<i>Modelo de pseudoprimeira ordem</i>	34
2.4.1.2	<i>Modelo de pseudossegunda ordem</i>	34
2.4.2	Fase termodinâmica	35

2.4.2.1	<i>Isoterma de Nernst</i>	36
2.4.2.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	36
2.4.2.3	<i>Isoterma de Langmuir</i>	37
2.5	TINGIMENTO DE ALGODÃO COM CORANTES REATIVOS.....	39
2.6	TINGIMENTO DE POLIAMIDA COM CORANTES ÁCIDOS	40
2.7	ESTADO DA ARTE DO TINGIMENTO DE ALGODÃO COM MICELAS REVERSAS.....	40
2.8	COLORIMETRIA.....	45
2.8.1	Sistema CIELAB	46
2.8.2	Modelo Kubelka-Munk	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1	SUBSTRATOS TÊXTEIS	48
3.2	REAGENTES QUÍMICOS.....	49
3.3	PRÉ-TRATAMENTO DA POLIAMIDA.....	52
3.4	PREPARAÇÃO DA EMULSÃO MICELAR REVERSA	52
3.5	DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO DE BANHO DO TINGIMENTO DE POLIAMIDA.....	53
3.6	DETERMINAÇÃO DA PROPORÇÃO DE SURFACTANTE PARA CO-SURFACTANTE	53
3.6.1	Tingimento de poliamida	53
3.6.2	Tingimento de algodão	55
3.7	VARIAÇÃO DO CO-SURFACTANTE.....	56
3.8	TINGIMENTO CONVENCIONAL	56
3.9	DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DOS CORANTES.....	57
3.10	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE TINGIMENTO.....	57
3.11	ISOTERMAS DE TINGIMENTO	58
3.12	DETERMINAÇÃO DA DIFERENÇA DE COR E FORÇA COLORÍSTICA	59
3.13	DETERMINAÇÃO DA SOLIDEZ À COR	59

3.14	CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO REVERSA	59
3.15	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1	DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO DE BANHO DO TINGIMENTO DE POLIAMIDA.....	61
4.2	DETERMINAÇÃO DA PROPORÇÃO DE SURFACTANTE PARA CO-SURFACTANTE	62
4.2.1	Tingimento de poliamida	62
4.2.2	Tingimento de algodão	67
4.3	VARIAÇÃO DO CO-SURFACTANTE.....	69
4.3.1	Tingimento de poliamida	69
4.3.2	Tingimento de algodão	71
4.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE TINGIMENTO SOBRE A FIBRA DE POLIAMIDA.....	75
4.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE TINGIMENTO SOBRE A FIBRA DE ALGODÃO 80	
4.6	ISOTERMAS DE TINGIMENTO SOBRE A FIBRA DE POLIAMIDA.....	84
4.7	ISOTERMAS DE TINGIMENTO SOBRE A FIBRA DE ALGODÃO	91
4.8	DETERMINAÇÃO DA SOLIDEZ DA COR.....	97
4.8.1	Tingimento de Poliamida.....	97
4.8.2	Tingimento de Algodão	98
4.8.3	Tingimento de Poliamida	100
4.8.4	Tingimento de Algodão	101
4.9	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS	102
4.9.1	Tingimento de Poliamida	102
4.9.2	Tingimento de Algodão	104
5	CONCLUSÃO	107
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
	REFERÊNCIAS	110

APÊNDICE A – INTENSIDADE COLORÍSTICA DOS TINGIMENTOS NÃO-AQUOSOS	115
APÊNDICE B – CINÉTICA DOS TINGIMENTOS REALIZADOS.....	121
APÊNDICE C – COMPRIMENTO DE ONDA DOS CORANTES UTILIZADOS	124
APÊNDICE D – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS CORANTES UTILIZADOS	126
APÊNDICE E – ISOTERMA DOS TINGIMENTOS REALIZADOS.....	128

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial para a vida no planeta e todos os setores interligados ao fornecimento de produtos e serviços são dela dependentes para prosseguir com suas atividades. Uma das áreas que mais consomem essa fonte hídrica é a agricultura, com um total de 70 %, as demais distribuições estão destinadas à produção de energia, indústria e consumo humano (JACOBI; GRANDISOLI, 2017).

Na indústria têxtil, o setor de beneficiamento é caracterizado por consumir elevados volumes hídricos e, conseqüentemente, gerar grandes quantidades de efluentes industriais. Além do mais, este processo fornece elevados consumos de energia e produtos químicos. Contudo, a quantidade e toxicidade das águas residuais estão associadas ao tipo de substrato, corante e equipamento empregados no processo (ZANONI; YANAMAKA, 2016); (YASEEN; SCHOLZ, 2019); (RAMOS *et al.*, 2021); (LUO *et al.*, 2022).

Normalmente o setor de beneficiamento têxtil demanda em torno de 30 a 150 litros de água para cada quilograma de substrato processado (GHALY *et al.*, 2014); (SAMANTA *et al.*, 2019). A gama de produtos químicos e corantes utilizados neste ramo é muito elevada. Os processos de tingimento, estamparia e acabamento são as áreas responsáveis pela geração do efluente têxtil, sendo que o setor do tingimento representa 33 % desse residual (AZANAW *et al.*, 2022).

De acordo com Drumond Chequer *et al.* (2013) os corantes hidrolisados provenientes do tingimento ocasionam elevada demanda biológica (DBO) e química de oxigênio (DQO), além da alteração do pH, cor e salinidade nos efluentes. A remoção do corante presente nos efluentes está entre as mais complexas atividades enfrentadas pelas estações de tratamento. A principal influência desta barreira encontra-se na estrutura dos corantes, pois são produzidos com características de resistência à biodegradação para aumentar a durabilidade na fibra. Desta forma, acabam permanecendo no ambiente por um longo período (HAO; KIM; CHIANG, 2000).

As técnicas de tratamentos de efluentes devem ser eficazes para garantir o ideal retorno aos recursos hídricos e não provocar impactos ambientais (DRUMOND CHEQUER *et al.*, 2013). Uma das maneiras de amenizar os desperdícios dirigidos às estações de efluentes é a otimização do processo de tingimento. Além de proporcionar redução de custos no tratamento de água, evita o uso excessivo de produtos químicos e diminui o consumo de energia (SCHLAEPI, 1998).

A utilização de tensoativos proporciona modificações no estado físico-químico das soluções, agregando maiores características de molhabilidade, dispersão de partículas e poder de limpeza pertinente à aplicação (NETO; MALTA; DOS SANTOS, 2009). Devido à estrutura anfifílica, os surfactantes possuem características hidrofílicas e lipofílicas em suas cadeias moleculares. Tais características estão interligadas ao balanço lipofílico hidrofílico (HLB, *Hydrophilic-lipophilic balance*) de cada surfactante e conforme a quantidade empregada em determinada solução formam-se aglomerados micelares (KARMAKAR, 1999).

Alguns grupos de pesquisadores vêm desenvolvendo estudos relacionados a tingimento não-aquoso em substratos de algodão. Normalmente, os autores conseguem atingir uma elevada taxa de absorção e fixação do corante no substrato, sem utilização de eletrólitos e com pequenas quantidades de água. Este processo, além de alcançar um maior rendimento de cor, reduz efetivamente a hidrólise do corante, produtos químicos, consumo de energia, tratamento de água e conseqüentemente, o volume do efluente têxtil (TANG; KAN, 2020).

Entretanto, a maioria dos tingimentos não-aquosos é composta por solventes orgânicos à base de hidrocarbonetos de cadeias lineares, como por exemplo, hexanos e heptanos. Esses solventes, além de serem prejudiciais à saúde humana, não são ecologicamente adequados, ocasionando grandes limitações para aplicações industriais (FU *et al.*, 2015).

A busca por alternativas utilizando solventes biodegradáveis pode proporcionar processos mais viáveis e ecologicamente aceitáveis. Assim, é proposta uma metodologia de tingimento para substratos de poliamida e algodão. O sistema consiste no encapsulamento do corante no interior das micelas reversas que, por sua vez, são formadas por surfactantes não-iônicos e co-surfactantes, nas quais será emulsionado em um solvente apolar. Na literatura não foram encontrados estudos relacionados a tingimentos não-aquosos com a fibra de poliamida, o que possibilita novas perspectivas para ampliação na pesquisa científica e um cenário promissor para o desenvolvimento da metodologia aplicada.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de um método alternativo de tingimento têxtil em substratos de poliamida e algodão, com aplicação de óleo de soja em um sistema micelar reverso composto por surfactante, co-surfactante e corante, a fim de otimizar a elevada relação de banho e eliminar a adição de eletrólitos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Selecionar surfactantes e co-surfactantes que promovam uma emulsão micelar reversa estável;
- Analisar a influência de diferentes proporções de surfactante para co-surfactante;
- Otimizar os volumes de banho dos tingimentos de poliamida e algodão e definir a melhor relação para os processos de tingimento;
- Avaliar o rendimento colorístico dos tingimentos de poliamida e algodão e compará-los ao método de tingimento convencional;
- Determinar qual dos surfactantes empregados é o mais adequado ao processo;
- Determinar as fases cinética e termodinâmica do tingimento de poliamida e algodão;
- Caracterizar as emulsões micelares dos tingimentos desenvolvidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Avaliar a alteração morfológica da superfície dos substratos de poliamida e algodão por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Realizar testes de solidez à fricção e à lavagem doméstica/comercial dos tingimentos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção será abordada uma revisão da literatura, bem como o estado da arte e as principais metodologias do processo de tingimento não-aquoso com aplicação de micelas reversas.

2.1 FIBRAS TÊXTEIS

Diversas são as definições atribuídas às fibras têxteis. Segundo Denton e Daniels (2002) são caracterizadas em matérias-primas com propriedades de flexibilidade, finura e elevada proporção de comprimento em relação ao seu diâmetro, podendo formar diversas estruturas têxteis. Além disso, são constituídas pelo processo de polimerização, no qual as moléculas de longas cadeias de polímeros se formam pela ligação química dos monômeros.

As fibras têxteis estão classificadas em dois grandes grupos: naturais e manufaturadas. As fibras naturais possuem matérias-primas provenientes da natureza, podendo ser de origem animal, vegetal ou mineral. As fibras manufaturadas são originadas de processos industriais, sendo subdivididas em regeneradas e sintéticas. O que as difere é que as fibras regeneradas são derivadas de matéria-prima natural, porém ambas requerem o uso de produtos químicos para sua produção (MURTHY, 2016).

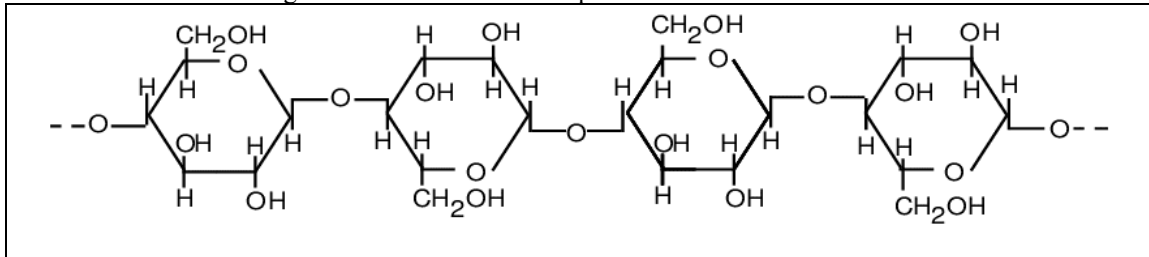
Dentre as diversas fibras têxteis existentes, serão utilizadas na presente pesquisa a fibra natural de algodão e a fibra sintética de poliamida. A seguir serão detalhadas, as especificações, obtenção e características dessas fibras.

2.1.1 Algodão

Fibra de origem vegetal com domínio na indústria brasileira de vestuário, representa 47,03 % do consumo industrial de fibras têxteis (ABIT, 2018). Considerando a fibra na forma madura, a sua morfologia é composta por quatro camadas principais dispostas em espiral (CLARK, 2011). Na parede externa da fibra encontra-se a cutícula, formada por uma fina camada de cera e pectina. A parede primária contém microfilmes de celulose, pectina, cera e proteína, sendo envolvida pela cutícula. A parede secundária representa a parte interna da fibra e subdivide-se entre várias camadas de celulose e o lúmen, que por sua vez, é constituído por proteínas, corantes e minerais (KARMAKAR, 1999).

Pode-se dizer que cerca de 95 % da fibra de algodão são formados por celulose, um composto orgânico de estrutura molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo parte de sua cadeia química mostrada na Figura 1 (BUNSELL, 2018).

Figura 1 – Parte da estrutura química da cadeia de celulose.



Fonte: Adaptado de Salem (2010).

A estrutura da fibra de algodão é parcialmente cristalina e parcialmente amorfa. Suas propriedades são intrínsecas ao meio de cultura, podendo sofrer variações. Contudo, são fibras relativamente hidrofílicas, resistentes a álcalis e agentes de branqueamento, porém facilmente degradadas por ácidos e oxidantes em altas concentrações (CLARK, 2011).

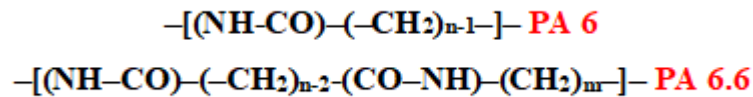
2.1.2 Poliamida

Considerado o mais nobre dos filamentos sintéticos e popularmente conhecida pela designação comercial Nylon®, a poliamida (PA) foi sintetizada pela Dupont em 1935 (BUNSELL, 2018). Dentre os grupos de filamentos têxteis que podem ser produzidos por ela, a PA-6 e PA-6.6 são as mais representativas no mercado. A notação por números expressa a quantidade de átomos de carbono presentes em cada monômero de sua formação (MURTHY, 2016).

A PA-6 é preparada por meio da polimerização hidrolítica de caprolactama, proveniente da matéria-prima fenol, que por sua vez, é obtida pela oxidação do benzeno. Entretanto, a PA-6.6 é originada de reações de policondensação, contendo monômeros de ácido adípico e hexametilenodiamina. O processo de obtenção de ambos os filamentos é realizado em alta temperatura, onde o polímero fundido é extrudado para adquirir formas. Após frios, são cortados e encaminhados à fiação por fusão, tornando-os filamentos contínuos. A partir disso, são submetidos a estiramento, proporcionando as propriedades têxteis desejadas (MURTHY, 2016).

A estrutura química dos filamentos de poliamida é composta por grupos amida (-CO-NH-), formando ligações cruzadas entre as cadeias metilênicas, conforme representado na Figura 2 (BUNSELL, 2018).

Figura 2 – Estrutura química do filamento de poliamida.



Fonte: Adaptado de Bunsell (2018).

Esses filamentos possuem secção transversal redonda, alta orientação molecular, são lisos, brilhantes e elásticos. Além disso, apresentam baixa capacidade de absorção de umidade, secagem rápida, boa solidez a úmido, resistência à abrasão, ao álcali e relativamente menos resistente ao ácido (KARMAKAR, 1999). As suas áreas de aplicação são bem amplas, podendo ser utilizados desde a fabricação de paraquedas até a confecção de roupas íntimas (MURTHY, 2016).

2.2 CORANTES

Desde os tempos remotos, corantes provenientes de matéria-prima natural, especialmente, vegetal e animal, são aplicados em substratos têxteis para modificar sua aparência. Entretanto, com a necessidade de ampliar a variedade de cores e tonalidade, bem como, aumentar o grau de pureza, fixação dos corantes e qualidade do tingimento, foram sintetizados novos compostos. Logo, com a criação dos corantes sintéticos foi possível suprir tais exigências, passando estes a ter um consumo predominante no mercado (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Por definição, os corantes são caracterizados em substâncias orgânicas ou inorgânicas, oriundos de fontes naturais ou sintéticas. Além disso, são formados por diferentes grupos funcionais, podendo ser classificados de acordo com sua estrutura química ou fixação à fibra. Em relação à fixação, podem ser encontrados por diversos grupos, como por exemplo, os de classe reativo, direto, disperso, ácido, sulfuroso entre outros (BALDWINSON; SHORE, 2002).

Para realizar os métodos de tingimento empregados na presente pesquisa, foram utilizados os substratos de algodão e poliamida. A seguir, serão apresentadas as classes dos corantes correspondentes à fixação dessas fibras, sendo, respectivamente, os corantes reativos e ácidos.

2.2.1 Corantes Reativos

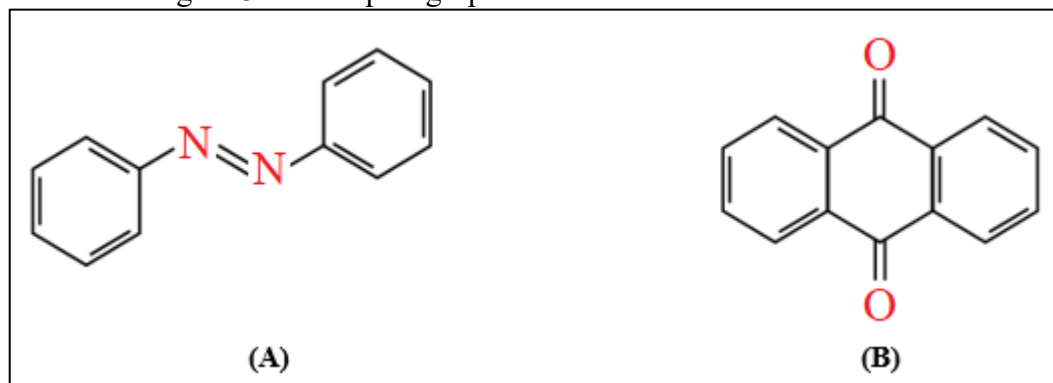
Anualmente, estima-se que 700 mil toneladas de corantes são produzidas no mundo. Dentre este consumo, os reativos representam a maior classe de produção, com 23,6 % (ZANONI; YANAMAKA, 2016). A comercialização do primeiro corante reativo foi no ano de 1956 e, desde então, tornou-se popularmente aplicado em tingimento de fibras celulósicas (CLARK, 2011).

São corantes aniônicos, solúveis em água, de fácil aplicação e com ampla diversidade de cores e tonalidades. Além disso, são econômicos, possuem brilho intenso, alta reprodutibilidade, moderada solidez à fricção e boa solidez à luz, lavagem, perspiração e transpiração. Contudo, são produzidos com baixa substantividade, a fim de auxiliar na remoção do corante hidrolisado na lavagem, pois apenas 70 % do corante consegue-se fixar à fibra durante o tingimento (BURKINSHAW, 2016).

Esta classe de corantes também pode ser utilizada em tingimentos de fibras de lã, seda, poliamida e viscose. A estrutura química dos corantes é formada por quatro grupos funcionais, sendo eles (MAHAPATRA, 2016):

- Cromóforo: responsável pela cor, afinidade e difusão do corante. São geralmente representados por grupos azo (A) e antraquinona (B), disponibilizados na Figura 3.

Figura 3 – Principais grupos cromóforos do corante reativo.



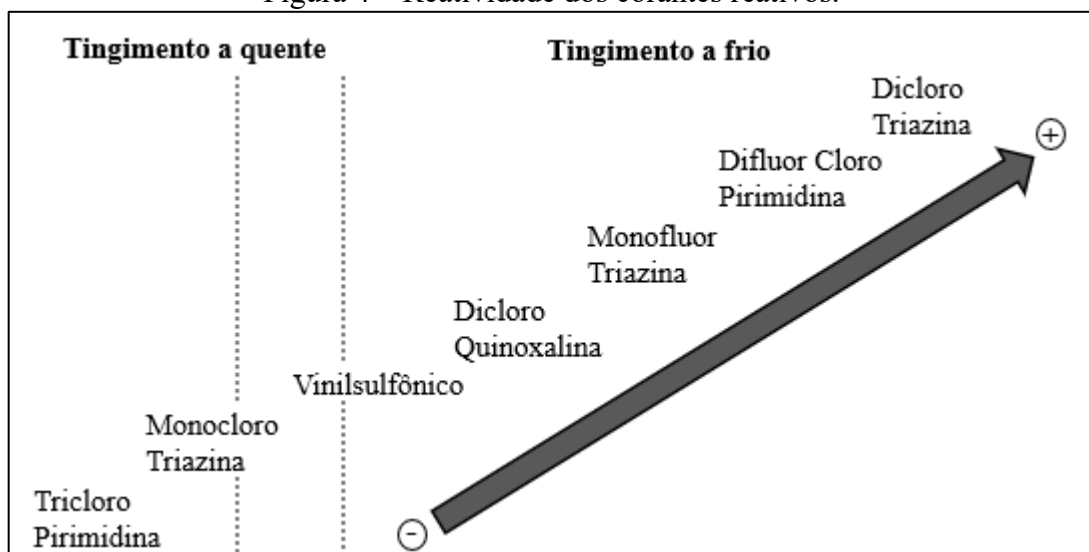
Fonte: Adaptado de Mahapatra (2016).

- Solubilizantes: são formados por grupos sulfônicos que conferem a solubilidade do corante em água.
- Reativo: responsável pela reação química do corante com o grupo funcional da fibra, ocorrendo por meio de ligação covalente.

- Ponte de ligação: realiza a união entre os grupos reativo e cromóforo, normalmente compostos de NH_2 , O , NHCO , OCH_3 e SO .
- Adicionalmente, um corante pode conter um grupo auxocromo, que é um grupo funcional de átomos com um ou mais pares de elétrons livres que, quando ligados a um cromóforo, alteram o comprimento de onda e a intensidade de absorção. Os auxocromos em si não conseguem produzir a cor; mas quando estão presentes com os cromóforos em um composto orgânico, intensificam a cor do cromogênio. Exemplos incluem o grupo hidroxila ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NH}_2$), aldeído ($-\text{CHO}$) e metil mercaptano ($-\text{CH}_3$).

A reatividade do corante é influenciada pelo grupo reativo, representando a taxa da reação em função da temperatura e concentração do álcali. Os corantes que apresentam maior reatividade, também conhecidos como corantes à frio, são tintos entre temperaturas de $30\text{ }^\circ\text{C}$ e $80\text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, os corantes a quente, que possuem menor reatividade, são tintos em temperaturas acima de $80\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, os principais grupos desta classe de corantes, bem como seus níveis de reatividade estão representados na Figura 4 (SALEM, 2010).

Figura 4 – Reatividade dos corantes reativos.



Fonte: Adaptado de Salem (2010).

2.2.2 Corantes Ácidos

São corantes aniônicos, solúveis em água e caracterizados como sais de sódio formados por ácidos sulfônicos. Os principais cromóforos encontrados em sua estrutura química são de grupos azo, antraquinona e trifenilmetano, na qual tornam-se solúveis em água

e unem-se à fibra pelo sítio catiônico. O grupo azo é o mais popular, representando 65 % do consumo no mercado (CLARK, 2011).

Esta classe de corante normalmente é aplicada em tingimentos de fibras de lã, seda, poliamida, acrílico e misturas destas. Entretanto, devido ao limite de saturação do corante, recomenda-se utilizar em tingimento de poliamida corantes monossulfonados (SALEM, 2010).

As propriedades dos corantes são estabelecidas conforme suas classificações, representadas por quatro grupos distintos:

- Nivelamento: requerem um banho de corante altamente ácido, com pH de tingimento entre 2,0-3,0. Apresentam boa resistência à luz, mas baixa resistência a úmido.
- Rápidos: possuem alto brilho e o pH do banho desejável é de 4,0 a 4,5. Esta classe de corante produz excelentes propriedades de resistência a úmido e à luz e são adequados para tingimentos de tons médios à escuros.
- Pisão: não possuem brilho, mas apresentam boa solidez à luz e a úmido. O pH do banho do tingimento é em torno de 5,0 a 5,5.
- Super pisão: apresentam boa afinidade, são mais hidrofóbicos devido às longas cadeias alquílicas na molécula do corante, proporcionando boa lavagem e solidez à luz. O pH do banho de tingimento é entre 5,5 e 6,0.

Os corantes ácidos produzem uma ampla gama de tons brilhantes, são de fácil aplicação, econômicos, mas possuem baixa resistência ao suor (MAHAPATRA, 2016).

2.3 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS SURFACTANTES

2.3.1 Tensão superficial

Para controlar as propriedades e aplicações do surfactante em um sistema é fundamental conhecer o comportamento e as variáveis da tensão superficial de uma solução líquida (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

De acordo com Daltin (2011), as moléculas de água são atraídas por moléculas ao seu redor. Dessa forma, como há presença de moléculas por todos os lados, a soma vetorial das forças de atração resulta em uma força nula. Entretanto, como não existem moléculas de água acima da superfície, ocorre uma força de atração perpendicular a ela, fazendo com que essas moléculas de água sejam puxadas para dentro do líquido.

A redução do número de moléculas na superfície ocorre naturalmente, diminuindo as forças superficiais e tornando o sistema mais estável. A tensão superficial é conhecida como a

força que será vencida para aumentar a superfície líquida. Compostos polares que possuem forças intermoleculares mais altas, normalmente são caracterizados em possuir maior tensão superficial (DALTIM, 2011).

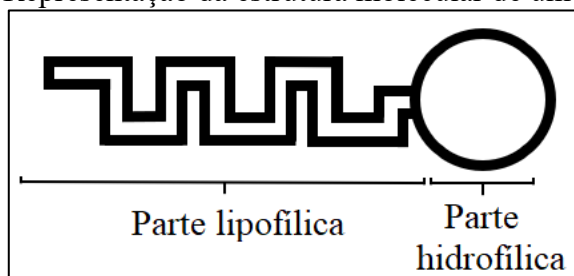
2.3.2 Surfactantes

A gama de produtos desenvolvidos na indústria química é bastante diversificada. Para Rosen e Kunjappu (2012), os surfactantes são considerados a linha mais versátil da área, devido às suas amplas propriedades e aplicações. Além disso, são consumidos milhões de toneladas por ano mundialmente.

Quando submetidos a meios aquosos, os substratos têxteis apresentam altas tensões superficiais e isso proporciona características de impermeabilidade ao artigo. Por esta razão, é conveniente a aplicação de substâncias como surfactantes, que têm a finalidade de reduzir a tensão superficial do solvente e provocar uma rápida ação permeável à superfície têxtil. Um bom surfactante pode ser representado com uma concentração inferior a 0,1 % e reduzir cerca de 42 % da tensão superficial da água (KARMAKAR, 1999).

A estrutura dos surfactantes é constituída por dois componentes químicos, de arranjos moleculares lipofílicos e hidrofílicos. A cadeia lipofílica é normalmente caracterizada por hidrocarbonetos longos e é solúvel em óleo, sendo que os mais empregados possuem em torno de oito a dezoito átomos de carbono, podendo ser aromáticos e ter substituintes como alquilas, toluenos, xilenos e fenóis (BALDWINSON; SHORE, 2002). Entretanto, segundo Salem (2010), a parte hidrofílica é composta por moléculas de grupos funcionais iônicos solúveis em água. A Figura 5 representa a disposição de ambas partes moleculares de um surfactante.

Figura 5 – Representação da estrutura molecular de um surfactante.



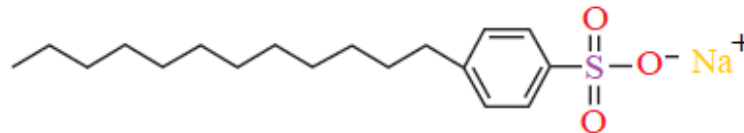
Fonte: Adaptado de Daltin (2011).

Esse composto pode ser classificado em quatro grupos distintos, sendo denominados de aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros (KARMAKAR, 1999). Em seguida, será descrita uma breve fundamentação desses grupos existentes.

2.3.2.1 *Surfactantes aniônicos*

Nesse tipo de estrutura, as moléculas hidrofílicas possuem cargas iônicas negativas (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Compõem-se nessa classe os grupos carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos. De acordo com Myers (2006), a variedade de surfactantes aniônicos disponíveis no mercado é grande, podendo formar diversos tipos de grupos lipofílicos com adição da cadeia aniônica. Além disso, esses surfactantes correspondem à maior classe de utilização no mercado. A Figura 6 representa um exemplo de estrutura química desta classe de surfactantes.

Figura 6 – Estrutura química do surfactante aniônico dodecilbenzeno sulfonato de sódio.

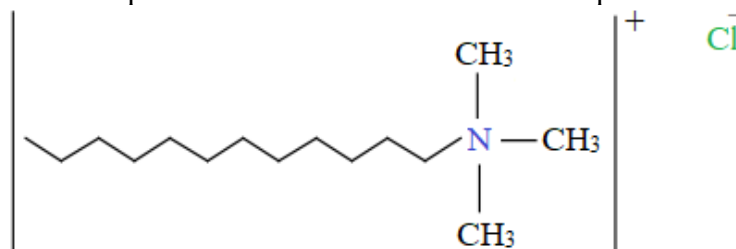


Fonte: Autora (2020).

2.3.2.2 *Surfactantes catiônicos*

A superfície ativa da molécula é constituída por cargas iônicas positivas (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Segundo Karmakar (1999), essa classe possui aplicabilidades como agentes de amaciamento, igualização, retardantes em tingimento e emulsionantes. Para Myers (2006), eles representam a menor parte de produção mundial comparado aos demais tipos, porém, à medida que novas aplicações forem sendo utilizadas, essa vertente pode ser modificada. A Figura 7 mostra um exemplo de surfactante catiônico, um sal quaternário de amônio.

Figura 7 – Estrutura química do surfactante catiônico sal quaternário de amônio.

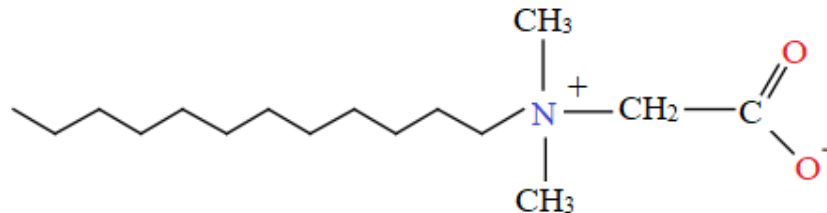


Fonte: Autora (2020).

2.3.2.3 *Surfactantes anfóteros*

São caracterizados por possuírem tanto cargas positiva e negativa na cadeia hidrofílica. Segundo Myers (2006), entre os mais variados tipos de derivados que podem ser encontrados nessa classe, estão por exemplo, as betaínas, aminoácidos e fosfatídeos. Apesar de possuírem também uma baixa proporção de produção entre os surfactantes existentes, essa posição pode ser aumentada devido à contribuição das suas propriedades para as formulações. A Figura 8 representa um exemplo de surfactante anfótero, sendo esse a betaína.

Figura 8 – Estrutura química do surfactante anfótero betaína.

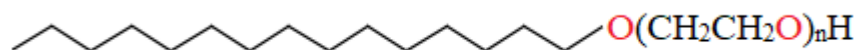


Fonte: Autora (2020)

2.3.2.4 *Surfactantes não-iônicos*

São derivados de álcoois graxos, alquilfenóis, ácidos graxos, aminas e amidas graxas. (BALDWINSON; SHORE, 2002). De acordo com Daltin (2011), essa classe de tensoativos não possui carga iônica verdadeira, mas há uma concentração de carga relacionada com a ligação polar do composto. Geralmente, a parte hidrofílica é formada por condensação de óxido de etileno (OE) ou óxido de propileno, podendo reagir com um ácido graxo, álcool ou alquilfenol, por exemplo, e resultar num composto de polioxietilado de éter, éster ou amida. As cadeias lipofílicas são originadas de gorduras e óleos naturais, baseadas em alcanos de cadeias longas lineares, saturadas ou insaturadas (BALDWINSON; SHORE, 2002). A Figura 9 indica um exemplo de estrutura química dos surfactantes não-iônicos.

Figura 9 – Estrutura química de um surfactante não-iônico derivado de álcool graxo etoxilado.



Fonte: Autora (2020).

Como os surfactantes possuem duas características diferentes em sua estrutura, a estabilidade das moléculas em microemulsões de água ou óleo é parcial (DALTIM, 2011).

Entretanto, as propriedades físico-químicas não são influenciadas com a presença de eletrólitos e a maioria dos compostos é estável e eficaz numa ampla gama de pH (BALDWINSON; SHORE, 2002).

As combinações que podem sintetizar os mais diversificados tipos de surfactantes são diversas. Cada molécula de OE contribui para a formação de regiões polares na reação. Cerca de 4 a 5 moléculas são suficientes para formar substâncias e garantir que as concentrações de cargas negativas obtenham um tensoativo. Pode-se dizer que quanto maior a presença de OE na cadeia, maior será a polaridade da molécula e conseqüentemente, maior a solubilidade do composto em água (DALVIN, 2011).

Os surfactantes não-iônicos apresentam como vantagem a excelente compatibilidade com os demais tipos de surfactantes. Além disso, compõem-se como a segunda classe mais consumida no mercado, apresentando boas características de emulsificação e solubilidade em óleos (KARMAKAR, 1999). Contudo, esse grupo possui propriedades de solubilidade inversa em função da temperatura, diminuindo com o aumento desta. Desta forma, a solução pode atingir o ponto de névoa, no qual ocorre a precipitação do surfactante e turvação na solução (BALDWINSON; SHORE, 2002).

Em 2017 os autores Pei *et al.* investigaram a formação de emulsões reversas na presença de água sob a ação de diversos surfactantes não-iônicos e co-surfactantes ao solvente decametilciclopentasiloxano (D5). Conforme as análises, a seleção do surfactante e a aplicação do co-surfactante são fatores intrínsecos para a formação da emulsão reversa. Desta maneira, foi possível emulsionar grandes quantidades de água com surfactantes que possuíam de 3 a 5 moles de OE em sua estrutura molecular e co-surfactantes com cadeias entre 4 a 9 átomos de carbono. Os autores também avaliaram o comportamento da emulsão na solução aquosa em relação ao pH e força iônica, na qual constataram que o pH bastante alcalino ($> 9,0$) e o aumento da força iônica ocasionam a diminuição da quantidade de água emulsionada.

De acordo com Rosen e Kunjappu (2012), a biodegradabilidade e toxicidade destes surfactantes estão interligadas às estruturas moleculares dos hidrocarbonetos, podendo variar conforme a linearidade, tamanho da molécula e presença de OE. Entretanto, os fabricantes estão cada vez mais em busca de tecnologias que fornecem produtos biodegradáveis e renováveis para não agredir o meio ambiente.

2.3.2.5 Balanço hidrofílico-lipofílico (HLB)

É indispensável conhecer o valor do HLB do surfactante para determinar sua aplicação (KARMAKAR, 1999). O equilíbrio de um surfactante não-iônico é alcançado por meio de cálculos empíricos, relacionando as molaridades de cada componente de sua estrutura (BALDWINSON; SHORE, 2002).

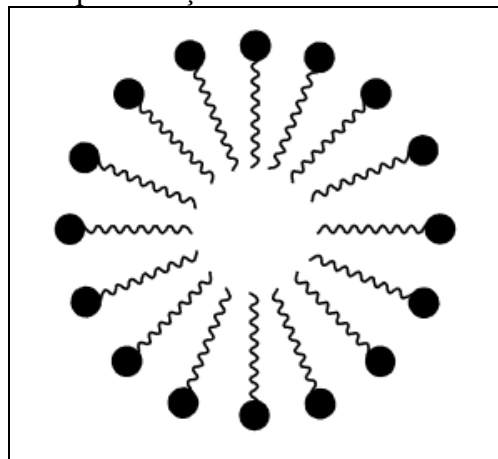
As escalas de avaliação variam de 0 a 20, sendo que em HLB menor que 10 há predominância de grupo lipofílico, ideal para a emulsão água em óleo. Já em relação a emulsão óleo em água, as faixas encontram-se em valores maiores que 10. Para atingir boas propriedades de umectação é necessário que a faixa esteja entre 7 e 9 e para adquirir propriedades de solubilização são indicados HLB de 15 a 18 (SALEM, 2010).

2.3.3 Formação de micelas

Uma das características fundamentais e de grande relevância desenvolvida com a utilização de surfactantes é a constituição de micelas. Esses aglomerados possuem ligações com diversos fenômenos interfaciais e estão presentes em várias aplicações, como por exemplo, reações orgânicas e processos bioquímicos (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

Sua formação consiste basicamente na adição de um surfactante em um solvente aquoso. A parte hidrofílica da estrutura tende a permanecer atraída pelo solvente, enquanto a parte lipofílica se rearranja à interface do ar, conforme representada na Figura 10.

Figura 10 – Representação de uma emulsão óleo em água.



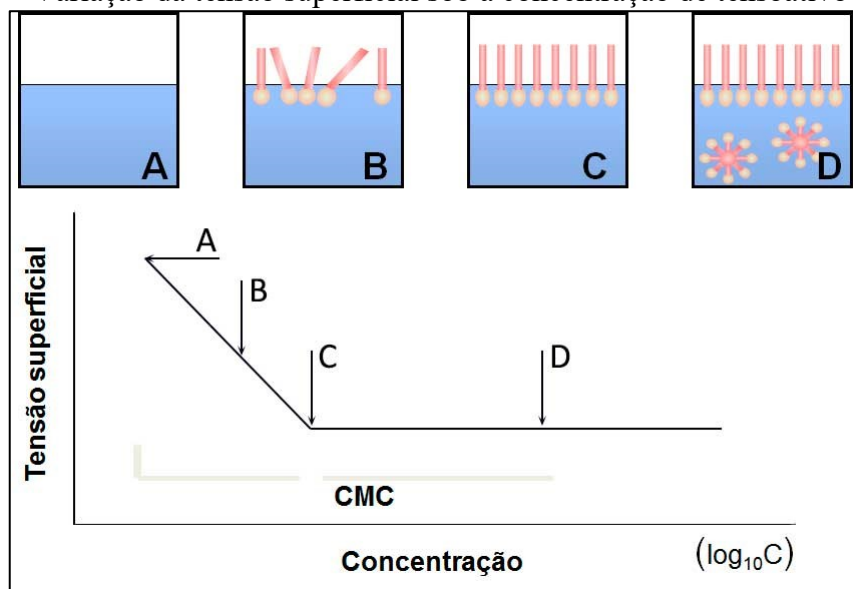
Fonte: Autora (2020).

Com uma concentração mínima de surfactante é possível ocorrer a saturação da interface da solução, provocando em seu seio a formação de agregados moleculares de auto-organização. Essa concentração é uma característica físico-química específica de cada classe de surfactante e conhecida como concentração micelar crítica (CMC) (GUIMARÃES, 2021).

A medida que a quantidade de surfactante na solução aumenta, cresce a disponibilidade das moléculas livres, ocasionando uma saturação na interface do sistema (ZANA, 2005). Essa saturação proporciona uma nova interação com as partes lipofílicas encontradas no seio da solução.

A relação entre a concentração de surfactante e o número de moléculas livres no sistema permite obter a CMC da solução. Com o aumento da concentração de tensoativo e conseqüentemente, sua ocupação na superfície líquido-ar ocorre a diminuição da tensão superficial do sistema. Porém, quando a superfície estiver totalmente ocupada, a adição de surfactante não mais reduzirá a tensão superficial, passando a se localizar no centro da solução. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 11, que representa a diminuição da tensão superficial em função do logaritmo da concentração de surfactante, bem como a formação da organização de micelas na solução (DALTIM, 2011).

Figura 11 – Variação da tensão superficial sob a concentração de tensoativo na solução.



Fonte: Adaptado de Daltin (2011).

A partir da CMC, a adição de tensoativo não interfere mais na ocupação da superfície ou tensão superficial da solução, mas aumenta o número de micelas na solução. Os surfactantes que possuem estruturas em forma de micelas apresentam maior estabilidade do que surfactantes

livres na solução. Porém, eles são menos estáveis comparados com as moléculas de surfactantes que estão localizadas na interface da superfície (DALTIM, 2011).

Quando a concentração estiver abaixo da CMC os surfactantes são encontrados em forma de monômeros (DALTIM, 2011). Já em concentrações acima, as micelas apresentam um diâmetro de 3 a 6 nm, representando cerca de 30 a 200 monômero (PELIZZEITI; PRAMAURO, 1985). O formato e tamanho de uma micela é intrínseco as características dos surfactantes utilizados, podendo possuir formatos esféricos e globulares em concentrações próximas da CMC ou esferocilíndricas, elipsoidais e vesiculares em concentrações elevadas (SANTOS, 2014).

Alguns fatores podem influenciar o tamanho, formato e CMC dos surfactantes, sendo a mudança de temperatura, concentração, substância aditiva e grupo estrutural (MYERS, 2006). Há possibilidade de ocorrer separação de fase isotrópica em surfactantes não iônicos, catiônicos ou anfóteros devido à temperatura e concentração superior da CMC. Segundo Maniasso (2001), esta separação pode estar associada à presença de grandes moléculas de micelas na solução, sendo que uma das fases possui alta quantidade de surfactante e a outra baixa quantidade. Também pode ocorrer separação de fases com a presença de altas concentrações de eletrólitos.

A solubilidade de uma micela pode ser melhorada com o auxílio de co-surfactantes. Na maioria dos casos são empregados compostos à base de álcool com cadeia molecular média, como por exemplo, o propanol e hexanol, formando um sistema transparente ou de coloração clara (ZANA, 2005).

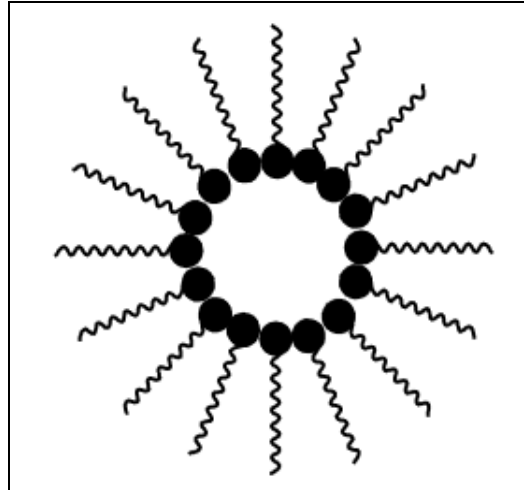
Existem diversos métodos experimentais que podem realizar a determinação da CMC do surfactante, sendo estipulado conforme a disponibilidade da técnica e aplicabilidade. A dispersão da luz, solubilização com corantes, condutividade e tensão superficial são alguns exemplos de técnicas adotadas (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

2.3.3.1 *Micelas Reversas*

O princípio de aglomeração das micelas reversas é idêntico ao das micelas comuns. Quando o aumento da concentração de surfactante for suficiente para saturar as moléculas da superfície, ocorre a formação de micelas reversas ou emulsões água em óleo no seio da solução. Entretanto, como o solvente utilizado neste sistema não é aquoso, a parte hidrofílica não possui afinidade com a solução, adquirindo uma estrutura de sentido contrário à de formação polar. Dessa forma, esses aglomerados possuem a cabeça ou parte hidrofílica disposta no interior da

micela e a região da cauda ou parte lipofílica voltada para solução não aquosa, conforme representa a Figura 12 (DALTIM, 2011).

Figura 12 – Arranjo estrutural das moléculas do surfactante em uma micela reversa.



Fonte: Autora (2020).

Segundo Pileni (1993), as micelas podem ser formadas com a presença ou não de água, sendo essa responsável por produzir grandes aglomerados de surfactante. O núcleo hidrofílico da micela é facilmente solubilizado em água. Assim, o tamanho da partícula da micela em uma emulsão depende da relação entre a quantidade de água e a molécula do surfactante utilizada (CORREA *et al.*, 2012).

Os aglomerados que possuem reservatório de água menor que 15 são caracterizados em micelas reversas (PILENI, 1993). De acordo com Wang *et al.* (2016), elas possuem um formato esférico, com diâmetro e espessura variando de 600 \pm 35 nm e 120 \pm 15 nm, respectivamente. Portanto, a sua formação é evidenciada pela capacidade de solubilizar uma pequena porção de água no interior do surfactante em um solvente orgânico, proporcionando uma microemulsão com característica única e versátil.

A aplicação do surfactante Aerosol OT (dioctilsulfosuccinato de sódio ou docusato de sódio) é bastante comum no desenvolvimento de micela reversa, devido sua ampla diversidade de tratamentos em solventes orgânicos não polares. Na pesquisa dos autores YI *et al.* (2015), o tingimento têxtil com micela reversa foi preparado utilizando esse surfactante aniônico. Entretanto, as cargas iônicas situadas na parte hidrofílica de sua estrutura causam reações adversas com a água presente no núcleo da micela, afetando a adsorção do corante na fibra e tornando o surfactante em desuso. Dessa maneira, estudos envolvendo surfactantes não-iônicos estão sendo empregados e avaliados para o processo de tingimento.

Existem alguns métodos de caracterização que podem determinar o tamanho, formato e estrutura da micela reversa. Alguns autores analisaram estes parâmetros por meio de espalhamento de raio X a baixo ângulo (AUVRAY *et al.*, 1987), espalhamento dinâmico de luz (FLETCHER; GALAL; ROBINSON, 1984), espectroscopia por ressonância magnética nuclear (LUSVARDI; SCHUBERT; KALER, 1995), espectroscopia de correlação de fluorescência (MOORE; PALEPU, 2007) e microscopia eletrônica de transmissão (WANG *et al.*, 2016). Com isso, foi possível observar características que designam a efetiva formação de micelas reversas em microemulsões com solventes não aquosos.

2.4 PROCESSO DE TINGIMENTO

A água continua sendo a substância fundamental empregada no beneficiamento têxtil. Para a realização de um tingimento é conveniente estabelecer as condições do processo, bem como os corantes e auxiliares utilizados para cada fibra (DRUMOND CHEQUER *et al.*, 2013).

Geralmente, a percepção da cor refletida em um dado substrato têxtil é proveniente do processo de tingimento. Assim, sob aplicação de corantes é possível modificar as propriedades físico-químicas dos materiais, adquirindo uniformidade em toda sua extensão (CLARK, 2011).

Os fenômenos que ocorrem num processo de tingimento podem ser explicados em três fases, sendo elas:

1. Advecção: etapa que ocorre por meio de agitação, na qual o corante é transferido do banho de tingimento para a superfície da fibra. Interação rápida.
2. Adsorção: quando ocorre a adsorção reversível da molécula de corante sobre a superfície da fibra. Geralmente rápida.
3. Difusão: etapa na qual o corante é difundido para o interior da fibra (BURKINSHAW, 2016). Geralmente é a etapa mais lenta e, portanto, controla a cinética do tingimento.

Há também a possibilidade de acontecer uma quarta fase no processo, na qual as moléculas do corante reagem com a fibra após a difusão.

Os corantes podem ser aplicados aos substratos por processos de impregnação ou esgotamento. No tingimento por esgotamento, a solução do corante consegue ser transferida para a superfície da fibra de três maneiras, seja pela movimentação do substrato, do banho de tingimento ou pelo movimento de ambos. Assim, o corante é adsorvido na superfície da fibra e

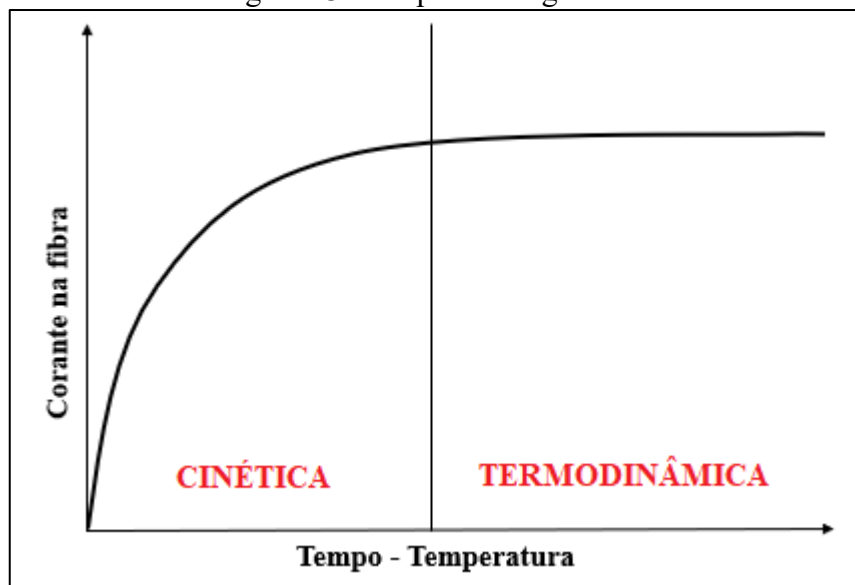
difundido em toda sua área. Além disso, dependendo da classe de corante empregada, pode-se obter interações químicas ou físicas durante o tingimento (CLARK, 2011).

No processo por impregnação, o substrato em aberto é imerso em uma caixa com solução de corante e pressionado por rolos em um *foulard*. A fixação pode ser realizada por calor seco, vapor ou repouso prolongado. Após a fixação, os substratos são lavados para retirar o corante não fixado a fibra e secos a vapor (SALEM, 2010). A demanda pela variedade de produtos encontra-se cada vez maior, tornando este método pouco aplicado devido a inviabilidade econômica em realizar tingimentos com lotes menores (BROADBENT, 2001).

Para garantir a qualidade nos processos de tingimento são realizados alguns parâmetros de controle, como a pré-seleção do corante, pH, tempo, temperatura e relação de banho do processo (CLARK, 2011). Além disso, o tingimento requer características básicas de solidez à luz, cor, lavagem e fricção.

O tingimento é dividido em duas etapas para facilitar o entendimento de cada fase que ocorre no processo. De acordo com a Figura 13, pode-se observar o comportamento das etapas de tingimento (SALEM, 2010).

Figura 13 – Etapas do tingimento.



Fonte: Adaptado de Salem (2010).

2.4.1 Cinética de tingimento

É evidente a complexidade do processo de tingimento mediante a sensibilidade às variáveis de controle. A fase cinética é a qual se determina a taxa dos estágios de deslocamento do corante ao material têxtil. Portanto, em temperatura constante é possível obter a variação da

exaustão do corante no banho em função do tempo. Essa análise caracteriza as propriedades de tingimento, possibilitando a seleção de corantes compatíveis com a taxa de esgotamento (BROADBENT, 2001).

Existem alguns modelos físicoquímicos que descrevem o comportamento do processo de tingimento, relacionando as concentrações de corante no banho com as do substrato. Geralmente, os modelos que são empregados com maior frequência a este meio são os de equações de cinética de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

A equação de Lagergren (Equação 1), possibilita uma análise da cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem, a partir da capacidade de adsorção de um sólido, sendo expressa por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

onde: k_1 representa a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

Integrando a Equação 1 para as condições de contorno $q_t = 0$, $t = 0$ quando $q_t = q_t$ e $t = t$ obtém-se a Equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

O valor de k_1 pode ser facilmente determinado pela construção do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t .

2.4.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de cinética de pseudossegunda ordem pode ser expresso pela Equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

onde: k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (min^{-1}); q_e e q_t representam as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

Integrando a Equação 3 para as condições de contorno $q_t = 0$, $t = 0$ quando $q_t = q_t$ e $t = t$ obtém-se a Equação 4.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_{e^2}} + k_2 t \quad (4)$$

A sua forma linear consiste na Equação 5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e^2}} + \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos pela elevação e inclinação da curva com a encontrada pelo gráfico de (t/q_t) em função de t . Caso esse modelo seja aplicável, a plotagem da relação apresentará uma relação linear próxima de 1 (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4.2 Fase termodinâmica

Um sistema está em equilíbrio quando as variáveis macroscópicas de temperatura, pH, concentração de corante no banho e quantidade de corante na fibra não sofrem alterações com o tempo. O equilíbrio de tingimento normalmente é alcançado ao final do processo, logo, a reprodutibilidade das cores está vinculada a princípios da termodinâmica química (CLARK, 2011). Além disso, a fase termodinâmica permite conhecer a tendência que o sistema percorre espontaneamente na mudança do estado de energia entre as fases inicial e final do processo (SALEM, 2010).

Durante a etapa de tingimento há alguns fatores que influenciam a permanência do corante na fibra e conseqüentemente, afetam o esgotamento do corante do banho, sendo estes:

- A vibração da estrutura molecular da fibra que sofre constantemente novas configurações.
- O incessante bombardeio do corante com as moléculas de água.
- O aumento da vibração da estrutura da fibra, bem como bombardeio das moléculas de água com a elevação da temperatura (SALEM, 2010).

A isoterma de tingimento é um método comum para expressar os resultados dos experimentos de adsorção de equilíbrio, ou seja, estado onde os processos de adsorção e dessorção são iguais. Por sua vez, consiste na relação entre a quantidade de corante na fibra e a concentração de corante na solução, ambas expressas em $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$, num processo de temperatura constante e com diferentes concentrações iniciais de corante (BURKINSHAW, 2016). A

relação entre o corante na fibra e corante no banho é expressa por uma constante de equilíbrio (SALEM, 2010).

Para aplicações têxteis são encontrados frequentemente três tipos de isotermas, sendo os modelos de Nernst, Freundlich e Langmuir os mais comuns (BURKINSHAW, 2016). Tais isotermas possibilitam determinar a capacidade máxima de adsorção do material e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2020).

2.4.2.1 *Isoterma de Nernst*

A molalidade de corante em equilíbrio na fibra $[D]_{f,eq}$, é uma função linear da concentração de corante no banho, $[D]_{s,eq}$, até que a molalidade de saturação da fibra seja alcançada e a constante de proporcionalidade, K , é chamada de coeficiente de partição. A Equação 6 demonstra esta relação.

$$[D]_{f,eq} = K[D]_{s,eq} \quad (6)$$

Neste tipo de isoterma a fibra se comporta como um solvente para o corante, logo, a sorção de corantes dispersos em fibras de poliéster, acetato ou nylon pode ser frequentemente descrita por ela (CLARK, 2011).

2.4.2.2 *Isoterma de Freundlich*

Normalmente, a constante de proporcionalidade diminui com o aumento das concentrações de corante no banho. Uma das razões desse comportamento está relacionada a atividade do corante em solução, que pode ser reduzido em concentrações mais altas devido à agregação ou a superfície da fibra ser heterogênea, de modo que as interações corante-fibra preenchidas antecipadamente sejam mais fortes do que outros. A isoterma de Freundlich é expressa segundo a Equação 7,

$$q_e = KC_e^n \quad (7)$$

onde o expoente, n , representa uma constante empírica entre zero e um; C_e (mg.L^{-1}) e q_e (mg.L^{-1}) são as concentrações nas fases líquida e sólida do corante no equilíbrio, respectivamente. Pode-se relacionar a constante de Freundlich, K , com a capacidade de adsorção, e a constante n com a intensidade de adsorção.

Nessa equação nenhum valor de saturação é atingido, de modo que a quantidade de corante na fibra aumenta-se com a concentração em solução (CLARK, 2011). A Equação 8 expressa a forma linearizada da isoterma de Freundlich:

$$\ln q_e = \ln K + nC_e \quad (8)$$

Na sua aplicação é possível encontrar algumas desvantagens, visto que é difícil relacionar os coeficientes a afinidade do corante, reduzindo a capacidade de prever com precisão a captação de corantes em valores diferentes dos empregados nas experiências originais (CLARK, 2011).

Neste modelo de comportamento de equilíbrio a interação entre o corante e fibra é fraca e suas polaridades são idênticas, ou seja, a fibra não se torna saturada de corante e a adsorção do corante na fibra não é limitada por um número específico de sítios ativos (CLARK, 2011). Além disso, as ligações que podem atrair o corante com a fibra é a de pontes de H e forças de *van der Waals*, representando o equilíbrio de corantes diretos e reativos com fibras celulósicas (SALEM, 2010).

2.4.2.3 *Isoterma de Langmuir*

A isoterma de Langmuir pressupõe que existe um número limitado de sítios de adsorção e que a taxa de adsorção é proporcional ao número de locais desocupados, bem como à concentração das moléculas em contato com a fase sólida (CLARK, 2011).

Nesse modelo os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não realizam interações. Além disso, a adsorção ocorre em monocamada e cada local pode acomodar apenas uma molécula adsorvida. A Equação 9 representa o modelo de isoterma,

$$q_e = \frac{q_{max}KC_e}{1 + C_e} \quad (9)$$

onde q_{max} é a capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$) (NASCIMENTO et al., 2020). A Equação 10 representa a linearização desse modelo de isoterma,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{q_{max}K} \quad (10)$$

que equivale à forma geral da equação de uma reta:

$$y = a \cdot x + b \quad (11)$$

onde:

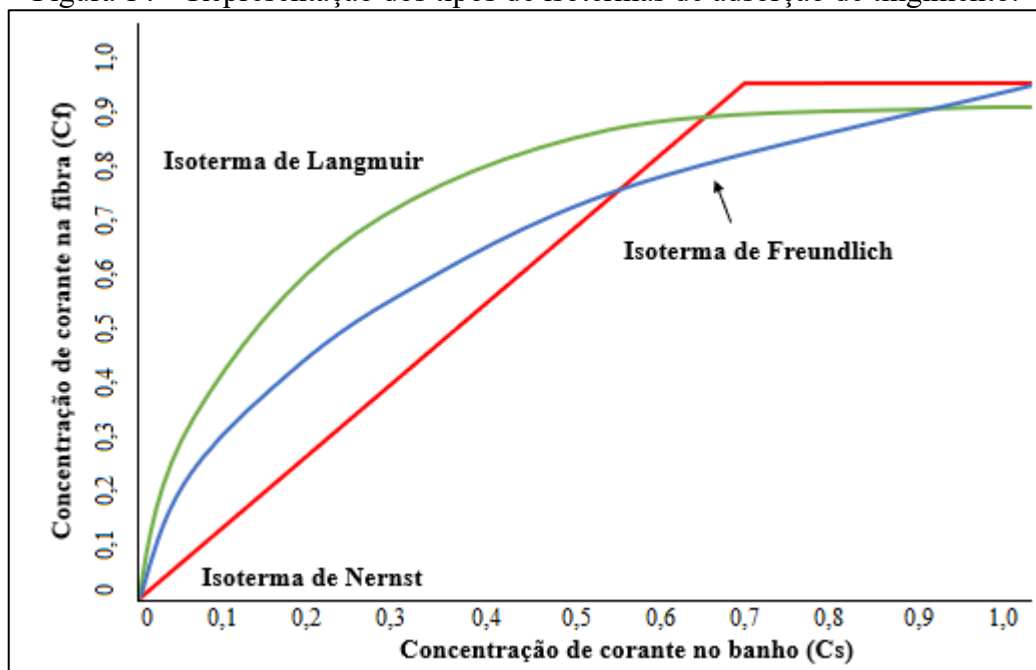
$$a = \frac{1}{q_{max}} \quad e \quad b = \frac{1}{q_{max}K} \quad (12)$$

Através da elaboração de um gráfico de (C_e/q_e) versus C_e é possível determinar os valores de inclinação da reta (a) e calcular o parâmetro q_{max} , bem como encontrar o resultado da elevação da reta (b) e avaliar o valor de K (NASCIMENTO et al., 2020).

Neste modelo de isoterma o corante e a fibra possuem fortes interações com polaridades opostas. O corante possui afinidade específica com limites de saturação, visto que a fibra apresenta sítios limitados. A curva isortérmica de Langmuir representa o equilíbrio dos corantes ácidos com as fibras de poliamida, lã e seda e também dos corantes catiônicos com fibras acrílicas (SALEM, 2010).

O gráfico ilustrado na Figura 14 representa os três tipos de isotermas de tingimento mencionadas anteriores com suas respectivas curvas de adsorção.

Figura 14 – Representação dos tipos de isotermas de adsorção de tingimento.



Fonte: Adaptado de Chen (2010).

2.5 TINGIMENTO DE ALGODÃO COM CORANTES REATIVOS

Devido ao crescimento científico e tecnológico dos corantes reativos, há diversos grupos químicos que possibilitam a formação de ligações estáveis em tingimentos com a celulose (SALEM, 2010).

Nesse processo de tingimento são utilizados produtos auxiliares como sequestrantes, agentes oxidantes suaves, que evitam que os corantes apresentem sensibilidade a dureza da água ou a presença dos eletrólitos. Além disso, são empregados antirredutores com intuito de proteger o corante de reduções (SALEM, 2010).

O método de tingimento de algodão com corantes reativos consiste em duas fases: aplicação do eletrólito e aplicação do álcali. Com a adição do eletrólito ocorre a montagem do corante na fibra e conseqüentemente, os mecanismos de adsorção e difusão. O ideal é que após a montagem do corante, o período de tingimento não seja longo, pois o corante pode realizar movimentos repetitivos de montagem na fibra e de retorno ao banho – adsorção e dessorção (SALEM, 2010).

A reação do tingimento ocorre de acordo com alcalinidade do banho, com pH em torno de 11. Desta forma, o corante reage com os grupos hidroxílicos disponíveis na celulose provocando sua ionização. Além dessa funcionalidade, o álcali neutraliza o ácido formado durante a reação (SALEM, 2010).

Na segunda fase de tingimento ocorrem dois novos processos. O álcali presente no banho permite o esgotamento do corante e sua fixação na fibra. A etapa de fixação é onde ocorre a reação do grupo reativo do corante com o grupo terminal da fibra, normalmente apresentando um percentual inferior ao do esgotamento, visto que, além da reação com a fibra o corante reage com a água. Este mecanismo é denominado de reação de hidrólise e pode ser realizado por substituição ou adição, dependendo das propriedades do corante empregado (BROADBENT, 2001).

Após o tingimento, os substratos são submetidos a processos de lavagem a quente com agente de ensaboamento e lavagem a frio, a fim de remover o corante que não reagiu com a fibra durante o tingimento e comprovar sua qualidade mediante as análises de solidez (MAHAPATRA, 2016).

Para garantir o rendimento do corante durante o processo é necessário controlar os parâmetros de temperatura e pH, pois são estes que determinam a taxa de reação, bem como sua fixação. Além disso, existem alguns fatores que podem influenciar o esgotamento do

corante, como sua substantividade, concentração de eletrólito, quantidade de álcali, relação de banho, temperatura, natureza e pré-tratamento do substrato (SALEM, 2010).

2.6 TINGIMENTO DE POLIAMIDA COM CORANTES ÁCIDOS

Para a realização deste processo é necessário conhecer algumas características fundamentais, como os grupos amínicos terminais da fibra e os grupos sulfônicos do corante (CLARK, 2011). O banho do tingimento ocorre em meio ácido, com pH referente à classificação do corante, não sendo recomendado utilizar pH muito baixo para não provocar degradação da fibra. O mecanismo de reação é bastante rápido, por isso são adicionados eletrólitos para diminuir a taxa de reação.

Em condições ácidas, a fibra de poliamida produz sítios catiônicos, os quais aumentam-se progressivamente com o aumento da acidez do banho de tingimento. Como os corantes ácidos são aniônicos, ocorre uma reação entre estes e os sítios catiônicos disponíveis na fibra. As ligações podem ser de pontes de hidrogênio, forças de *van der Waals* ou iônicas (MAHAPATRA, 2016).

A saturação da fibra depende da quantidade de grupos amínicos terminais livres, bem como, do número de grupos sulfônicos do corante que reagem com a fibra. Como uma molécula de corante ocupa mais de um grupo da fibra, quanto maior a presença de grupos sulfônicos no corante, menor é a saturação (SALEM, 2010).

No tingimento convencional de poliamida com corantes ácidos normalmente são aplicados produtos auxiliares como os igualizantes ou retardantes. Esses produtos podem ser de classificação aniônica ou catiônica, o seu critério de seleção é de acordo com a classe de corante utilizada. Além disso, os auxiliares catiônicos possuem afinidade com o corante aumentando sua migração no substrato (SALEM, 2010).

2.7 ESTADO DA ARTE DO TINGIMENTO DE ALGODÃO COM MICELAS REVERSAS

Em busca de reverter os impactos ambientais causados aos efluentes, novos métodos de tingimento vêm sendo realizados, como por exemplo, o de baixo teor de eletrólito (SRIKULKIT; SANTIFUENGKUL, 2006), com o emprego de mordentes naturais (BECHTOLD *et al.*, 2006), com micelas reversas (TANG *et al.*, 2017), com dióxido de carbono supercrítico (HOU *et al.*, 2010) e reaproveitamento de águas residuais (LU *et al.*, 2010).

Dentre os processos empregados, o tingimento com micelas reversas tem alcançado bom desempenho quanto à adsorção e fixação do corante ao substrato. (WANG *et al.*, 2016). Em 2003, os pesquisadores Sawada e Ueda estudaram o comportamento da fixação do corante reativo no tingimento de algodão utilizando o surfactante aniônico aerosol OT em conjunto com isooctano como solvente. A estrutura desse surfactante permite a formação de micelas reversas estáveis na ausência de co-surfactantes. A etapa de adsorção foi realizada a 40 °C por 24 horas e a de fixação por 2 horas com uma relação de banho de 1:100 (g:mL). Devido à alta solubilização, o substrato apresentou melhor K/S na presença de hidróxido de lítio do que em carbonato de sódio. Os autores também avaliaram a fixação do corante em método térmico sem adição de álcali, realizado a 120 °C por 1 hora, obtendo intensidade colorística equivalente ao tingimento com álcali. Entretanto, salientam a importância de novos estudos para averiguar a intensidade de cor em relação aos processos de solidez.

Outros estudos foram realizados utilizando surfactantes aniônicos em tingimentos com micelas reversas. Contudo, as pesquisas evidenciaram que a parte hidrofílica do surfactante pode atuar como auxiliar no tingimento, influenciando na adsorção do corante. Desta forma, ocorre uma reação contrária entre a parte iônica da cabeça do surfactante com a polaridade da água situada no interior da micela. Portanto, a aplicação dessa classe de surfactante afeta o rendimento de adsorção do corante em tingimentos têxteis (SAWADA; UEDA, 2003b).

Segundo os autores YI *et al.* (2012), a utilização de surfactantes não-iônicos pode superar os impactos mencionados com aplicação de surfactantes iônicos. Nesta pesquisa foi averiguada a influência do eletrólito na adsorção do tingimento com micelas reversas. Com a utilização do surfactante octilfenol etoxilado (TX-100) e co-surfactante n-octanol em meio isooctano, foi detectado que a adição de sais no processo pode causar diminuição da adsorção do corante reativo ao substrato de algodão, provocando redução no tamanho da micela. Tais consequências podem ser vistas como reações entre o íon do eletrólito e a cadeia de polioxietileno do surfactante não-iônico. Para os autores, a etapa de adsorção do corante deve ser realizada sem a adição de eletrólitos. A relação de banho empregada neste tingimento foi de 1:50 (g:mL), em temperaturas de 20 °C, 40 °C e 60 °C com duração de 4 a 5 horas para garantir o equilíbrio e a fixação foi mantida por 60 minutos.

A fim de verificar a adsorção através da solubilidade da água com o corante reativo no núcleo da micela, os autores Yi, Deng e Sun, (2014), testaram diversos volumes de água na emulsão composta por TX-100, n-octanol e isooctano, concluindo que ocorre maior adsorção do material em menores volumes de água. O tamanho da molécula de corante também ocasiona variações na intensidade de cor do substrato. Além disso, os autores verificaram o

comportamento do álcali aplicado na etapa de fixação do corante e constataram que o excesso de Na_2CO_3 pode provocar baixa fixação. A relação de banho empregada neste tingimento foi de 1:50 (g:mL), na temperatura de 60 °C com duração de 3 horas para a etapa de adsorção e 1 hora para fixação do corante no substrato de algodão.

O mesmo grupo de autores Yi *et al.* (2015) realizou uma pesquisa com misturas de surfactantes não-iônicos utilizando os parâmetros do estudo de 2014 alcançaram melhores intensidades colorísticas. O modelo cinético que descreveu o tingimento de algodão foi o de pseudossegunda ordem. Os surfactantes testados foram o TX-100 de HLB 13,5 em conjunto ao monopalmitato de sorbitano (Span 40) de HLB 6,7 e n-octanol HLB 5,1 como agente co-surfactante, emulsionando o corante reativo no solvente isooctano.

Os autores Fu *et al.* (2015) avaliaram a otimização de alguns parâmetros no tingimento com diferentes tipos e concentrações de surfactante, variando o percentual de *pick-up* no substrato com Na_2CO_3 , relação de banho, temperatura e tempo de processo. O processo composto por solução alcalina, dispersantes, corante reativo, solvente D5 e tecido de algodão foi denominado de sistema corante/D5. Em relação aos dispersantes empregados, os preparados com composto orgânico de silício apresentaram em maior concentração, melhor estabilidade com a partícula do corante e menor precipitação do que os demais. Além disso, a concentração da solução alcalina e o percentual de *pick-up* influenciaram na adsorção e fixação do substrato, não podendo ser excessiva e nem abaixo, respectivamente. A relação de banho adequada para o processo foi de 1:30 (g:mL), com a temperatura de adsorção a 20 °C por 20 minutos e fixação a 60 °C ou 70 °C por 30 minutos. Contudo, este processo ofereceu vantagens em relação ao convencional, como melhor adsorção, fixação, igualização de tingimento, eliminação de eletrólitos, diminuição da hidrólise do corante e boa solidez à fricção e à lavagem.

Wang *et al.* (2016) realizaram um estudo referente à força colorística (K/S) de um tingimento de malha de algodão com micelas reversas. Nesta pesquisa, o corante reativo foi encapsulado sob agitação com o surfactante não iônico à base de éter tridecílico de polietilenoglicol (PEG) em conjunto com n-octanol emulsionado em solventes de octano e heptano. Os autores analisaram diferentes concentrações de produtos e parâmetros de processo. Pelos gráficos de K/S em função das variações de cada parâmetro estipulado, determinaram as melhores condições de processo para a realização do tingimento. Contudo, este tingimento proporcionou uma economia de aproximadamente 98 % de água, sendo que as concentrações adequadas ao processo estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições ideais de tingimento não aquoso estabelecida pelos autores.

Parâmetros de controle	Condições
Volume do solvente para o peso do algodão (mL)	8:1
Razão molar do surfactante para o co-surfactante (g/mol)	1:8
Razão molar do surfactante para água (g/mol)	0,04:1
Volume de água para o corante (mL)	0,5
Volume de água para o Na ₂ CO ₃ (mL)	0,3
Tempo de tingimento (min)	40
Tempo de fixação (min)	60
Temperatura de tingimento e fixação (°C)	70

Fonte: Wang *et al.*, (2016).

Os pesquisadores Tang *et al.* prosseguiram os estudos em 2017 e 2018 empregando surfactante PEG e n-octanol em solventes à base de octano e heptano. Nos trabalhos foram utilizados corantes reativos amarelo, vermelho e azul para desenvolvimento dos tingimentos de algodão. Para ambas as pesquisas, foi avaliada a correlação das receitas de cores desenvolvidas pelo espectrofotômetro. Os resultados foram semelhantes e não houve mudança cromática entre os tingimentos, comprovando a compatibilidade do tingimento micelar para aplicação industrial. Portanto, a curva de calibração identificou pontos lineares, tornando-se adequada para a formulação dos dados no espectrofotômetro, além disso, o rendimento de cor foi superior ao método convencional, obtendo maior adsorção do corante ao substrato. De acordo com os autores, os resultados foram propícios da ionização entre a molécula de corante e a fibra de algodão, permitindo maior penetração do corante com o inchamento da fibra ou pela menor hidrólise do corante devido as baixas proporções de água. As condições do processo na etapa de montagem e fixação foram realizadas a 70 °C com duração de 40 e 60 minutos, respectivamente e a etapa de lavagem ocorreu a 60 °C por 15 minutos.

Em 2018, o grupo de pesquisadores Tang *et al.* realizou um estudo referente ao comportamento de diferentes surfactantes não-iônicos à base de éter estearílico polioxetilado e PEG, cujos valores de HLB variam em 4, 9, 12, 14, 15 e 18. Os autores avaliaram os surfactantes durante o tingimento de algodão com corantes reativos em meio heptano, em relação a: reflectância, K/S, uniformidade e resistência à lavagem. Desta forma, verificaram que quanto menor o HLB do surfactante, menor a reflectância e consequentemente maior a relação K/S, indicando uma boa dispersão das moléculas do corante na micela reversa. Além disso, foi observado que não houve mudança de cor entre os diferentes surfactantes avaliados na curva de reflectância e pôde-se alcançar excelente resistência à lavagem sem alteração de cor, indicando a remoção do resíduo de corante não fixado do tecido de algodão.

Em 2019, ainda na ótica deste grupo de pesquisadores, foi avaliada a matriz de compatibilidade dos corantes reativos pelo tingimento micelar e convencional. Os autores utilizaram o surfactante PEG juntamente com o n-octanol em meio a heptano, octano e nonano, respectivamente, empregando corantes reativos de coloração vermelho, amarelo e azul. A curva de calibração dos corantes foi determinada no espectrofotômetro com e sem adição do agente de fixação e ambas atingiram comportamentos lineares com pequenas variações. Contudo, o corante vermelho apresentou maior absorvância comparado aos demais, devido à diferença na estrutura química. Os autores também determinaram os parâmetros de exaustão do corante relacionando a substantividade e fixação no artigo. Com isso, foi possível alcançar uma fixação mais rápida e maior absorção do corante ao tecido para o tingimento não-aquoso. O processo ocorreu a 70 °C por 40 minutos e a etapa de fixação com duração de 60 minutos.

A fim de verificar a influência do pH e dureza da água utilizada em processos de tingimentos, Tang *et al.* (2019) averiguaram tais parâmetros em um tingimento micelar reverso de algodão com corante reativo utilizando o surfactante PEG e solvente heptano. Os resultados mostraram que oscilações no pH apresentam maiores impactos do que a dureza da água, visto que o volume de água no núcleo da micela é mínimo. Desta forma, os tingimentos realizados em condições de água alcalina apresentam menores rendimentos colorísticos em comparação ao meio ácido e neutro. Porém, ambos os parâmetros não alcançaram uma modificação significativa nas coordenadas CIELab e nem discrepância na alteração cromática.

Os autores Mu *et al.* em 2019 realizaram o estudo do tingimento de algodão com corantes reativos em um sistema bifásico composto por óleo de soja e água. Neste sistema não são adicionados surfactante e eletrólito, aumentando assim o potencial químico entre o corante e o solvente. O substrato umectado com solução de Na₂CO₃ foi adicionado à suspensão contendo óleo e corante. O tingimento foi iniciado em 50 °C por 1 hora e depois elevado a 80 °C por 30 minutos. Através dessa metodologia, os autores conseguiram alcançar um tingimento com 100 % de esgotamento e fixação do corante na fibra em torno de 92 %, sendo bons resultados comparados ao cenário atual. Além disso, o óleo de soja utilizado no processo é removido por vácuo e pode ser reutilizado em outros tingimentos.

Em 2022, os pesquisadores Gao *et al.* sintetizaram três corantes reativos afim de obter melhor afinidade e fixação com o sistema de tingimento não-aquoso em substrato de algodão. Foram utilizados o surfactante não-iônico éter de polioxietileno de álcool alquílico, co-surfactante álcool n-octílico e solvente D5 para preparação da emulsão micelar. O tingimento foi realizado na temperatura de 60 °C por 40 minutos. As emulsões micelares com os corantes

desenvolvidos apresentaram características estáveis. Os tingimentos obtiveram taxas satisfatórias de adsorção e fixação, bem como propriedades de solidez.

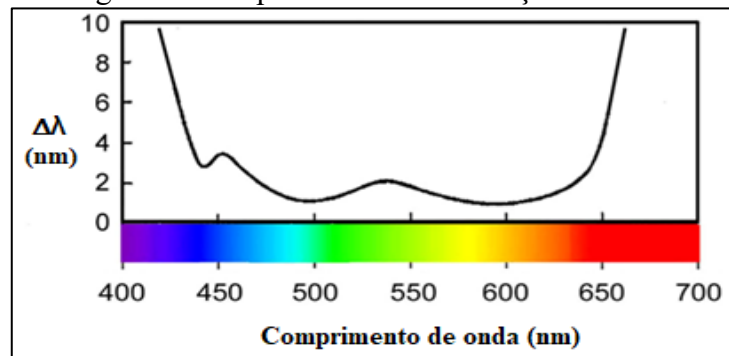
Todos os estudos de tingimentos não-aquosos apresentados foram realizados em substratos de algodão, pois até o momento não há publicações desta metodologia em fibras de poliamida.

2.8 COLORIMETRIA

As cores são vivenciadas constantemente pela percepção humana e estão diretamente interligadas com a propagação de luz. Esse fenômeno ocorre de tal forma que parte da luz que incide sobre determinado material é absorvida, parte pode ser transmitida, isto é, atravessa a superfície e parte é refletida para o observador. Como a cor não é uma propriedade intrínseca ao objeto, sua percepção pode variar com a fonte de luz, reflexão do comprimento de onda incidente no objeto e retorno da visão ao observador (BROADBENT, 2001).

A característica visual obtida através dos comprimentos de onda corresponde à faixa de 400 a 700 nm, variando da coloração violeta ao vermelho (BROADBENT, 2001), conforme é representado no espectro de cor na Figura 15.

Figura 15 – Espectro de discriminação de cores.



Fonte: Adaptado de Malacapra (2011).

A determinação dos parâmetros colorísticos de um substrato na indústria têxtil é primordial para avaliação da diferença de cor (ΔE), formulação de receita e combinação de amostras (BROADBENT, 2001).

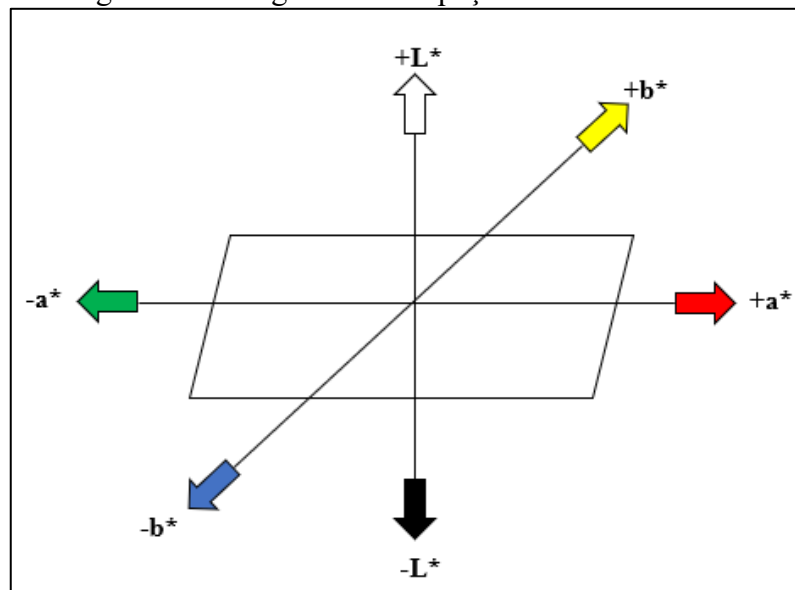
Normalmente, as amostras são submetidas a avaliações num espectrofotômetro que disponibiliza as curvas de refletância em relação ao comprimento de onda. O princípio de funcionamento do equipamento consiste na iluminação da amostra por meio de uma luz policromática e difusa, onde os raios luminosos passam por um prisma e sofrem difração.

Assim, os componentes monocromáticos atingem os detectores espectrais correspondentes ao comprimento de onda que, por sua vez, enviam a energia relativa recebida a um processador de sinais, registrando o fator de refletância e representando em forma de gráfico (SILVA, 2004).

2.8.1 Sistema CIELAB

Atualmente é o mais utilizado dos espaços de cores, conhecido por caracterizar cada coordenada e avaliar a diferença de cor entre a amostra e sua percepção visual. As coordenadas atribuídas pelo sistema são expressas pelos eixos L^* , a^* e b^* , onde L^* representa a luminosidade da cor, variando do branco ao preto, a^* é responsável pelas coordenadas cromáticas vermelho (a^+) e verde (a^-) e b^* indica as coordenadas amarelo (b^+) e azul (b^-) (BROADBENT, 2001), conforme é representado na Figura 16.

Figura 16 – Diagrama dos espaços de cores CIELab.



Fonte: Adaptada de Mohammadi; Yousefi; Ehsani (2015).

Para quantificar a diferença total de cor ($\Delta E_{L^*a^*b^*}$) entre a amostra e o padrão utiliza-se a Equação 16, formada pelas coordenadas de diferenças absolutas (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) expressas nas Equações 13, 14 e 15.

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padr\tilde{a}o} \quad (13)$$

$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padr\tilde{a}o} \quad (14)$$

$$\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padr\tilde{a}o} \quad (15)$$

$$\Delta E_{L^*a^*b^*} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Existem limites de tolerância para os resultados de cada equação, podendo estar correlacionados ao limite visual. Por essas razões, o controle destes parâmetros é fundamental para fornecer métodos de avaliações uniformes e padronizados, garantindo a reprodutibilidade das amostras (MINOLTA, 2019).

2.8.2 Modelo Kubelka-Munk

A coloração dos substratos têxteis é determinada pela refletância e sua relação com o corante através de um espectrofotômetro, podendo ser expressa pela equação de Kubelka-Munk (ALCARAZ DE LA OSA *et al.*, 2020). Esse modelo representa a interação da luz com o material, seja ela absorvida (K) ou espalhada (S) e a taxa de refletância (R) num determinado comprimento de onda.

A equação de Kubelka-Munk é bastante complexa para materiais translúcidos, mas torna-se simples quando se trata de um material opaco. Neste caso, a transmissão de luz é zero, sendo representada pela Equação 16 (MALACARA, 2011).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (17)$$

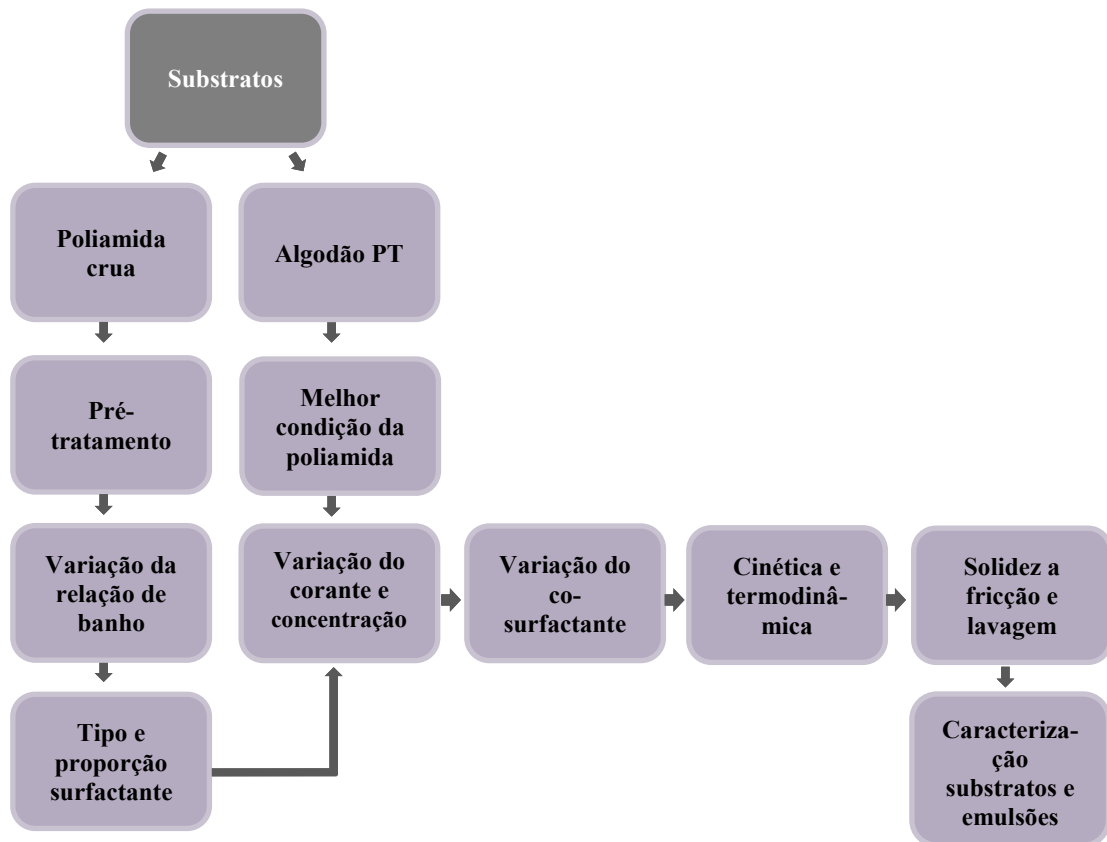
A expressão (K/S) representa a concentração de corante no interior do substrato, que por sua vez, corresponde à intensidade colorística de dado material (SILVA, 2004).

Com base na contextualização apresentada precedentemente, foi possível compreender cada conceito explorado para determinação dos materiais e reagentes utilizados na pesquisa, bem como agregar no desenvolvimento e na literatura de novas metodologias de tingimento em substratos de poliamida e algodão utilizando micelas reversas, na qual estão detalhadas nas próximas seções.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão mencionados os principais materiais e produtos químicos utilizados para o desenvolvimento da pesquisa, assim como procedimentos e métodos estabelecidos para a formação do tingimento não-aquoso. A Figura 17 representa o fluxograma da metodologia do tingimento não-aquoso.

Figura 17 – Fluxograma da metodologia de tingimento não-aquoso.



Fonte: Autora (2022).

3.1 SUBSTRATOS TÊXTEIS

Foram utilizados dois substratos têxteis para a realização da pesquisa, sendo constituídos em estruturas meia-malha de composições 100 % poliamida crua e 100 % algodão PT (pronto para tingir). A malha sintética proveniente da empresa Farbe possui gramatura de 183,30 g.m⁻², com densidade de 18 fios x 28 carreiras. A malha de fibra natural possui gramatura de 154 g.m⁻² com densidade de 15 fios x 22 carreiras, disponibilizada pelo Instituto Federal de Santa Catarina, Campus Jaraguá do Sul.

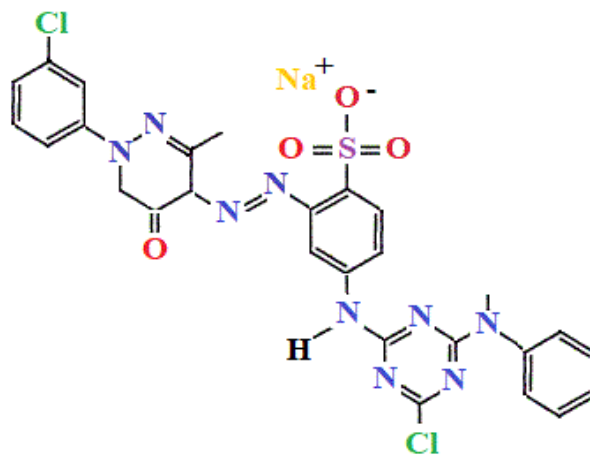
Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas dos principais reagentes químicos utilizados.

Reagentes	Ponto de fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	HLB	Solubilidade em água
Tween 80	não disponível	> 100	11	Baixa
Span 40	não disponível	> 100	6,6	Baixa
N-octanol	-16	195	5	Baixa
Etanol	-118	78	-	Alta
Ácido acético	16,7	117,9	-	Alta

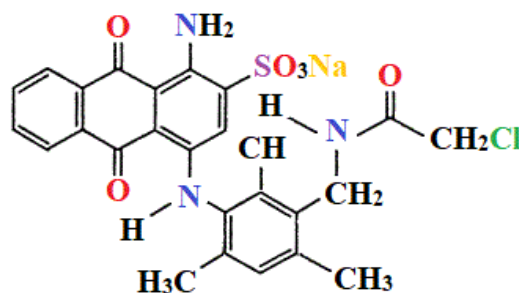
Fonte: Croda do Brasil (2020).

No tingimento da poliamida foram aplicados três corantes ácidos, sendo o Amarelo Colornylon A3G 133 % (*C.I Acid Yellow 127*), Azul Colornylon AR (*C.I Acid Blue 260*), ambos provenientes da empresa Colorquímica do Brasil e o Vermelho Triacet G (*Sem C.I*) comercializado pela empresa TMX. As estruturas químicas dos corantes ácidos amarelo (AY127) e azul (AB260) estão representadas na Figura 19.

Figura 19 – Estruturas químicas dos corantes ácidos.



Amarelo AY127

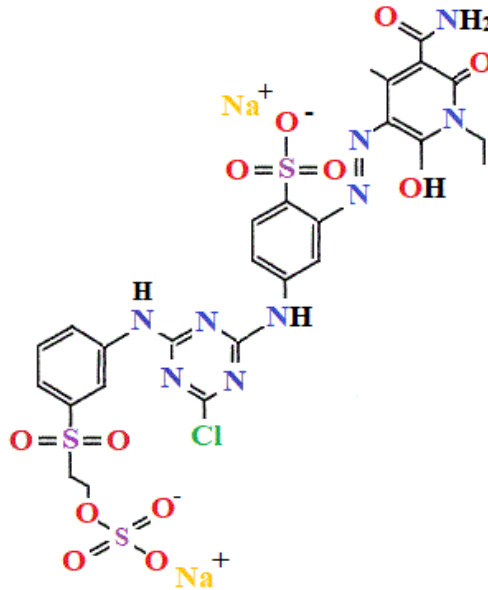


Azul AB260

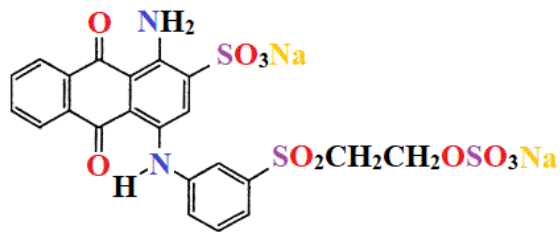
Fonte: Adaptado de World Dye Variety (2020).

Para o tingimento de algodão foram empregados corantes reativos, comercializados pela empresa Aupicor Química, sendo eles: Amarelo Tiafix ME4G (*C.I Reactive Yellow 186*), Azul Royal Tiafix MER 100 % (*C.I Reactive Blue 19*) e Vermelho Tiafix MG4BL 150 % (*C.I Reactive Red 195*). Suas estruturas químicas encontram-se representadas na Figura 20.

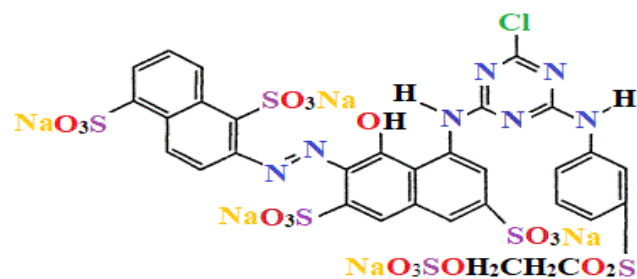
Figura 20 – Estrutura química dos corantes reativos.



Amarelo G186



Azul B19



Vermelho R195

Fonte: Adaptado de World Dye Variety (2020).

O solvente utilizado no processo de tingimento não-aquoso foi o óleo de soja refinado da empresa Coamo. Os produtos auxiliares utilizados no tingimento convencional ou tingimento não-aquoso foram: dispersante Colorperse IGME 1401, com propriedade emulgadora, produzido pela empresa Colorquímica do Brasil, sulfato de sódio (Na_2SO_4), carbonato de sódio (Na_2CO_3), ácido acético e umectante não-iônico, Colorperse C 500 % da empresa Colorquímica do Brasil, com funções de dispersante/sequestrante de íons de cálcio e magnésio.

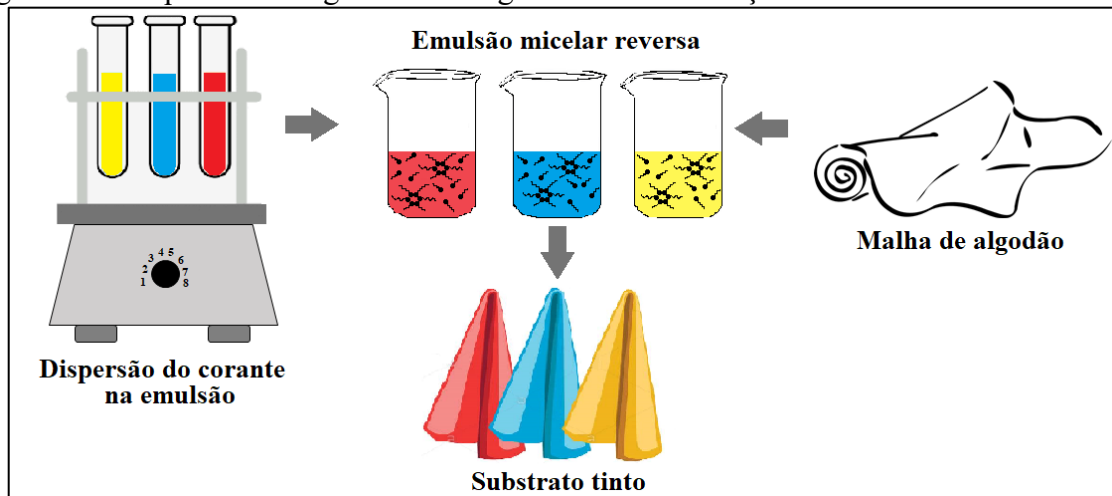
3.3 PRÉ-TRATAMENTO DA POLIAMIDA

O substrato de poliamida foi submetido a um processo de purga para remoção das impurezas provenientes de sua formação, as quais dificultam o acesso do corante à superfície da fibra. O pré-tratamento foi realizado por esgotamento no equipamento de tingimento Texcontrol HT-TC-2200, no Laboratório de Beneficiamento (LABENE), da UFSC. A relação de banho empregada foi de 1:20 (2 g de substrato para 40 mL de solução), contendo 20 mL.L⁻¹ de dispersante (Colorperse IGME 1401), 4 g.L⁻¹ de Na_2CO_3 e água deionizada. O processo ocorreu na temperatura de 100 °C, com gradiente de aquecimento de 2 °C.min⁻¹, com duração de 1 hora. Em seguida a poliamida foi lavada com água corrente, neutralizada com 2,0 g.L⁻¹ de ácido acético e seca à temperatura ambiente.

3.4 PREPARAÇÃO DA EMULSÃO MICELAR REVERSA

A emulsão micelar reversa de cada tingimento foi preparada com base no estudo de Wang *et al.* (2016). O método adotado consiste na dispersão do surfactante e co-surfactante nas concentrações de 0,100:1 a 0,025:1. As proporções são adicionadas em um béquer sob agitação e aquecimento magnético próximo a temperatura de 50 °C. Após um período de 10 minutos ocorre a dispersão das substâncias adicionadas. A dispersão é inserida nas mesmas condições em um béquer contendo concentração específica de corante sobre o peso do material (s.p.m) e em seguida é vertida ao óleo de soja, que sob agitação, constitui a emulsão micelar reversa. A Figura 21 demonstra o processo de tingimento de algodão com a formação da emulsão micelar reversa.

Figura 21 – Esquema do tingimento de algodão com a formação da emulsão micelar reversa.



Fonte: Autora (2020).

3.5 DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO DE BANHO DO TINGIMENTO DE POLIAMIDA

O substrato de poliamida foi conduzido a ensaios de tingimento não-aquosos utilizando 1,0 % de corante Azul Colornylon AR (AB260) sobre 2 g de malha. As proporções de surfactante Tween 80 e co-surfactante n-octanol foram fixadas em 0,100:1 (g:mL) e o estudo da relação de banho realizado em três proporções: 1:10, 1:15 e 1:20 (g:mL). A emulsão mãe foi desenvolvida contendo 4,0 g de Tween 80, 40 mL de n-octanol e 0,1 g de corante. Os tingimentos foram comparados com o tingimento ácido convencional realizado na relação de banho 1:30 (g:mL). A partir dos ensaios executados selecionou-se a relação de banho 1:10 (g:mL) para prosseguir com os demais ensaios.

3.6 DETERMINAÇÃO DA PROPORÇÃO DE SURFACTANTE PARA CO-SURFACTANTE

3.6.1 Tingimento de poliamida

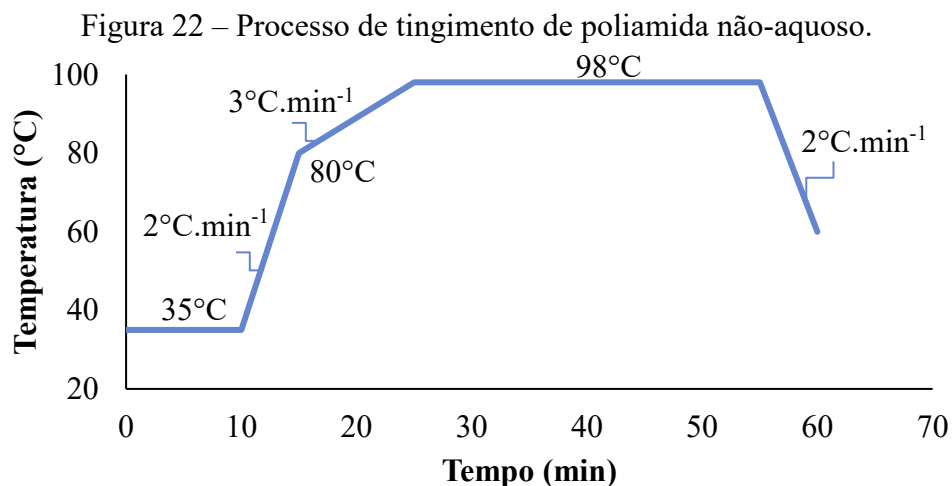
A fim de determinar a melhor condição de tingimento não-aquoso e verificar a influência da proporção de surfactante/co-surfactante em relação à intensidade colorística do substrato, foram realizados 8 ensaios variando a classificação do surfactante e sua proporção no banho de tingimento. A Tabela 3 mostra as variações empregadas para avaliação.

Tabela 3 – Parâmetros para determinação da proporção surfactante/co-surfactante.

Ensaio	Surfactante/co-surfactante	Proporção (g:mL)
1	Tween 80/n-octanol	0,025:1
2	Tween 80/n-octanol	0,050:1
3	Tween 80/n-octanol	0,075:1
4	Tween 80/n-octanol	0,100:1
5	Span 40/n-octanol	0,025:1
6	Span 40/n-octanol	0,050:1
7	Span 40/n-octanol	0,075:1
8	Span 40/n-octanol	0,100:1

Fonte: Autora (2020).

O tingimento foi conduzido em processo por esgotamento no equipamento Texcontrol HT-TC 2200. Iniciou-se em temperatura próxima de 35 °C com aquecimento de 2 °C.min⁻¹ até 80 °C e 3 °C.min⁻¹ até 98 °C, temperatura fixada por 30 minutos. Após resfriamento do tingimento, as amostras foram lavadas a frio na relação de banho 1:50 (g:mL) com duração de 10 minutos, utilizando o surfactante Tween 80 na concentração de 2 mL.L⁻¹. Em seguida, as amostras foram secas em temperatura ambiente. A Figura 22 mostra as etapas do processo de tingimento de poliamida.



Fonte: Autora (2020).

Para cada proporção estabelecida foi desenvolvida uma solução mãe, cujas quantidades de corante e co-surfactante foram fixadas em 0,1 g e 40 mL respectivamente, com

as quantidades dos surfactantes equivalentes ao volume da solução. Em todos os ensaios foi utilizado o corante AB260 na concentração de 1,0 % s.p.m.

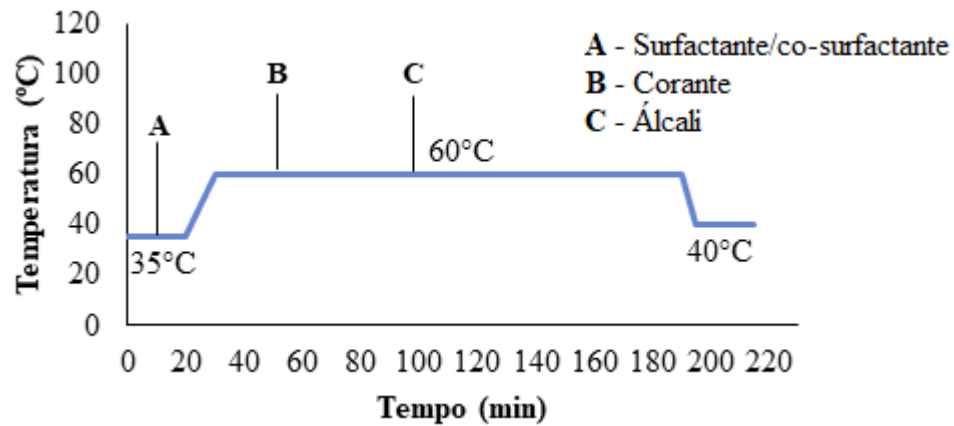
Após determinar a proporção ideal de surfactante/co-surfactante, os ensaios foram expandidos com os corantes ácidos Amarelo Colornylon A3G 133 % (AY127) e Vermelho Triacet G (AR), nas concentrações de 1,0 % e 0,5 % s.p.m. Nessa metodologia de tingimento não se utiliza eletrólito, tampouco água, obtendo um tingimento 100 % não-aquoso com emulsão álcool em óleo.

3.6.2 Tingimento de algodão

Com base na melhor relação de K/S adquirida no tingimento de poliamida (Ensaio 8, Tabela 3), foi desenvolvida a metodologia do tingimento de algodão. O processo ocorreu por esgotamento no equipamento Texcontrol HT-TC 2200. Os ensaios foram executados utilizando os corantes reativos Amarelo Tiafix ME4G (G186), Azul Royal Tiafix MER 100 % (B19) e Vermelho Tiafix MG4BL 150 % (R195) nas concentrações de 1,0 % e 0,5 % s.p.m. A solução mãe foi composta por 0,6 g de corante e 5 mL de água deionizada. As concentrações de barrilha (Na_2CO_3) empregadas foram proporcionais as quantidades de corante avaliado e recomendação do catálogo comercial dos corantes, sendo utilizado 12 g.L^{-1} de álcali para 1,0 % de corante s.p.m e 10 g.L^{-1} álcali para 0,5 % de corante s.p.m. As soluções foram preparadas a partir da solubilidade da barrilha, sendo 300 g.L^{-1} .

O processo foi subdividido em 3 etapas, iniciando com a umectação do substrato (A) na proporção de 0,100:1 (g:mL) de Span 40 para n-octanol. Sob aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ atingiu-se a temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, na qual permaneceu por 10 minutos. Na etapa B, foi pipetado $166,60 \text{ }\mu\text{L}$ e $83,30 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de corante, de acordo com as concentrações determinadas, permanecendo no banho por 20 minutos. Posteriormente na etapa C, foram introduzidas as soluções de barrilha, sendo $0,8 \text{ mL}$ para 1,0 % de corante s.p.m e $0,6 \text{ mL}$ para 0,5 % de corante s.p.m, mantendo-se no processo por 60 minutos. O processo de tingimento descrito está representado na Figura 23.

Figura 23 – Processo de tingimento de algodão.



Fonte: Autora (2020).

As amostras foram lavadas no equipamento Texcontrol HT-TC 220 em temperaturas a frio e a quente, com relação de banho 1:50 (g:mL). A primeira lavagem ocorreu no processo a frio, contendo $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de ácido acético com duração de 10 minutos. Em seguida, as amostras foram lavadas na temperatura de $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos, contendo $2 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ de Tween 80. Após as amostras foram enxaguadas a frio e secas em temperatura ambiente.

Nesse método não são utilizados eletrólitos para aumentar a substantividade do corante ao substrato, apenas emulsões contendo surfactantes e co-surfactantes. Além disso, a quantidade de água empregada no volume de banho do tingimento não-aquoso é mínima, consumindo no máximo 5,0 % para as diluições do corante e barrilha.

3.7 VARIAÇÃO DO CO-SURFACTANTE

Os tingimentos de poliamida e algodão também foram explorados utilizando o surfactante Span 40 em conjunto com o co-surfactante etanol, sendo estabelecido a proporção de 0,100:1 (g:mL). A metodologia dos tingimentos permaneceu a empregada para o co-surfactante octanol, utilizando as concentrações de corante de 1,0 % e 0,5 % s.pm para as três colorações dos corantes ácidos e reativos.

3.8 TINGIMENTO CONVENCIONAL

Os métodos de tingimentos e lavações foram realizados nas mesmas condições de temperatura e tempo do sistema micelar, bem como concentrações de corantes e auxiliares. A

finalidade dos ensaios consiste em comparar a K/S e solidez com a alternativa proposta, verificando sua efetividade e viabilidade em relação ao processo convencional.

A relação de banho empregada para o tingimento de poliamida foi de 1:10 (g:mL), contendo 1,50 % de Na_2SO_4 , 2 g.L⁻¹ de Colorperse C-500 %, corante ácido e água deionizada. As soluções de cada corante AY127, AB260 e AR foram preparadas com 0,2 g e 100 mL de água deionizada.

O tingimento de algodão também foi realizado na relação de banho de 1:10 (g:mL), possuindo soluções de 1 mL.L⁻¹ de Wk complex Fe⁻² (sequestrante de ferro) e 40 g.L⁻¹ ou 30 g.L⁻¹ de NaCl para 1,0 % ou 0,5 % de corante s.p.m, respectivamente. Em seguida, a malha foi imersa na solução, permanecendo por 10 minutos após atingir a temperatura de 60 °C.

As soluções dos corantes reativos G186, B19 e R195 foram preparadas com 0,2 g e 100 mL de água deionizada, sendo adicionadas na etapa B do processo, a qual manteve-se por 20 minutos. Após foram adicionadas 12 g.L⁻¹ de Na_2CO_3 para 1,0 % de corante e 10 g.L⁻¹ de Na_2CO_3 para 0,5 % de corante.

3.9 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DOS CORANTES

Para determinar o comprimento de onda de absorção máxima (λ máx) dos três corantes ácidos e reativos utilizados na pesquisa, foi realizada a varredura de absorção molecular na região UV/visível. Os ensaios foram executados no espectrofotômetro UV-Vis da marca BEL Photonics, modelo UV-M51 localizado no LABENE. As Figuras C01 a C06 encontradas no Apêndice C representam o λ máx de cada corante utilizado.

Através do λ máx estabelecido na varredura de absorção, foi realizada a curva de calibração dos corantes ácidos e reativos nas concentrações de 100, 50, 25, 12,5 e 6,25 mg.L⁻¹. A absorbância correspondente a cada concentração de corante foi determinada através do espectrofotômetro UV-Vis. Nas Figuras D01 a D06 no Apêndice D encontram-se as curvas de calibração de cada corante utilizado no processo.

3.10 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE TINGIMENTO

Para determinar a taxa de adsorção foi estabelecida a concentração de 1,0 % s.p.m dos corantes ácidos e reativos utilizados, visto que essa proporção permitiu alcançar maior intensidade colorística e uniformidade no tingimento. Foram realizados 18 ensaios por método

de tingimento, nas condições adotadas na pesquisa. Os ensaios foram executados no processo convencional e nas duas alternativas de co-surfactantes desenvolvidas, sendo com o Span 40/n-octanol e Span 40/etanol.

Para o tingimento de poliamida as amostras foram coletadas do equipamento em alíquotas de 10 em 10 minutos após o início do processo. Em seguida, foram lavadas no equipamento a frio com duração de 10 minutos, relação de banho 1:50 (g:mL), utilizando o surfactante Tween 80 na concentração de 2 mL.L⁻¹. Após, as amostras foram enxaguadas com água corrente e secas em temperatura ambiente.

No tingimento de algodão a cinética foi realizada utilizando somente o co-surfactante etanol, pois o tingimento com o co-surfactante octanol apresentou diferenças de igualização. As amostras foram coletadas em intervalos de 10 em 10 minutos após a adição do álcali no processo, pois é nessa etapa que ocorre a finalização da adsorção e difusão do corante reativo ao substrato. As amostras foram lavadas no equipamento Texcontrol HT-TC 2200 na temperatura de 90 °C por 10 minutos, contendo 2 mL.L⁻¹ de Tween 80 em uma relação de banho 1:50 (g:mL).

Os resultados experimentais da cinética de adsorção de cada tingimento avaliado foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, conforme expressos nas Equações 2 e 5, respectivamente, e comparados com o tingimento convencional.

3.11 ISOTERMAS DE TINGIMENTO

Para determinar as isotermas de tingimento foram realizados 4 ensaios para cada corante e método de tingimento utilizado (convencional, não-aquoso com Span 40/n-octanol e não-aquoso com Span 40/etanol), totalizando 12 ensaios por método. Para o tingimento de algodão foi realizado apenas o método não-aquoso com Span 40/etanol. Os tingimentos foram executados conforme a melhor condição adotada na metodologia (Ensaio 8, Tabela 3), contendo 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 % de corante s.p.m. As alíquotas foram retiradas no tempo de equilíbrio de cada processo. A concentração final de corante no banho de tingimento e no tecido foram determinadas através da curva de calibração correspondente. Em seguida, os dados do equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

3.12 DETERMINAÇÃO DA DIFERENÇA DE COR E FORÇA COLORÍSTICA

As amostras dos substratos de poliamida e algodão foram submetidas à avaliação de parâmetros colorísticos num espectrofotômetro Datacolor Spectrum 500, sob especular excluída com pequena abertura (9 mm), sem filtro 100 % UV, iluminante D65 e observador 10°. Foram dobradas duas vezes para garantir total opacidade, realizando quatro leituras em pontos distintos. Essa avaliação permite identificar as coordenadas cromáticas de cada substrato tinto e K/S correspondente, comparando cada alternativa de tingimento desenvolvida com o método convencional.

3.13 DETERMINAÇÃO DA SOLIDEZ À COR

A solidez da cor representa o grau de resistência do substrato sob aplicação de processos de desbotamento ou transferência de cor (SALEM, 2010). Para avaliar o comportamento da fixação de cada corante empregado aos substratos têxteis, foram realizados ensaios de solidez da cor à fricção a seco e a úmido no equipamento Crockmeter da marca Kimak, conforme a norma NBR ISO 105-X12, porém com 10 repetições. As avaliações dos ensaios foram conduzidas pelos padrões da escala cinza segundo a NBR ISO 105-A03 no espectrofotômetro Datacolor Spectrum 500.

As amostras também foram submetidas a ensaios de solidez à lavagem doméstica/comercial no equipamento de tingimento Texcontrol TC-2200. Os tecidos testemunhas utilizados correspondem aos substratos da pesquisa, sendo poliamida e algodão. O processo foi conduzido por solução de 4 g L⁻¹ de sabão em pó, 10 esferas de aço inoxidável, na temperatura de 40 °C por 30 minutos, de acordo com a NBR ISO 105-C06. Para avaliar a transferência (SSR) e alteração (GSc) de cor de cada amostra foi utilizado o equipamento espectrofotômetro da Datacolor Spectrum 500, iluminante D65 e observador 10° conforme escala cinza da NBR ISO 105-A04 e A05, respectivamente.

3.14 CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO REVERSA

A fim de avaliar a morfologia e o encapsulamento do corante ácido AY127 e reativo B19 com 1,0 % s.p.m nas emulsões formadas por Span 40, n-octanol e óleo de soja, foi realizada a caracterização das amostras por microscopia eletrônica de transmissão. As análises foram

executadas no microscópio JEM-1011 a 100 kV pela equipe do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na UFSC em Florianópolis.

O método permite identificar o comportamento dos corantes ácidos e reativos nas emulsões com solvente óleo de soja. A preparação das amostras foi realizada conforme metodologia de Wang *et al.* (2018), por adição da emulsão sobre a superfície do grid de cobre com filme de carbono/formvar 300 mesh, com secagem ao ambiente por 24 horas. Para evidenciar as moléculas dos grupos cromáticos na dispersão com os surfactantes, aplicou-se antes da análise no microscópio, a solução de 2,0 % de acetato de uranila sobre as emulsões nos grids.

3.15 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os substratos de poliamida e algodão foram direcionados ao LCME para caracterização no microscópio eletrônico de varredura convencional, JEOL JSM-6390LV, com filamento de tungstênio (MEV). As análises morfológicas foram realizadas pela equipe do LCME na UFSC em Florianópolis. O principal objetivo do ensaio é verificar as alterações morfológicas na superfície do tecido antes e após aplicação do tingimento convencional e não-aquoso.

As amostras submetidas a análise foram provenientes de tingimentos contendo 1,0 % s.p.m do corante ácido AY127 e reativo G186. Foram realizadas quatro análises para cada substrato, nas seguintes condições:

1. Substratos sem processo de tingimento;
2. Substratos com tingimento convencional;
3. Substratos com tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol);
4. Substratos com tingimento não-aquoso (Span 40/etanol).

A metodologia de análise consiste em colocar sobre uma base metálica os substratos recortados em formatos de círculos com 1 cm de diâmetro. Em seguida, as amostras foram recobertas individualmente por ouro para realização das análises em ampliações de 100 x e 500x.

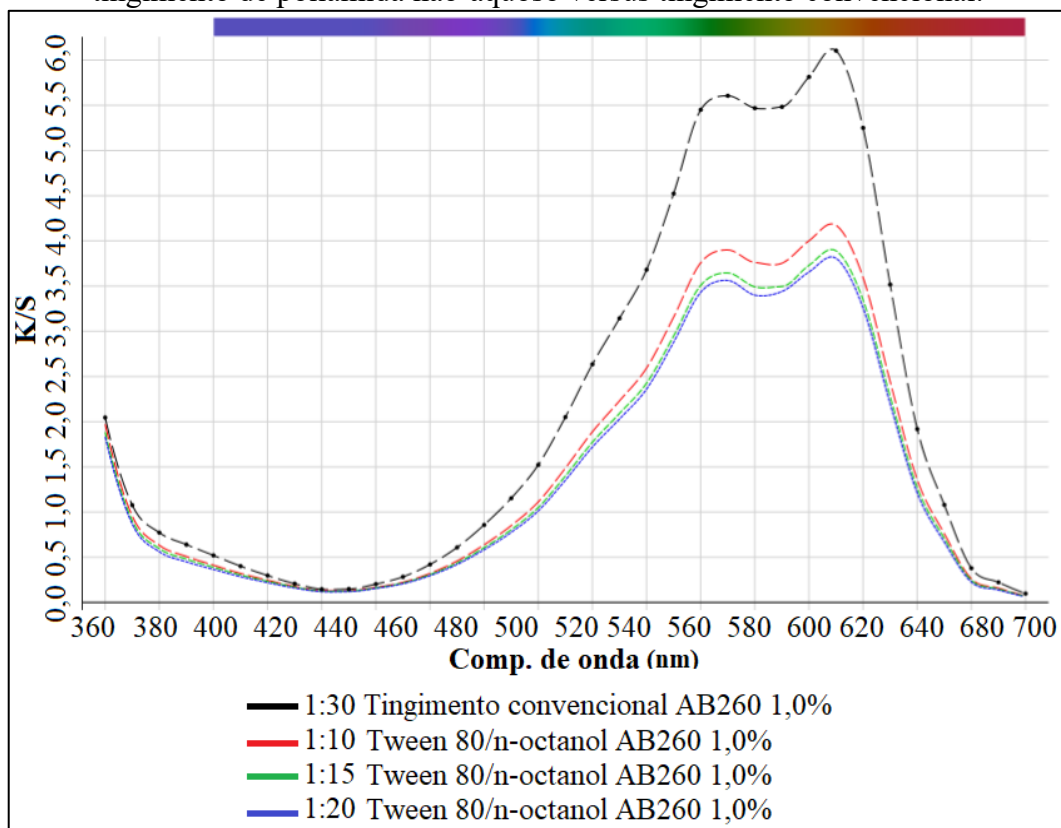
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão abordados os resultados e avaliações pertinentes as propostas de tingimentos não-aquosos, os quais foram desenvolvidas conforme metodologia apresentada anteriormente.

4.1 DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO DE BANHO DO TINGIMENTO DE POLIAMIDA

Os ensaios de tingimentos foram realizados utilizando o surfactante Tween 80 e co-surfactante n-octanol. Como pode-se perceber no gráfico da Figura 24, o tingimento convencional apresentou elevada K/S em relação ao tingimento não-aquoso. As propriedades físicas e químicas do surfactante empregado no tingimento não-aquoso não favoreceram seu desempenho na pesquisa, visto que são ideais para emulsões óleo em água. Desta forma, mesmo com a presença do n-octanol não foi possível atingir uma relação de K/S próxima do tingimento convencional.

Figura 24 – Comparação da intensidade colorística com a variação da relação de banho do tingimento de poliamida não-aquoso versus tingimento convencional.



Fonte: Autora (2020).

Em relação as variações da proporção de banho no processo não houve alteração significativa na K/S da relação de 1:20 a 1:15 (g:mL). Entretanto, com o menor volume de banho do solvente, 1:10 (g:mL), foi possível obter um melhor rendimento na K/S do substrato, além de proporcionar a otimização no consumo do produto.

A pesquisa de Wang e colaboradores (2016) usando solvente heptano, relata que em proporção extremamente baixa de banho, 1:6 (g:mL), o tamanho da micela reversa não é suficiente para completa exposição na superfície do tecido, ocasionando menor K/S. Este efeito é proveniente da proporção de água utilizada para solubilizar o corante e álcali no processo. Quando se utiliza um maior volume de solvente na emulsão, 1:20 (g:mL), aumenta-se a concentração do surfactante, que por sua vez, aproxima as micelas e aumenta-se o seu tamanho. Com isso, a difusão do corante na fibra se torna difícil e, conseqüentemente, a K/S também diminui. Nesse estudo a melhor distribuição do corante ao substrato ocorreu na relação de banho 1:8 (g:mL).

A metodologia com solvente óleo de soja mostrou um comportamento semelhante ao anteriormente mencionado, mesmo não aplicando água no processo. Por essa razão, foi estabelecida a relação de banho 1:10 (g:mL) para os demais ensaios realizados na pesquisa.

4.2 DETERMINAÇÃO DA PROPORÇÃO DE SURFACTANTE PARA CO-SURFACTANTE

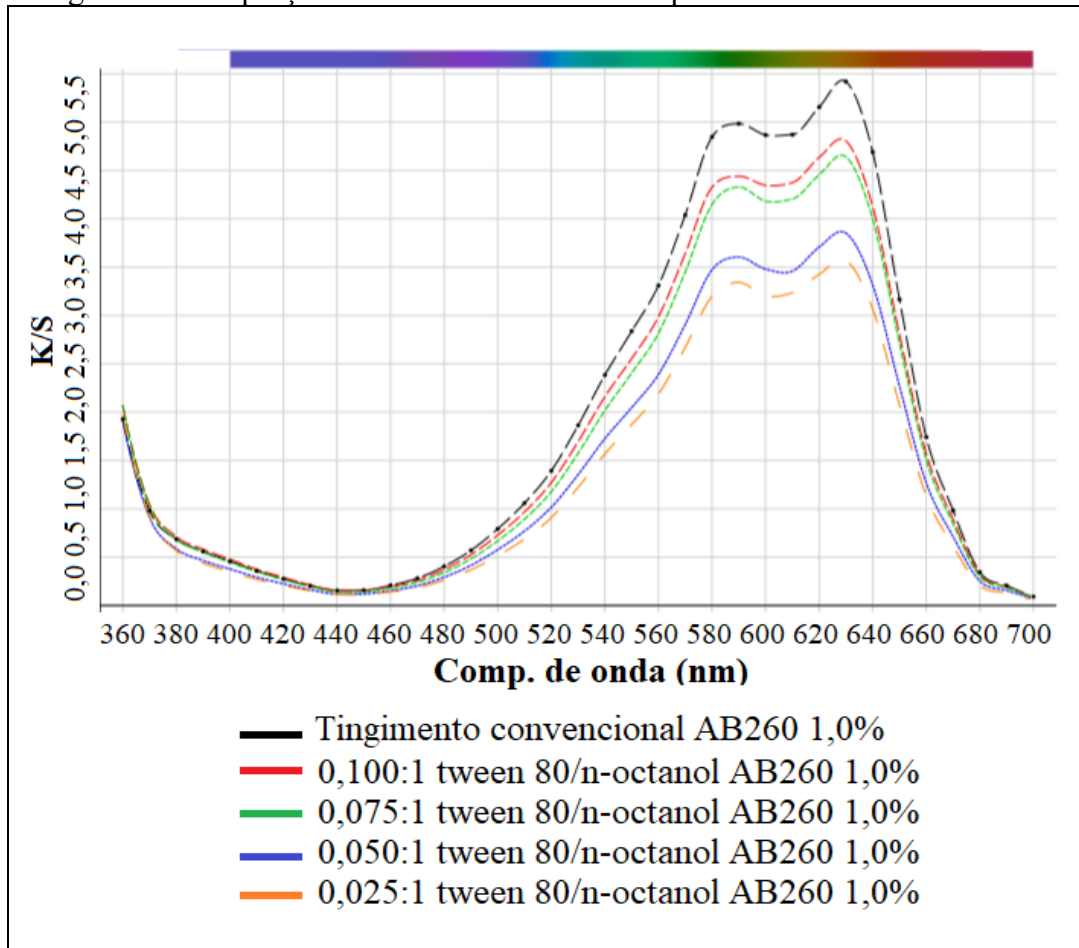
4.2.1 Tingimento de poliamida

As proporções de surfactante/co-surfactante são essenciais para o desempenho da força colorística, bem como para formação de uma emulsão estável. A classificação dos surfactantes também é um parâmetro importante para considerar no processo. De acordo com Pei *et al.*, 2017 e Tang *et al.*, 2017 e 2018 o co-surfactante pode melhorar significativamente a dissolução do surfactante no solvente, aumentando o efeito da interface e interação do corante ao substrato.

Foram realizados ensaios de tingimento de poliamida não-aquoso com 1,0 % de corante AB260 s.p.m, a fim de avaliar o efeito da K/S dos surfactantes Tween 80 e Span 40 com o co-surfactante n-octanol, respectivamente. Conforme mostram as Figuras 25 e 26, houve um aumento gradual da K/S com o aumento da proporção dos surfactantes Tween 80 e Span 40 na emulsão. Contudo, como o Span 40 possui maior carácter lipofílico (HLB 6,7), sendo uma característica ideal para emulsões água em óleo, este favoreceu o desenvolvimento do tingimento de poliamida no sistema. Além disso, o aumento da concentração de Span 40 na

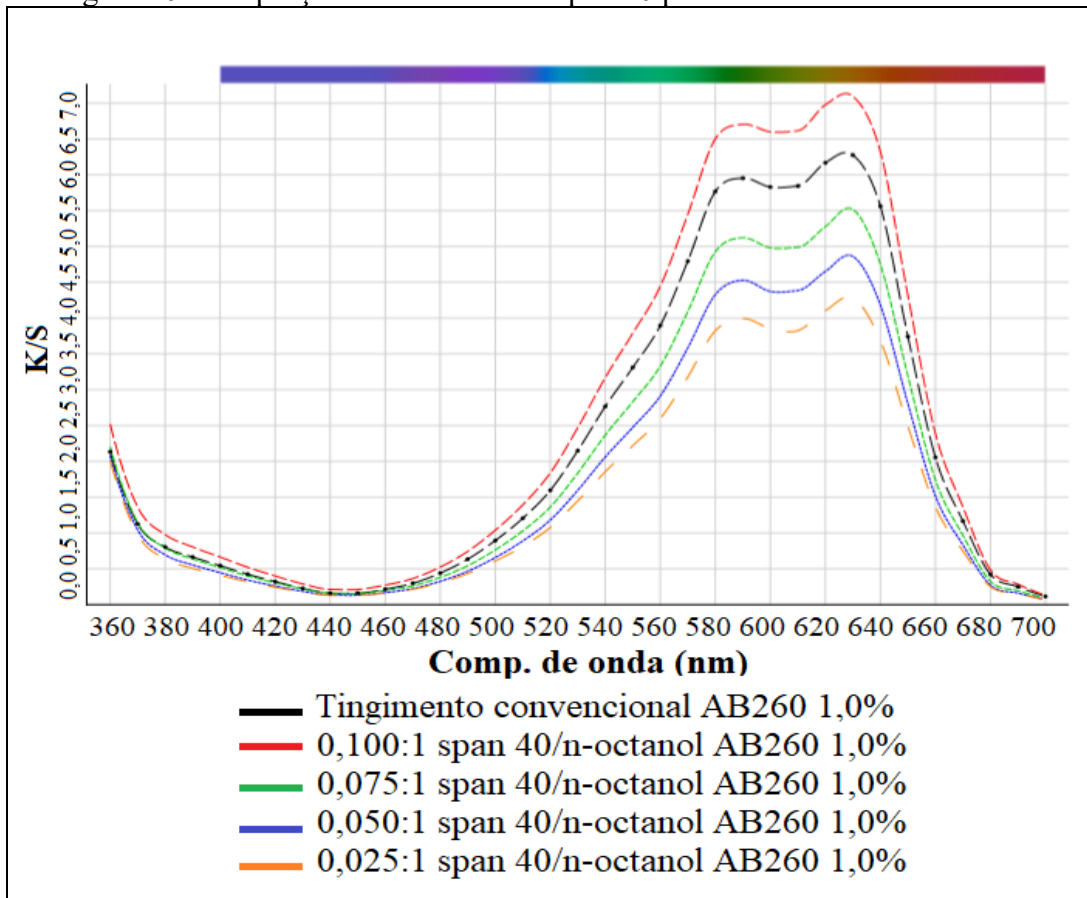
emulsão resultou em uma melhor dissolução com o solvente óleo de soja, proporcionando maior interação entre o corante e o substrato, ultrapassando a K/S do tingimento convencional. Desta forma, a relação de surfactante/co-surfactante 0,100:1 (g:mL) ficou definida como parâmetro constante para determinação dos demais ensaios e processos de tingimento realizados.

Figura 25 – Proporções de surfactante Tween 80 para co-surfactante n-octanol.



Fonte: Autora (2020).

Figura 26 – Proporções de surfactante Span 40 para co-surfactante n-octanol.



Fonte: Autora (2020).

Os corantes ácidos AY127 e AR também foram empregados na metodologia de tingimento, a fim de verificar o comportamento da K/S na presença dos surfactantes Tween 80 e Span 40. Para todos os corantes avaliados os tingimentos com Tween 80 apresentaram maiores ΔE em relação ao Span 40, tornando a aplicação de suas coordenadas cromáticas distantes do cenário atual de tingimento. Em contrapartida, os ensaios com o surfactante Span 40 em ambas as concentrações de corante no tingimento, alcançaram diferenças de cor imperceptíveis ao olho humano ($\Delta E \approx 1,0$), aproximando-se do tingimento convencional. Segundo a AATCC (2010), valores de ΔE acima de 4,0 são visíveis para um observador comum, enquanto que valores de $\Delta E = 2,0$ são visíveis para um observador treinado. A Tabela 4 apresenta as diferenças de cor obtidas pela comparação de ambos os surfactantes utilizados com o tingimento convencional.

Tabela 4 – Diferenças de cor do tingimento não-aquoso para cada surfactante e corante aplicado.

Surfactantes/ co-surfactante	Concentração (%) s.p.m	ΔE		
		AY127	AB260	AR
Tween 80/ n-octanol	1,0	1,91	4,30	6,66
	0,5	1,19	2,29	4,44
Span 40/ n-octanol	1,0	0,95	0,70	0,08
	0,5	1,02	0,50	0,41

Fonte: Autora (2019).

A Tabela 5 mostra a força colorística de cada ensaio realizado. Além de os tingimentos compostos por Tween 80 apresentarem elevadas diferenças de cor, resultaram em baixa força colorística. O HLB dos surfactantes empregados influencia diretamente na força colorística dos tingimentos. O baixo HLB do Span 40 proporcionou uma emulsão mais estável, favorecendo a difusão do corante na fibra e atingindo forças colorísticas similares ao tingimento convencional, bem como um melhor nivelamento tintorial comparado ao surfactante Tween 80. As maiores forças colorísticas alcançadas para os corantes AB260 e AY127 foram nos tingimentos com concentrações de 0,5 % de corante s.p.m, porém o corante AR obteve forças semelhantes nas duas concentrações averiguadas.

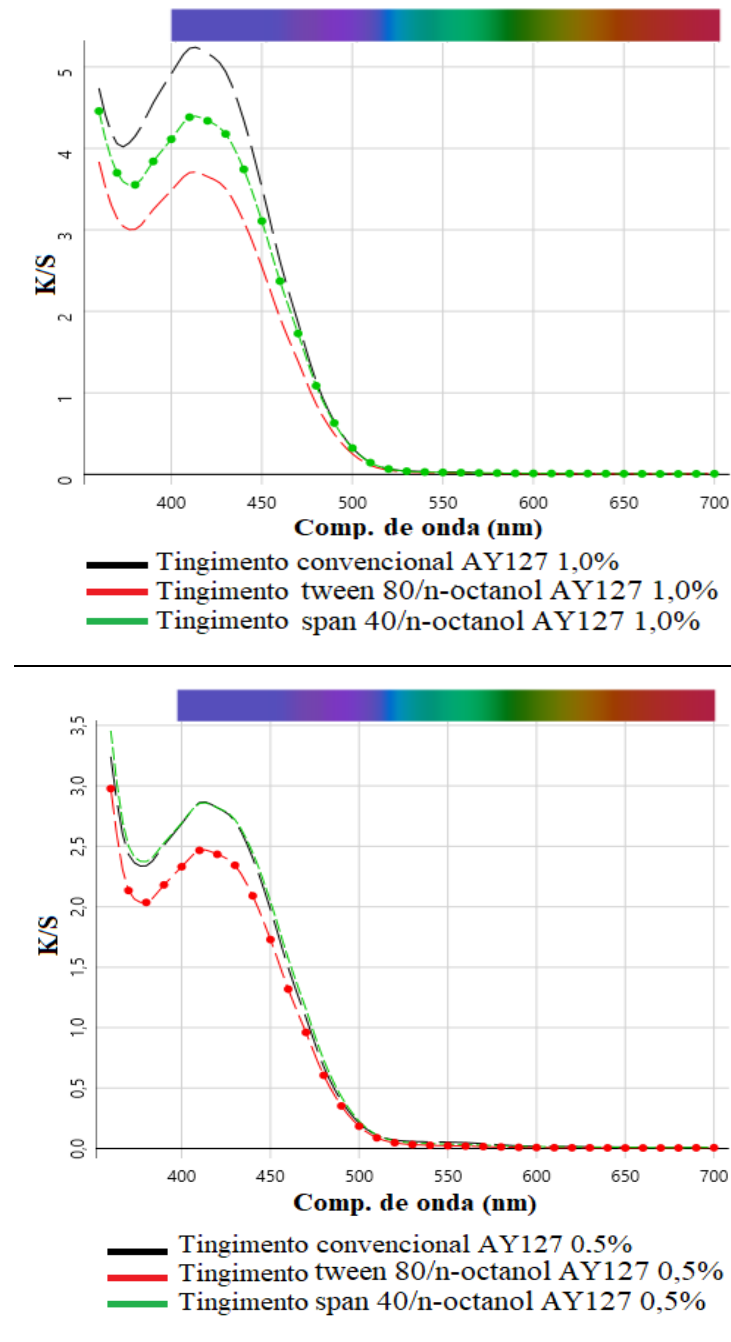
Tabela 5 – Força colorística de cada corante e método desenvolvido.

Métodos	Concentração (%) s.p.m	Força colorística (%)		
		AB260	AY127	AR
Convencional	1,0	100,00	100,00	100,00
	0,5	100,00	100,00	100,00
Tween 80/ n-octanol	1,0	63,32	71,97	36,86
	0,5	70,30	86,25	50,07
Span 40/ n-octanol	1,0	95,47	87,25	99,08
	0,5	108,65	101,88	99,84

Fonte: Autora (2019).

A intensidade de cor obtida em análises no espectrofotômetro para o corante AY127 em ambas as concentrações está representada na Figura 27. Os diagramas dos corantes AB260 e AR estão apresentados nas Figuras A01 e A02 no Apêndice A – Intensidade colorística dos tingimentos não-aquosos.

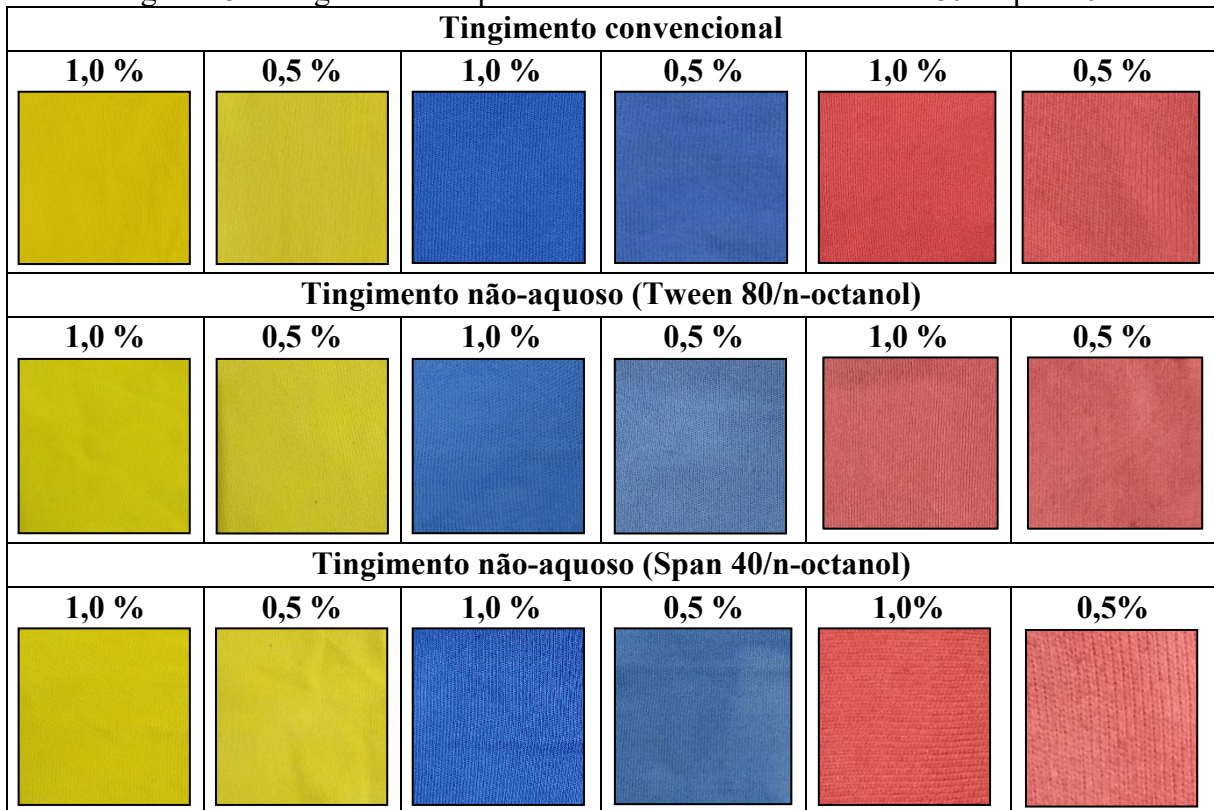
Figura 27 – K/S do corante AY127 a 1,0 % e 0,5 % s.p.m para ambos os surfactantes.



Fonte: Autora (2020).

A Figura 28 evidencia a reprodutibilidade do tingimento não-aquoso para ambos os surfactantes avaliados. O Tween 80 obteve alta diferença de cor e baixa intensidade colorística relacionado com o tingimento convencional. Contudo, com o Span 40 foi possível alcançar um rendimento satisfatório, garantindo a tonalidade e uniformidade do tingimento em ambas as concentrações. As características cromáticas do substrato não sofreram modificações, proporcionando um tingimento com baixo volume de banho, 1:10 (g:mL), e sem eletrólitos.

Figura 28 – Tingimentos de poliamida com surfactantes Tween 80 e Span 40.



Fonte: Autora (2019).

4.2.2 Tingimento de algodão

Os tingimentos de algodão realizados com emulsão não-aquosa óleo de soja/Span 40/n-octanol não apresentaram boas igualizações com os corantes utilizados, resultando em manchas nos substratos e uniformidade desigual quando comparados com o tingimento convencional. A Tabela 6 representa a ΔE em três pontos de manchas distintos para cada concentração e corante avaliado. Como pode-se perceber, as variações colorísticas foram extremamente altas para os corantes B19 e R195, em ambas as concentrações. O tingimento com o corante G186 representou uma menor intensidade de manchas em relação aos demais corantes utilizados.

Tabela 6 – Diferenças de cor do tingimento não-aquoso de algodão para cada corante aplicado.

Surfactante/ co-surfactante	Concentração (%) s.p.m	Manchas	ΔE		
			G186	B19	R195
Span 40/ n-octanol	1,0	1	1,24	14,26	20,90
		2	2,44	18,56	25,15
		3	5,82	9,30	23,95
	0,5	1	4,41	8,37	5,10
		2	1,27	6,39	5,93
		3	1,20	8,84	13,03

Fonte: Autora (2022).

A Tabela 7 mostra que para todos os corantes e concentrações avaliadas houve grandes oscilações de intensidade colorística nas manchas quantificadas, resultando em um processo de tingimento não uniforme, nos quais não foi possível reproduzir o método convencional.

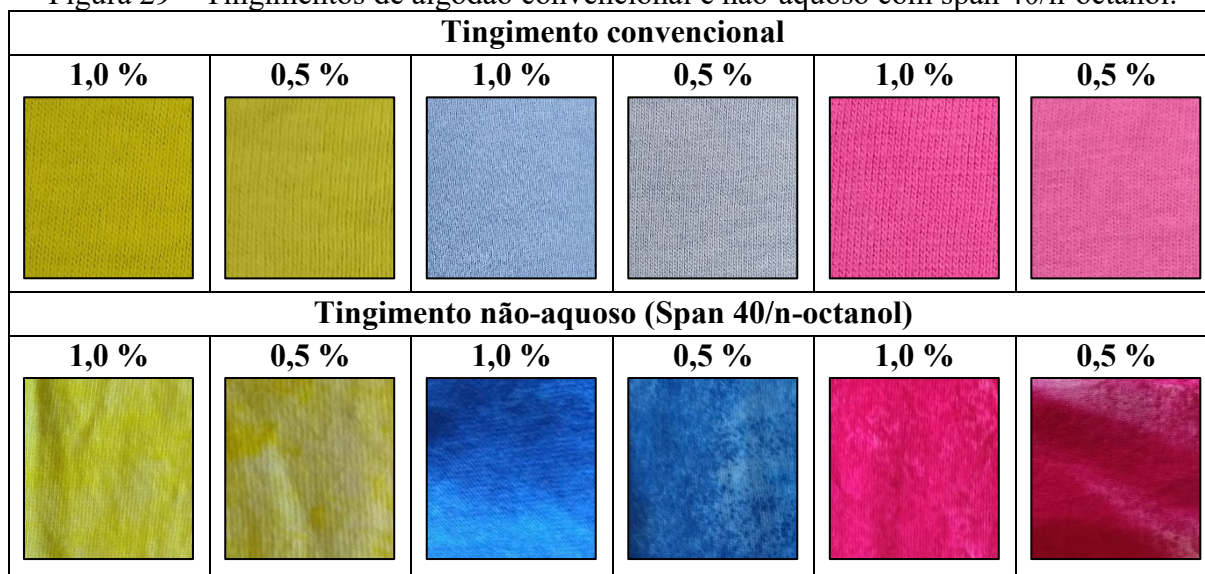
Tabela 7 – Força colorística para cada corante aplicado no tingimento não-aquoso de algodão.

Surfactante/ co-surfactante	Concentração (%) s.p.m	Mancha	Força colorística (%)		
			G186	B19	R195
Span 40/ n-octanol	1,0	1	92,40	479,81	603,43
		2	74,50	102,53	693,12
		3	576,79	649,75	603,825
	0,5	1	373,91	476,32	427,76
		2	174,01	329,67	533,73
		3	147,60	515,50	561,24

Fonte: Autora (2022).

Considerando esses resultados, não foi aplicado a cinética de tingimento, bem como os ensaios de solidez, visto que o tingimento não-aquoso não contempla um processo satisfatório. A Figura 29 representa a qualidade dos tingimentos realizados com Span 40/n-octanol para o substrato de algodão.

Figura 29 – Tingimentos de algodão convencional e não-aquoso com span 40/n-octanol.



Fonte: Autora (2020).

4.3 VARIAÇÃO DO CO-SURFACTANTE

4.3.1 Tingimento de poliamida

Visando identificar o comportamento dos tingimentos não-aquosos em diferentes propriedades de emulsões, foi realizado um tingimento de poliamida composto por Span 40 e etanol. Conforme mostra a Tabela 8, as diferenças de cor encontradas foram superiores as obtidas com o co-surfactante n-octanol na seção 4.2.1 (Tabela 4), com exceção do corante ácido AR na concentração de 0,5 % s.p.m. Entretanto, esses resultados são aceitáveis, visto que estão associados a variação da intensidade colorística dos substratos com aplicação do co-surfactante etanol.

Tabela 8 – Diferenças de cor do tingimento não-aquoso de poliamida para cada corante aplicado.

Surfactante/ co-surfactante	Concentração (%) s.p.m	ΔE		
		AY127	AB260	AR
Span 40/etanol	1,0	1,39	3,02	1,69
	0,5	5,54	1,85	0,45

Fonte: Autora (2020).

De acordo com a Tabela 9, os tingimentos com o corante AY127 apresentaram forças colorísticas superiores ao tingimento convencional, sendo um parâmetro pertinente a diferença de cor encontrada para esse corante. Embora os corantes AB260 e AR na concentração de 1,0 % s.p.m não alcancem elevadas intensidades colorísticas, suas tonalidades não divergiram

das coordenadas cromáticas do tingimento convencional. Entretanto, os tingimentos com menores concentrações de corantes obtiveram maiores intensidades colorísticas e consequentemente, menores diferenças de cor.

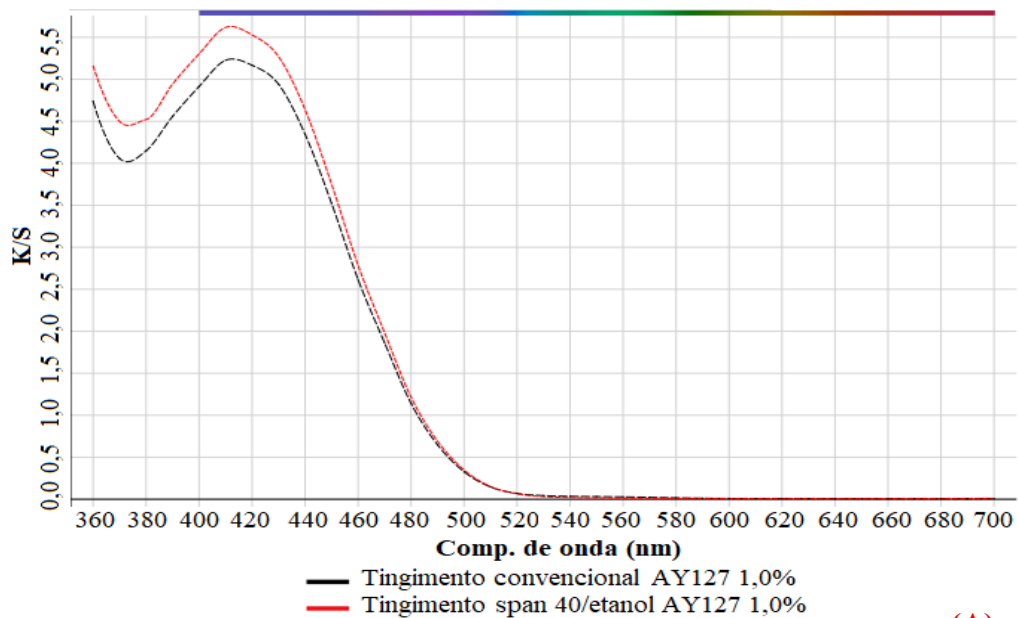
Tabela 9 – Força colorística de cada corante e método desenvolvido.

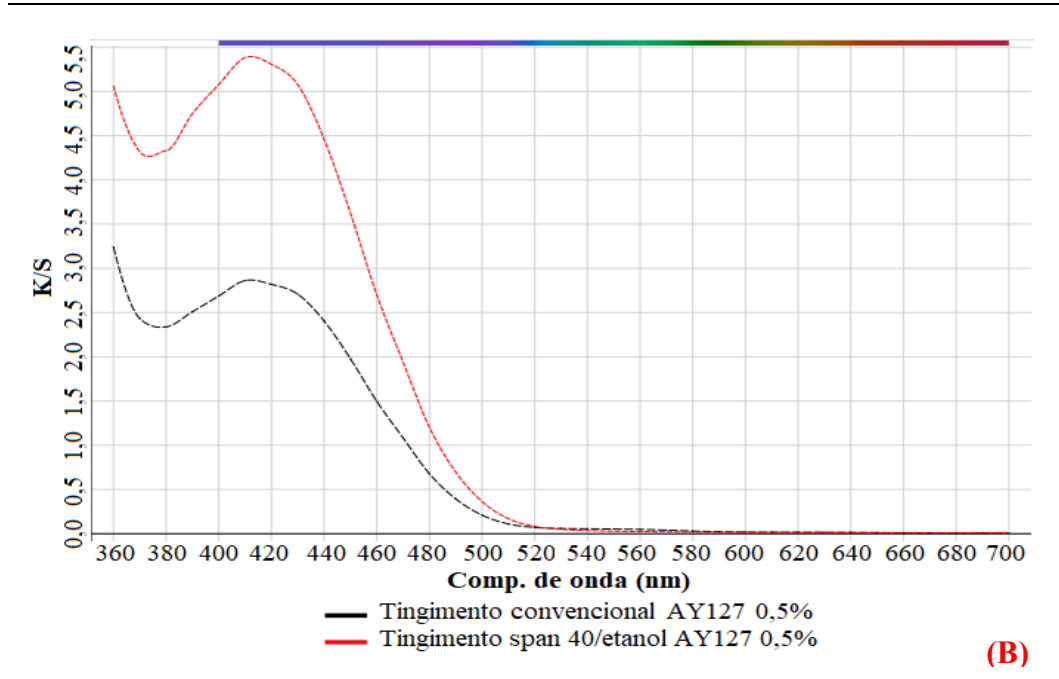
Métodos	Concentração (%) s.p.m	Força colorística (%)		
		AY127	AB260	AR
Convencional	1,0	100,00	100,00	100,00
	0,5	100,00	100,00	100,00
Span 40/etanol	1,0	106,39	79,29	76,65
	0,5	181,75	97,63	94,56

Fonte: Autora (2020).

A Figura 30 representa a intensidade de cor obtida em análises no espectrofotômetro para o corante AY127 em ambas concentrações. Os diagramas de K/S dos corantes AB260 e AR estão apresentados nas Figuras A03 e A04 no Apêndice A – Intensidade colorística dos tingimentos não-aquosos.

Figura 30 – K/S do corante AY127 a 1,0 % (A) e 0,5 % (B) s.p.m para ambos os surfactantes.

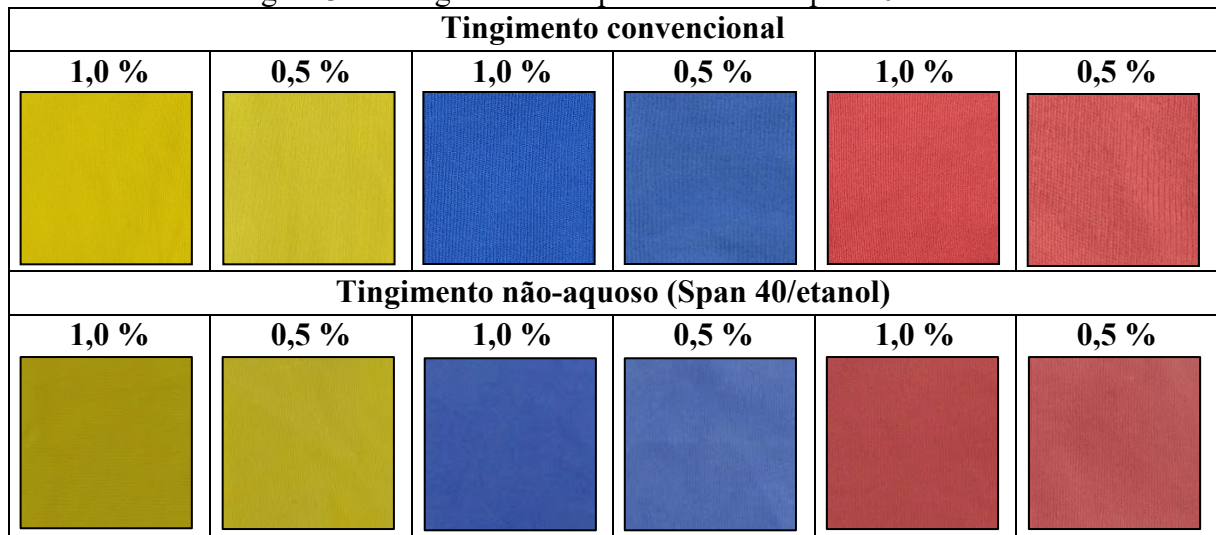




Fonte: Autora (2020).

A Figura 31 mostra a reprodutibilidade do tingimento não-aquoso utilizando a emulsão composta por Span 40/etanol de cada corante, bem como o tingimento convencional.

Figura 31 – Tingimentos de poliamida com span 40/etanol.



Fonte: Autora (2020).

4.3.2 Tingimento de algodão

Por meio das melhores condições adquiridas no tingimento de poliamida e com o objetivo de avaliar o comportamento de outro substrato em meio não-aquoso, foi realizado o

tingimento de algodão. Conforme mostra a Tabela 10, as diferenças de cor alcançadas nesse processo foram superiores ao tingimento convencional, sendo perceptível ao olho humano ($\Delta E > 2,0$). A discrepância da variação de cor encontrada está relacionada a intensidade colorísticas das amostras, visto que elevados rendimentos foram atingidos (Tabela 11). Porém as matizes cromáticas permaneceram semelhantes às do tingimento convencional.

Tabela 10 – Diferenças de cor do tingimento não-aquoso de algodão para cada corante aplicado.

Surfactante/ co-surfactante	Concentração (%)		ΔE	
	s.p.m	G186	B19	R195
Span 40/etanol	1,0	2,14	4,39	8,07
	0,5	3,02	1,07	7,46

Fonte: Autora (2019).

Com base nos resultados da Tabela 11, as forças colorísticas alcançadas para os corantes G186 e R195, em ambas concentrações no método não-aquoso, foram superiores ao tingimento convencional. O corante reativo diluído em baixo volume de água é insolúvel ao solvente óleo de soja, mas possui alta afinidade com a fibra, facilitando sua adsorção na superfície do algodão. Desta forma, devido as soluções estarem mais concentradas, o método possibilitou alcançar elevadas forças colorísticas.

Tabela 11 – Força colorística de cada corante e método desenvolvido.

Métodos	Concentração (%)		Força colorística (%)		
	s.p.m	G186	B19	R195	
Convencional	1,0	100,00	100,00	100,00	
	0,5	100,00	100,00	100,00	
Span 40/etanol	1,0	163,26	98,13	382,65	
	0,5	167,70	58,36	351,44	

Fonte: Autora (2019).

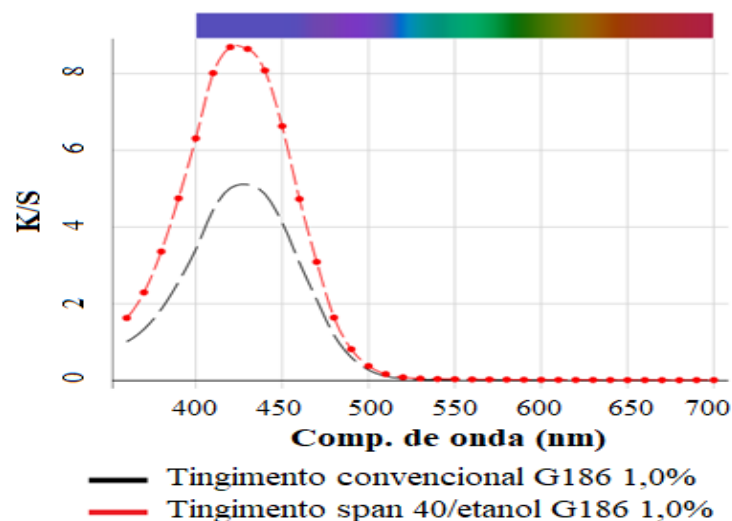
De acordo com a pesquisa de Wang *et al.* (2016), esse sistema de tingimento consegue atingir altos rendimentos colorísticos, pois o corante reativo está disperso em um menor volume de água. Para Yi, Deng, Sun (2014) e Tang *et al.* (2017), a água solubilizada no interior da micela reversa apresenta uma menor polaridade, diminuindo o grau de ionização e a força de repulsão entre a molécula de corante e a fibra, que por sua vez, aumenta a capacidade de adsorção do corante.

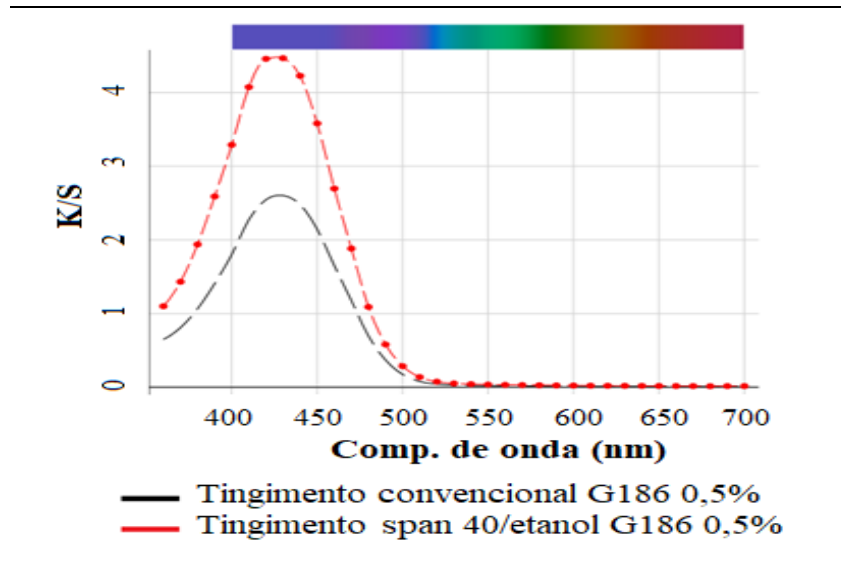
As amostras tintas com o corante B19 revelaram uma menor afinidade tintorial com a fibra, apresentando uma força colorística definitivamente inferior ao método convencional na concentração de 0,5 % de corante. Segundo Wang *et al.* (2016), a elevada K/S também está interligada com a quantidade de grupos reativos disponíveis na molécula do corante. No estudo de Wang *et al.* (2018), ocorreu um comportamento semelhante ao tingimento de algodão com os corantes empregados. Como as estruturas moleculares dos corantes G186 e R195 são formadas por dois grupos reativos, clorotriazina e vinilsulfona, a sua reação com o substrato é maior do que com o corante B19, na qual é composto apenas pelo grupo reativo vinilsulfona. Desta forma, empregando corantes bifuncionais foi possível alcançar elevadas K/S em relação ao corante monofuncional, devido à maior afinidade entre o corante e a fibra com a presença de mais grupos reativos.

Esse método de tingimento proporcionou uma grande redução de água comparado com o tingimento convencional. O seu consumo é equivalente a diluições de corantes e barrilha, utilizando apenas 0,967 mL, enquanto que, são necessários 20 mL de água para um tingimento convencional de relação de banho 1:10 (g:mL). Essa diferença representa uma redução de aproximadamente 95 % do consumo de água empregado atualmente nos tingimentos convencionais.

A Figura 32 representa o comportamento da intensidade colorística em ambas as concentrações de corante G186 e método de tingimento aplicado. Os diagramas de intensidade colorística dos demais corantes são apresentados nas Figuras A05 e 06 no Apêndice A – Intensidade colorística dos tingimentos não-aquosos.

Figura 32 – K/S para cada concentração do corante G186 e método de tingimento.





Fonte: Autora (2020).

O desempenho colorístico nos substratos de algodão para cada método de tingimento aplicado, estão representados na Figura 33. Os corantes G186 e R195 apresentaram elevadas K/S no método não-aquoso. Apenas o corante B19 obteve um comportamento inverso, que está interligado às reações químicas da estrutura do corante com a emulsão desenvolvida. Contudo, a aplicação do co-surfactante etanol possibilitou um elevado rendimento de cor para os corantes G186 e R195, podendo ser uma alternativa para eliminar a utilização de eletrólitos no processo, bem como diminuir o volume de água e percentual de corante em relação ao método convencional.

Figura 33 – Tingimentos de algodão.

Tingimento convencional					
1,0 %	0,5 %	1,0 %	0,5 %	1,0 %	0,5 %
Tingimento não-aquoso (Span 40/etanol)					
1,0 %	0,5 %	1,0 %	0,5 %	1,0 %	0,5 %

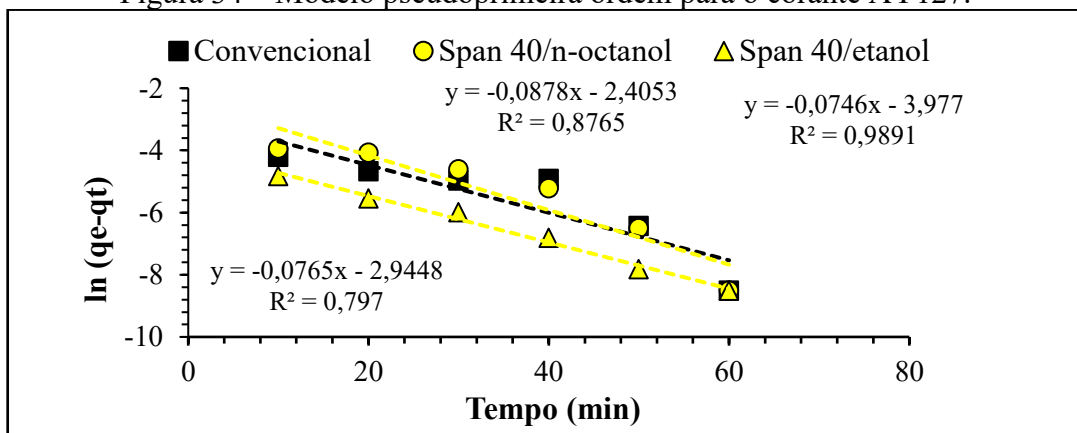
Fonte: Autora (2020).

Os tingimentos não-aquosos na concentração de 0,5 % de corante não apresentaram uniformidade equivalente ao processo convencional, exibindo manchas para os três corantes avaliados. Segundo Salem (2010), quanto maior a concentração de corante no banho, maior é sua substantividade no processo. Portanto, a baixa concentração de corante não favoreceu a uniformidade desses tingimentos.

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE TINGIMENTO SOBRE A FIBRA DE POLIAMIDA

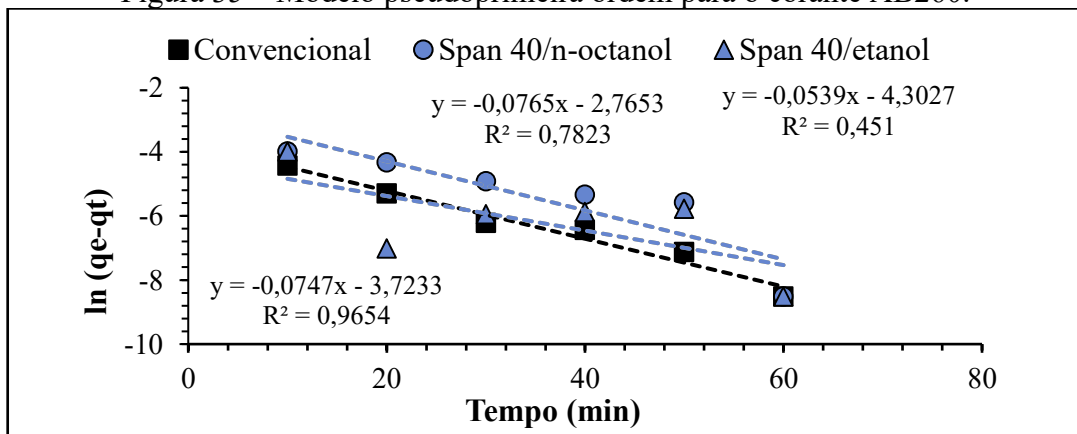
Com a cinética de tingimento é possível determinar a taxa com que ocorre o deslocamento do corante ao substrato, bem como a temperatura e quantidade de corante que se atinge o equilíbrio. As Figuras 34, 35 e 36 representam o modelo pseudoprimeira ordem aplicado aos tingimentos de poliamida com os corantes AY127, AB260 e AR aos processos convencionais e não-aquosos (Span 40/n-octanol) e (Span 40/etanol).

Figura 34 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante AY127.



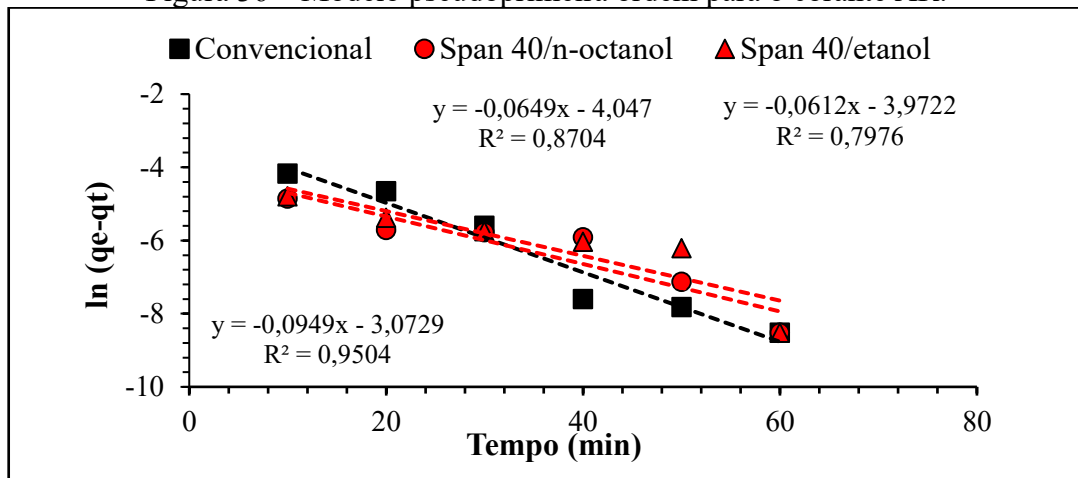
Fonte: Autora (2020).

Figura 35 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante AB260.



Fonte: Autora (2020).

Figura 36 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante AR.

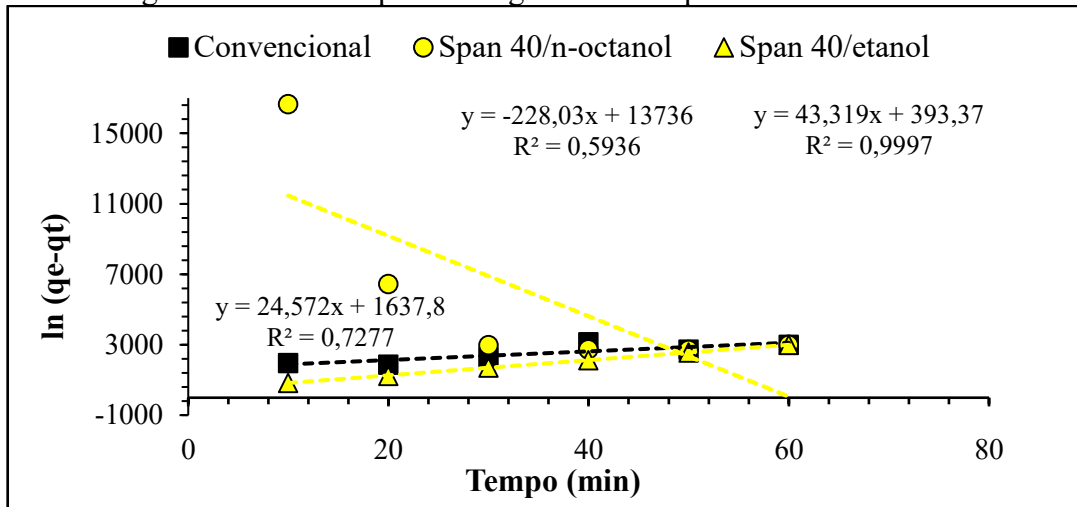


Fonte: Autora (2020).

Atráves das análises acima, pode-se perceber que o modelo de pseudoprimeira ordem representa a adsorção do tingimento de poliamida para o processo convencional. Com exceção do corante AY127, os R² alcançaram bons desempenhos nesse processo, apresentando resultados acima de 0,950. Em relação aos tingimentos não-aquosos, pode-se afirmar que os corantes ácidos AY127 e AR obtiveram correlações semelhantes no método não-aquoso com Span 40/n-octanol, apresentando um R² de aproximadamente 0,870. Além disso, o corante AY127 no método com Span 40/etanol obteve um ótimo ajuste (R² = 0,989) ao modelo de pseudoprimeira ordem, porém os corantes AB260 e AR não apresentaram altos rendimentos nesse processo. O corante AB260 alcançou um bom R² apenas para o método não-aquoso com surfactante n-octanol, resultando em 0,782.

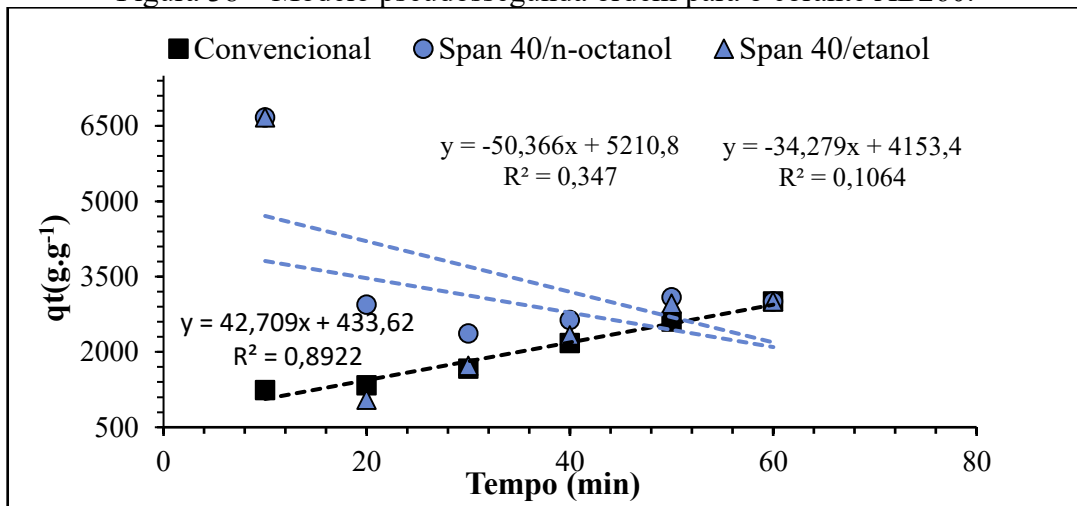
As Figuras 37, 38 e 39 representam os ajustes ao modelo de pseudosegunda ordem para cada método e corante avaliado. O corante ácido AY127 para o método de tingimento não-aquoso com Span 40/etanol apresentou um R² = 0,999, representando um excelente ajuste ao modelo de pseudosegunda ordem. O corante AR também obedeceu o modelo cinético de pseudosegunda ordem em ambos os tingimentos não-aquosos avaliados, apresentando um R² de 0,991 para o método com Span 40/n-octanol e 0,992 para o processo com Span 40/etanol. Entretanto, em ambos os métodos de tingimento não-aquosos o corante AB260 não obedeceu o modelo cinético de pseudosegunda ordem, devido o baixo R² adquirido.

Figura 37 – Modelo pseudossegunda ordem para o corante AY127.



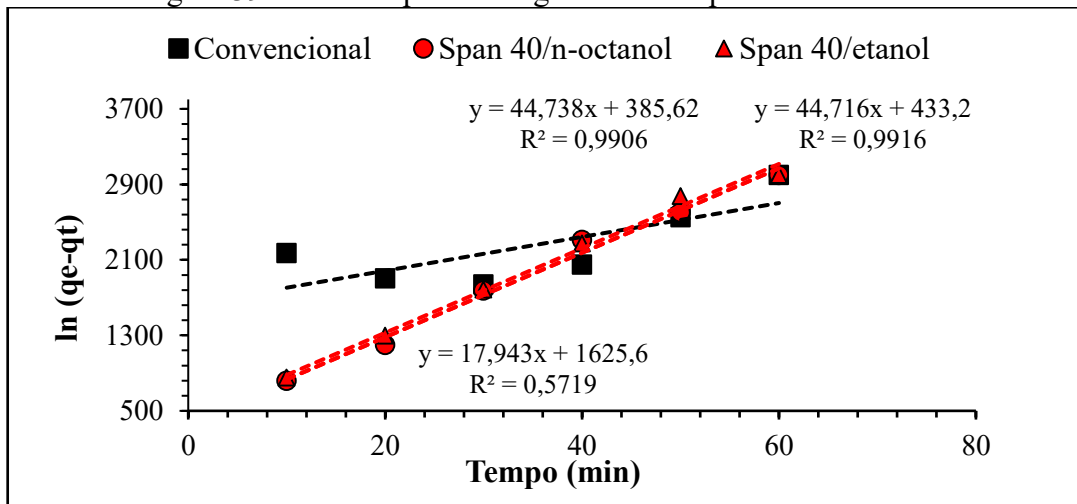
Fonte: Autora (2020).

Figura 38 – Modelo pseudossegunda ordem para o corante AB260.



Fonte: Autora (2020).

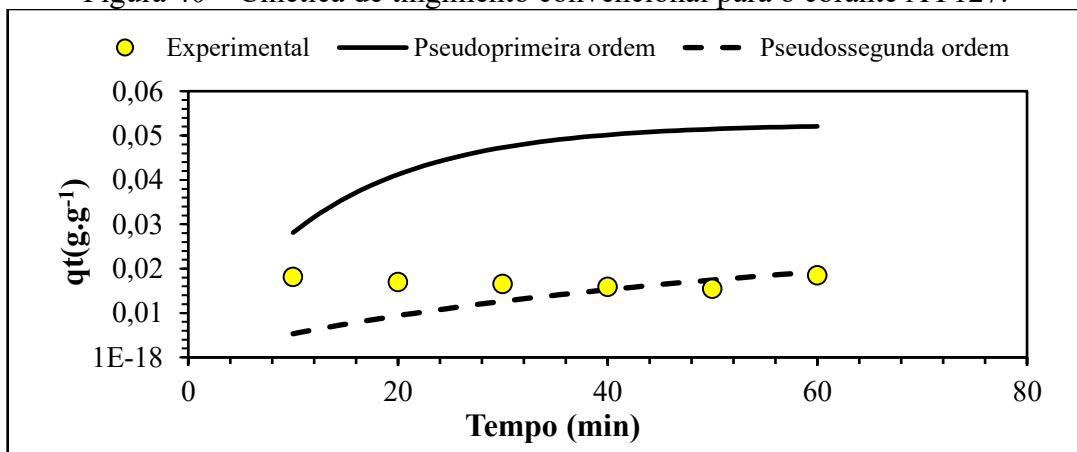
Figura 39 – Modelo pseudossegunda ordem para o corante AR.



Fonte: Autora (2020).

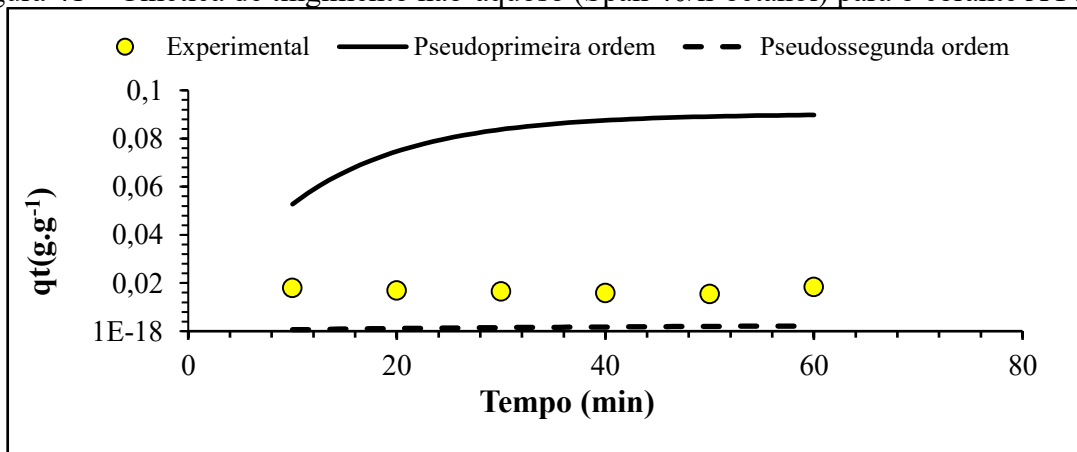
As Figuras 40, 41 e 42 representam as cinéticas dos tingimentos convencional e não-aquosos a 1,0 % de corante AY127 s.p.m. O tempo de equilíbrio ocorreu em aproximadamente 30 minutos de tingimento para o método não-aquoso com Span 40/etanol. O tingimento convencional e não-aquoso formado por Span 40/n-octanol apresentaram equilíbrios instantâneos, com rápida velocidade e adsorção constante. Dentre os métodos empregados com o corante AY127, somente a adsorção composta por Span 40/etanol apresentou um comportamento crescente de tingimento, com baixa velocidade até atingir a concentração máxima de corante e se manter constante. A cinética dos tingimentos com os corantes AB260 e AR estão representadas nas Figuras B01 a B06 no Apêndice B – Cinética dos tingimentos realizados.

Figura 40 – Cinética de tingimento convencional para o corante AY127.



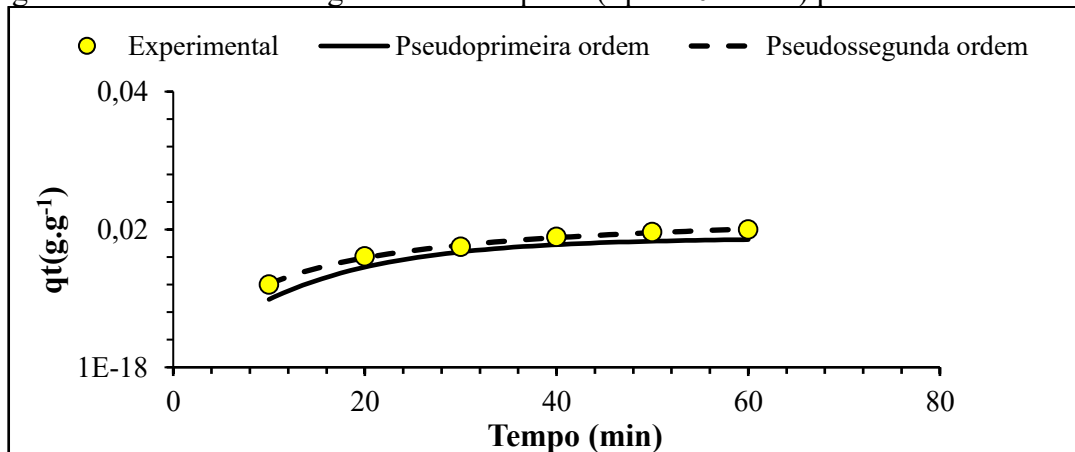
Fonte: Autora (2020).

Figura 41 – Cinética de tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) para o corante AY127.



Fonte: Autora (2020).

Figura 42 – Cinética de tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) para o corante AY127.



Fonte: Autora (2020).

De acordo com a Tabela 12, o modelo cinético que melhor representa os tingimentos de poliamida no método convencional é o pseudoprimeira ordem, visto que obteve um R^2 próximo de 1, com exceção do corante AY127. A velocidade de adsorção do corante ácido AR foi a mais rápida dentre os corantes avaliados. Em contrapartida, os modelos cinéticos dos tingimentos não-aquosos obtiveram representações distintas. O método com Span 40/etanol para o corante AY127 apresentou comportamentos híbridos, ajustando-se em ambos os modelos cinéticos. O corante AB260 não resultou em bons ajustes para ambos modelos, sendo representado pelo modelo de pseudoprimeira ordem para o método com Span 40/n-octanol. Logo, o corante AR ajustou-se ao modelo de pseudossegunda ordem nos dois métodos de tingimento não-aquosos. Contudo, a maior taxa de adsorção ocorreu no modelo cinético de pseudossegunda ordem para todos os corantes avaliados.

Tabela 12 – Comparação dos modelos cinéticos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem em tingimentos de poliamida.

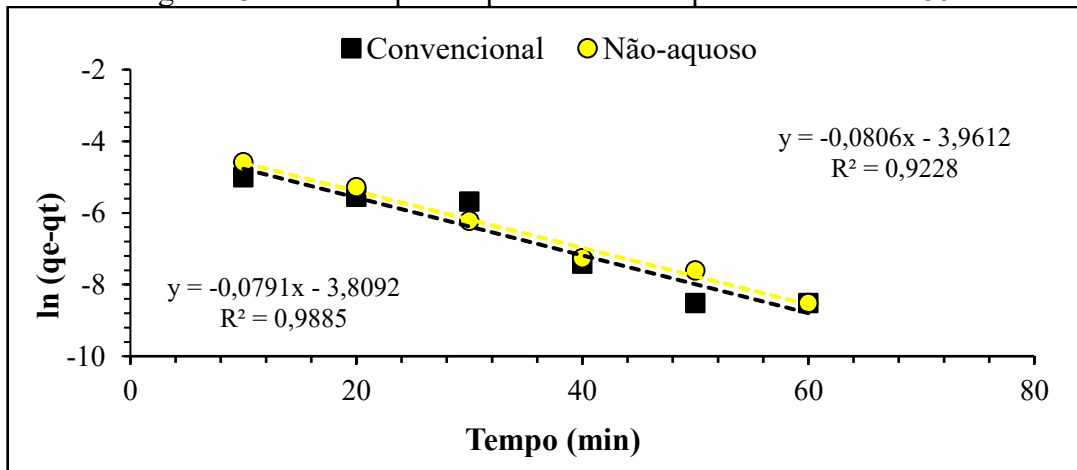
Corantes	Métodos	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
		K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
AY127	Convencional	0,0765	0,0526	0,7970	0,3685	0,0407	0,7277
	Span 40/n-octanol	0,0902	0,0878	0,8765	3,7862	0,0044	0,5936
	Span 40/etanol	0,0746	0,0187	0,9891	4,7702	0,0231	0,9997
AB260	Convencional	0,0241	0,0747	0,9654	4,2067	0,0234	0,8922
	Span 40/n-octanol	0,0765	0,0629	0,7823	0,4868	0,0198	0,3470
	Span 40/etanol	0,0539	0,0135	0,4510	0,2829	0,0292	0,1064
AR	Convencional	0,0949	0,0462	0,9504	0,1980	0,0557	0,5719
	Span 40/n-octanol	0,0649	0,0175	0,8704	5,1905	0,0223	0,9906
	Span 40/etanol	0,0612	0,0188	0,7976	4,6158	0,0224	0,9916

Fonte: Autora (2020).

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE TINGIMENTO SOBRE A FIBRA DE ALGODÃO

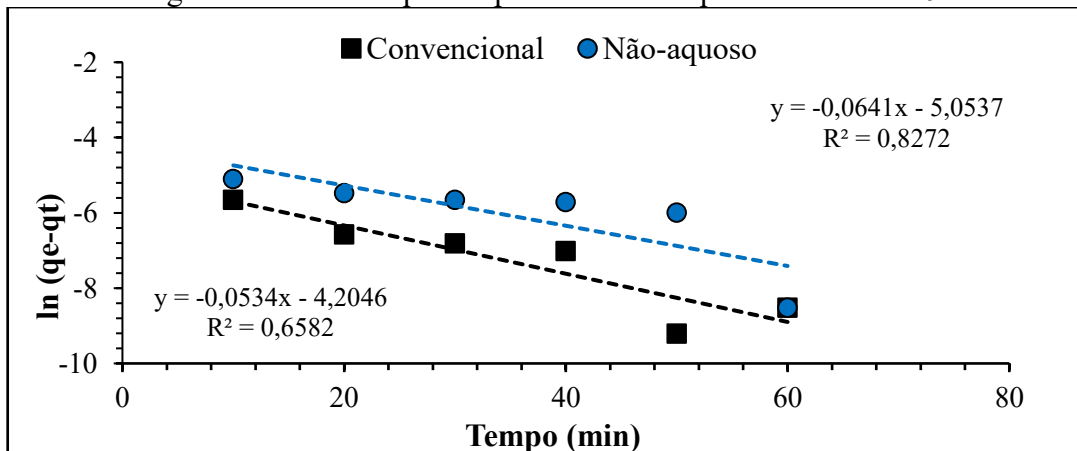
A cinética dos tingimentos foi determinada conforme procedimento descrito na seção 3.9 da metodologia e avaliada pelos modelos lineares de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem mencionados nas Equações 2 e 5. A fim de verificar qual o melhor modelo físico-químico descreve o comportamento dos tingimentos, foram realizados os ajustes dos dados experimentais de cada processo. Conforme mostram os gráficos das Figuras 43, 44 e 45, a equação do modelo cinético de pseudoprimeira ordem apresentou um comportamento linear inferior comparado ao modelo de pseudossegunda ordem para o tingimento de algodão com corante reativo.

Figura 43 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante G186.



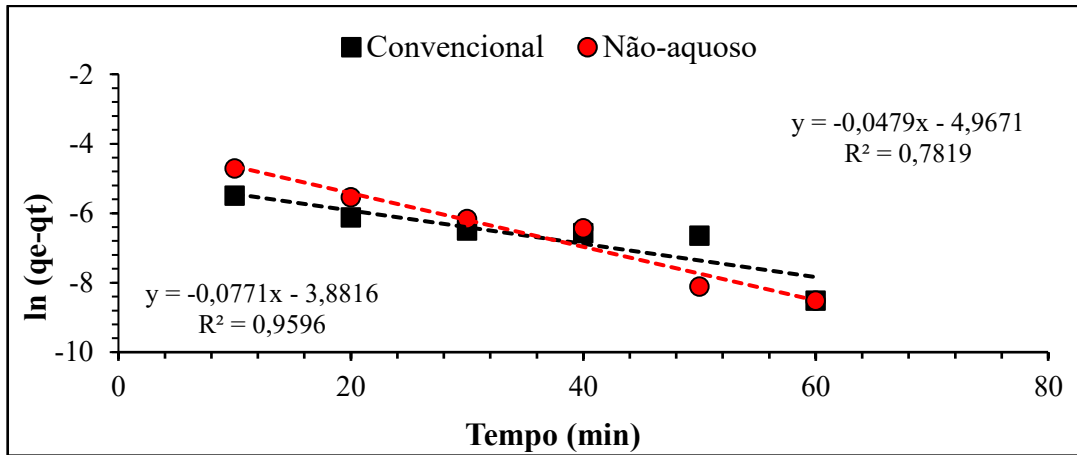
Fonte: Autora (2020).

Figura 44 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante B19.



Fonte: Autora (2020).

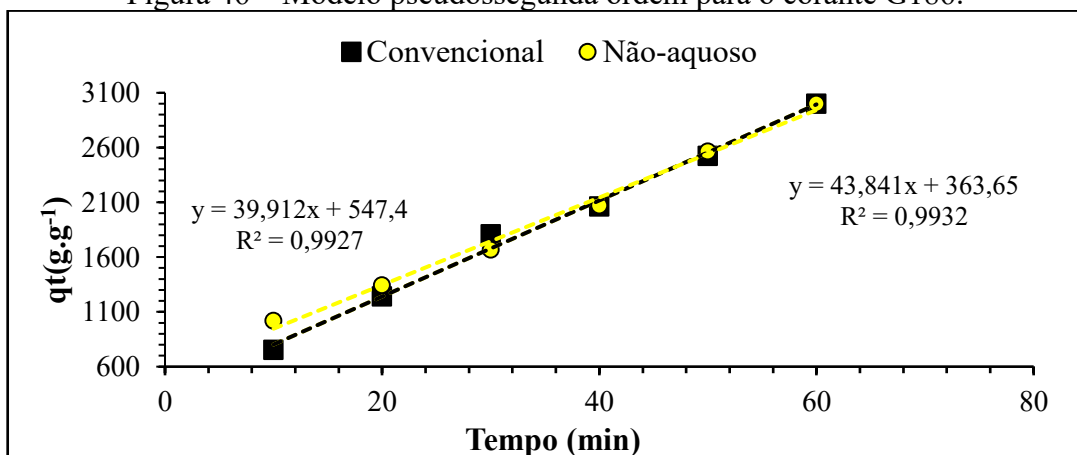
Figura 45 – Modelo pseudoprimeira ordem para o corante R195.



Fonte: Autora (2020).

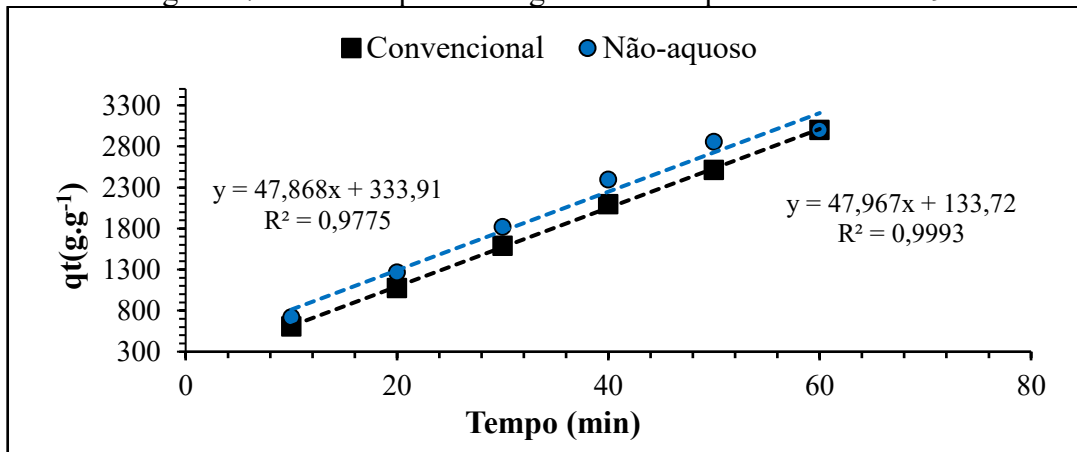
Os gráficos visualizados nas Figuras 46, 47 e 48 representam o modelo da equação da cinética pseudossegunda ordem, na qual foi possível atingir melhores ajustes de linearidade com os dados experimentais em ambos os métodos de tingimento avaliado. A alta linearidade ($R^2 > 0,993$) dos corantes G186 e R195, indicam que os tingimentos são descritos pelo método de adsorção de pseudossegunda ordem. Por sua vez, devido a menor afinidade com a fibra, o corante B19 obteve um rendimento um pouco menor do que os demais corantes aplicados no processo de tingimento. Os tingimentos com corantes reativos da pesquisa de Wang *et al.* (2018) também obedeceram o modelo cinético de pseudossegunda ordem.

Figura 46 – Modelo pseudossegunda ordem para o corante G186.



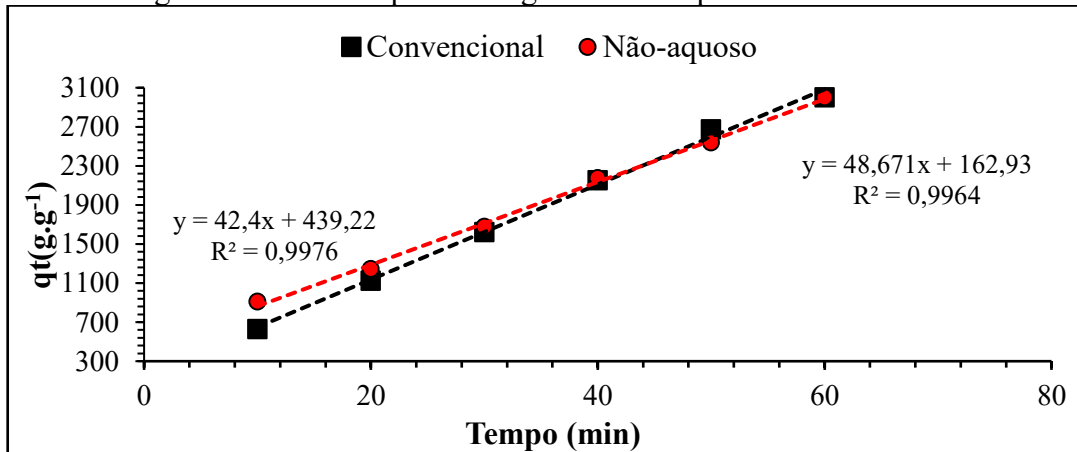
Fonte: Autora (2020).

Figura 47 – Modelo pseudosegunda ordem para o corante B19.



Fonte: Autora (2020).

Figura 48 – Modelo pseudosegunda ordem para o corante R195.



Fonte: Autora (2020).

A Tabela 13 mostra a comparação dos valores estimados de R^2 , K_1 , K_2 e q_e em relação ao experimental de ambos os modelos cinéticos aplicados aos tingimentos, confirmando a adequação do tingimento de algodão ao modelo pseudosegunda ordem com rápida adsorção, bem como o controle do mecanismo do processo por quimissorção.

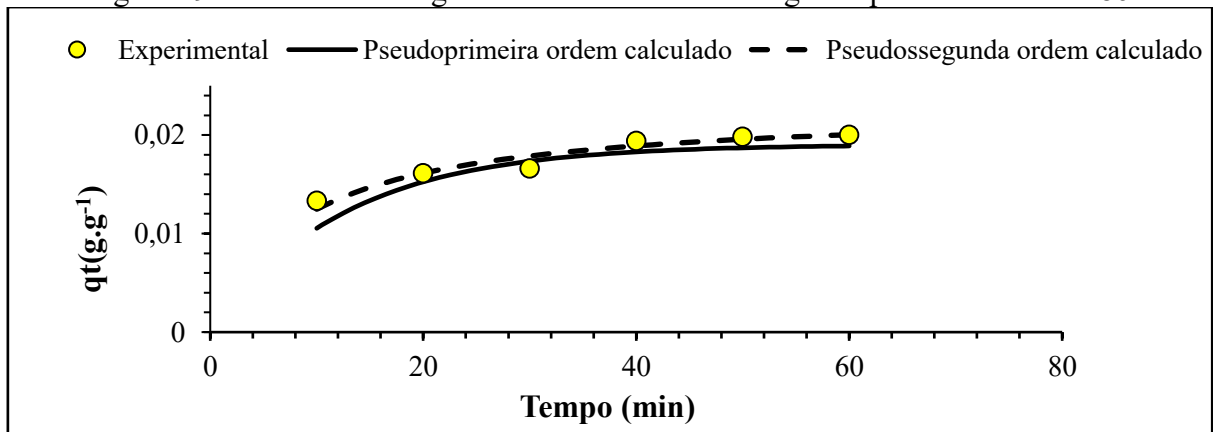
Tabela 13 – Comparação dos modelos cinéticos pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem em tingimentos de algodão.

Corantes	Métodos	Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem		
		K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
G186	Convencional	0,0806	0,0190	0,9228	5,2852	0,0228	0,9932
	Span 40/etanol	0,0791	0,0222	0,9885	2,9101	0,0250	0,9927
B19	Convencional	0,0641	0,0064	0,8272	17,219	0,0208	0,9993
	Span 40/ etanol	0,0534	0,0149	0,6582	6,8627	0,0209	0,9775
R195	Convencional	0,0479	0,0070	0,7819	14,539	0,0205	0,9964
	Span 40/etanol	0,0771	0,0206	0,9596	4,0930	0,0236	0,9976

Fonte: Autora (2020).

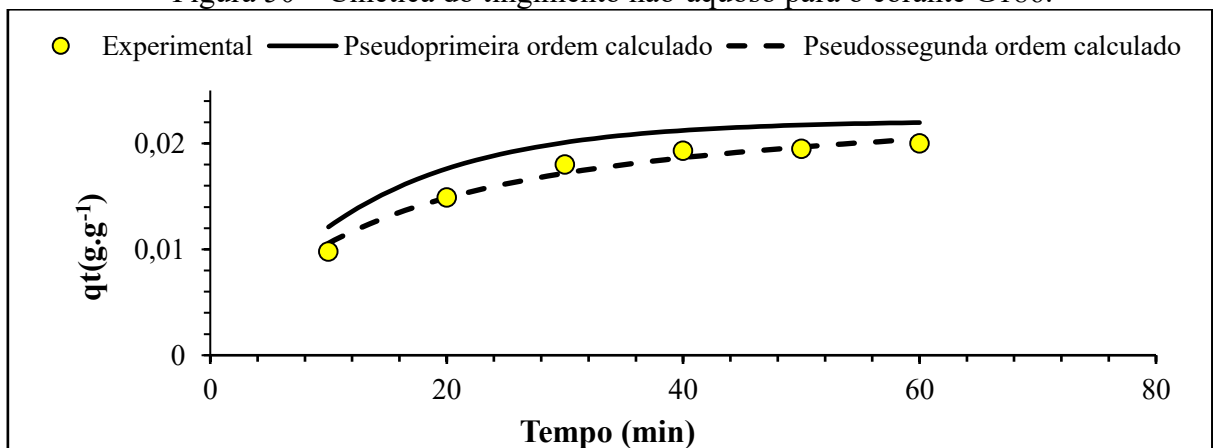
A taxa de ambos os tingimentos avaliados apresentou um deslocamento com tendência crescente de adsorção do corante ao substrato, porém com equilíbrios e forças colorísticas diferentes entre os processos e corantes utilizados. O equilíbrio ocorreu em temperatura de 60 °C para todos os tingimentos empregados, pois o método possui temperatura constante. Conforme mostram as Figuras 49 e 50, os equilíbrios do corante G186 em ambos os tingimentos ocorreram em aproximadamente 40 minutos de reação, alcançando forças colorísticas semelhantes, com uma diferença mínima de 0,12 %. O método não-aquoso apresentou uma cinética de tingimento equivalente ao tingimento convencional e ao modelo calculado de pseudossegunda ordem, proporcionando a aplicação de tingimentos com solvente óleo de soja.

Figura 49 – Cinética do tingimento convencional de algodão para o corante G186.



Fonte: Autora (2020).

Figura 50 – Cinética do tingimento não-aquoso para o corante G186.



Fonte: Autora (2020).

A cinética dos tingimentos com os corantes B19 e R195 estão representadas nas Figuras B07 a B010 no Apêndice B – Cinética dos tingimentos realizados.

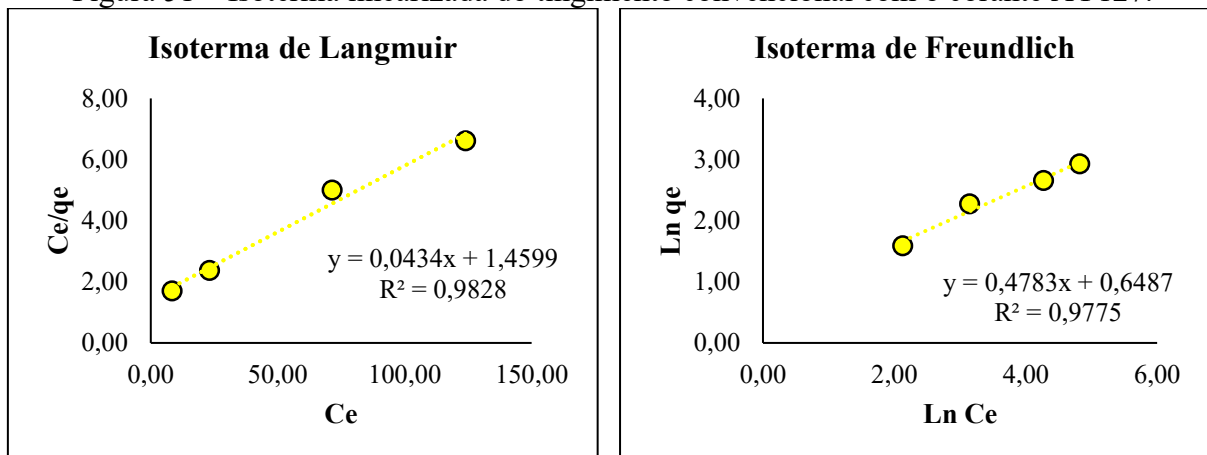
4.6 ISOTERMAS DE TINGIMENTO SOBRE A FIBRA DE POLIAMIDA

A fim de determinar as concentrações de corante no banho e na fibra, bem como compreender quais modelos termodinâmicos estão associados aos métodos de tingimento utilizados na pesquisa, foram aplicados os modelos matemáticos das isotermas de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais. As Figuras 51 a 53 representam os gráficos dos ajustes lineares em ambos modelos de equilíbrio para os tingimentos de poliamida com o corante ácido AY127.

Os dados experimentais do tingimento convencional e tingimento não-aquoso com Span 40/etanol foram facilmente ajustados ao modelo de Langmuir, apresentando um alto R^2 , sendo 0,983 para o método convencional e 0,993 para o método não-aquoso. Esse modelo descreve que as interações do corante com a fibra são mais fortes devido à polaridade oposta entre eles. Além disso, o corante possui afinidade específica com limite de saturação, visto que as regiões acessíveis da fibra também são limitadas (SALEM, 2010; BROADBENT, 2001).

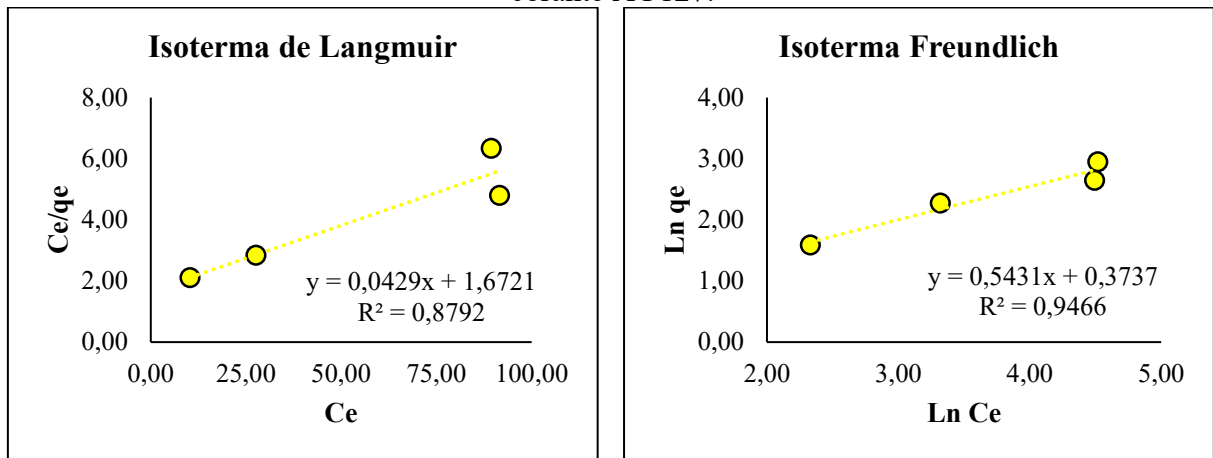
Contudo, o tingimento não-aquoso com Span 40/n-octanol obteve-se um melhor ajuste ao modelo de Freundlich, que representa interações mais fracas, visto que o meio não-aquoso para esse co-surfactante desempenhou uma menor força de repulsão eletrostática entre o corante e o substrato. Nesse modelo de isoterma, a adsorção no início do tingimento é rápida, pois as regiões estão acessíveis, porém torna-se mais lenta conforme os locais são preenchidos (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Figura 51 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com o corante AY127.



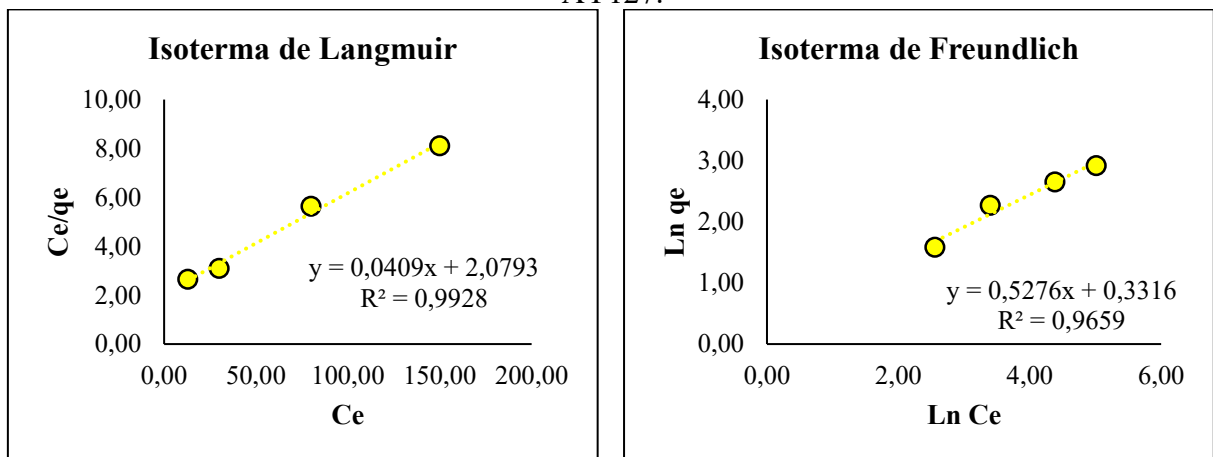
Fonte: Autora (2022).

Figura 52 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) com o corante AY127.



Fonte: Autora (2022).

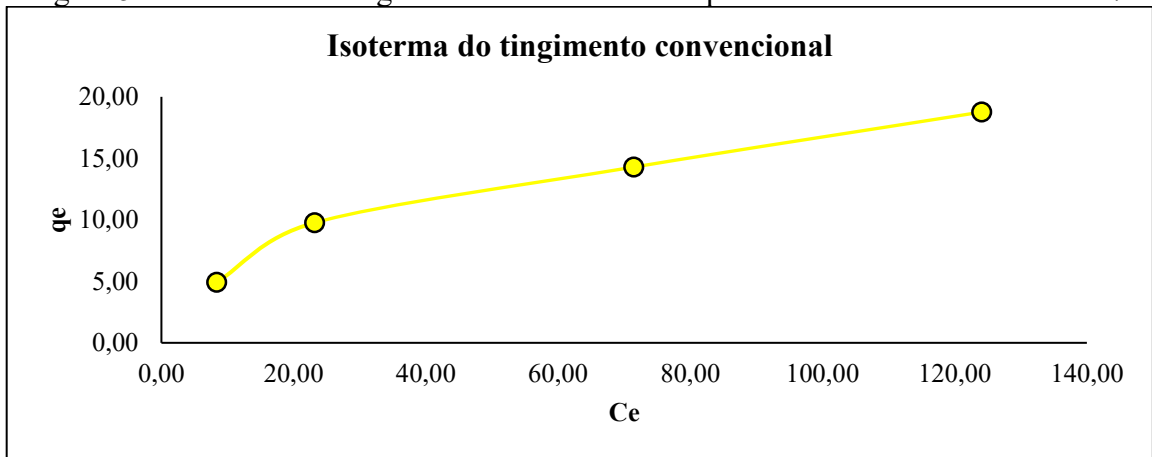
Figura 53 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com o corante AY127.



Fonte: Autora (2022).

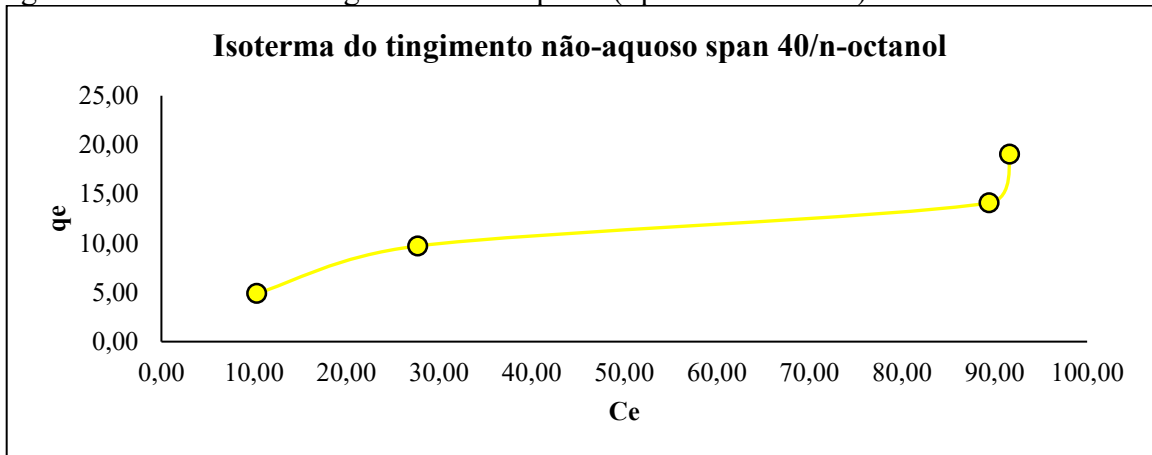
As isotermas do tingimento convencional e não-aquosos (Span 40/n-octanol) e (Span 40/etanol) para o corante ácido AY127 estão representadas nas Figuras 54 a 56. O tingimento convencional e não-aquoso com Span 40/etanol apresentaram um comportamento crescente de adsorção, aumentando gradativamente com o aumento da concentração de adsorbato na solução. Em contrapartida, foi identificado uma alteração na curva isotérmica do tingimento não-aquoso com Span 40/n-octanol a partir da concentração de 90 mg.g de corante no banho tingimento. As isotermas dos tingimentos com os corantes AB260 e AR estão representadas nas Figuras E01 a E06 no Apêndice E – Isoterma dos tingimentos realizados.

Figura 54 – Isoterma do tingimento convencional de poliamida com o corante AY127.



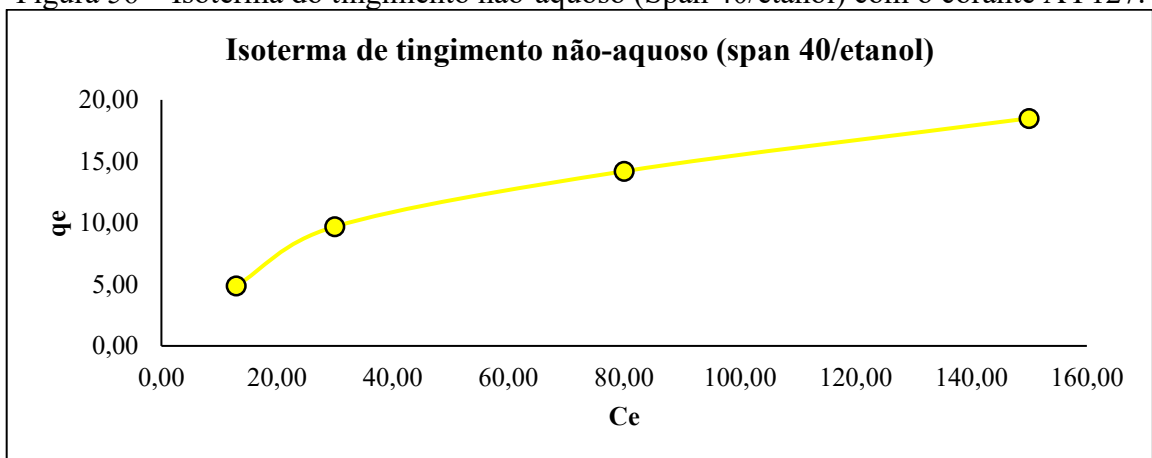
Fonte: Autora (2022).

Figura 55 – Isoterma do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) com o corante AY127.



Fonte: Autora (2022).

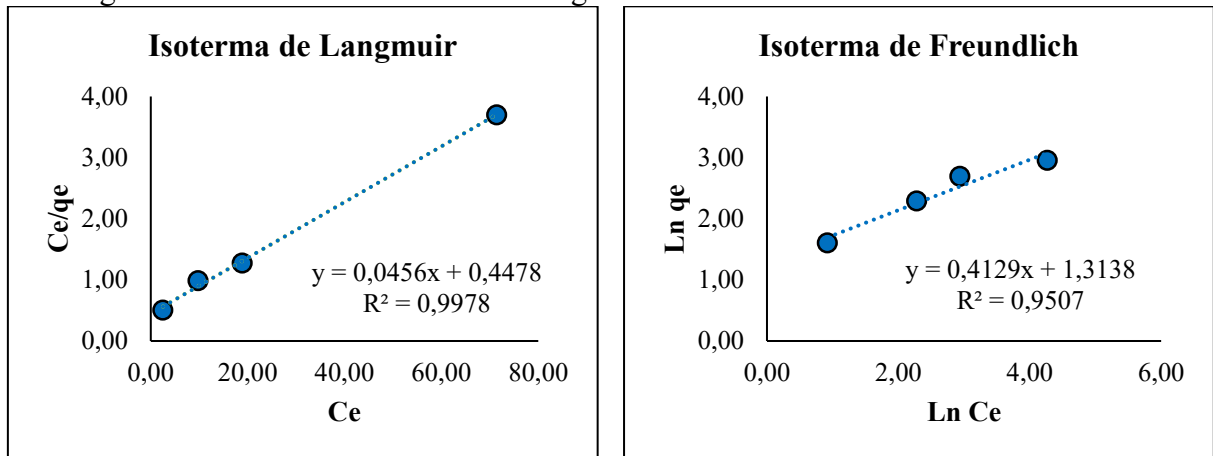
Figura 56 – Isoterma do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com o corante AY127.



Fonte: Autora (2022).

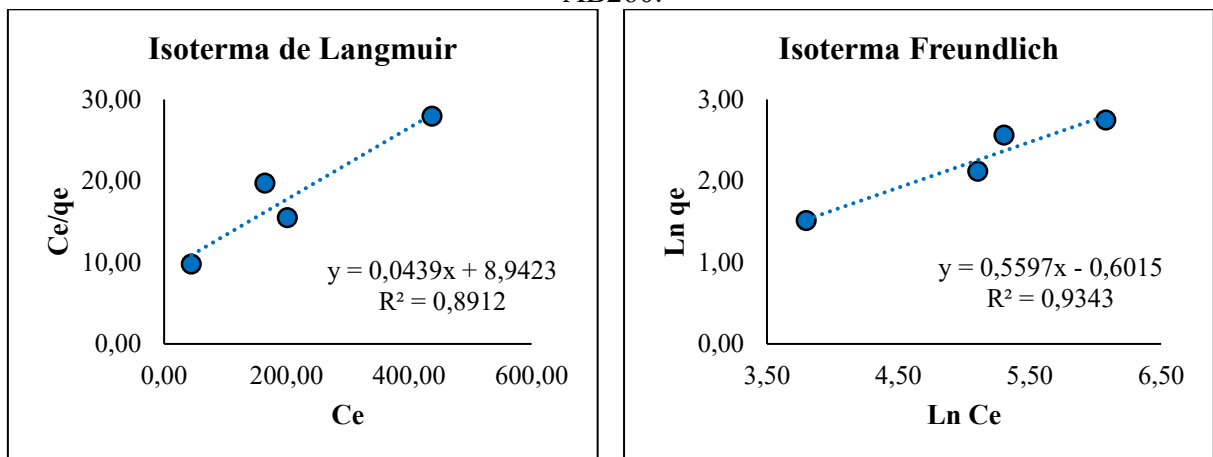
As Figuras 57 a 59 representam os ajustes lineares dos tingimentos de poliamida com o corante ácido AB260. Através das análises de R^2 o modelo Langmuir se ajustou ao tingimento convencional, enquanto que os tingimentos não-aquosos ao modelo de Freundlich. Como os tingimentos não-aquosos são formados por emulsões não-iônicas, a interação entre o corante AB260 e a fibra foi relativamente mais fraca do que o tingimento convencional, caracterizando a adsorção em múltiplas camadas. Contudo, o processo de tingimento não-aquoso com Span 40/etanol não apresentou uma efetividade satisfatória em ambos modelos isotérmicos avaliados, devido R^2 resultante de aproximadamente 0,60.

Figura 57 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com o corante AB260.



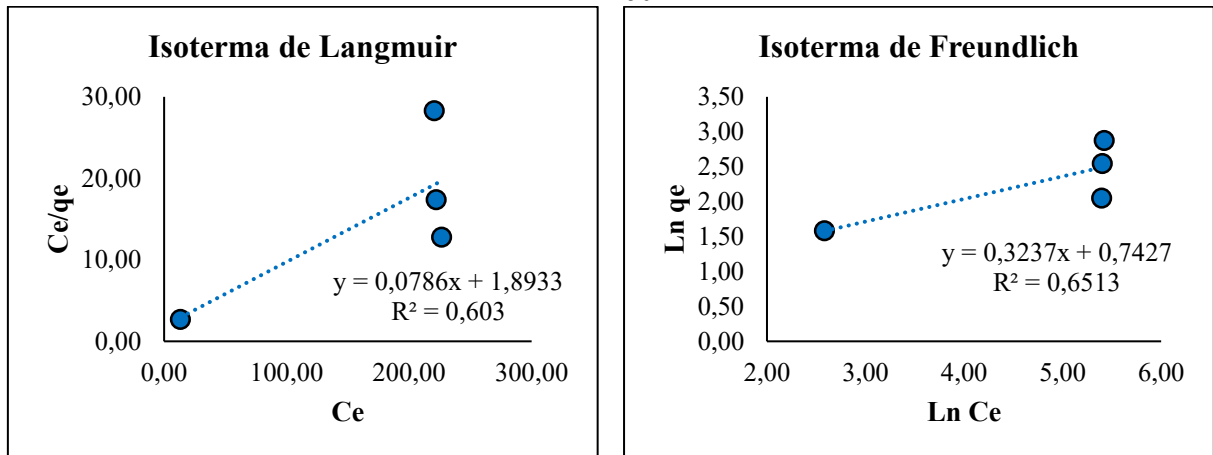
Fonte: Autora (2022).

Figura 58 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) com corante AB260.



Fonte: Autora (2022).

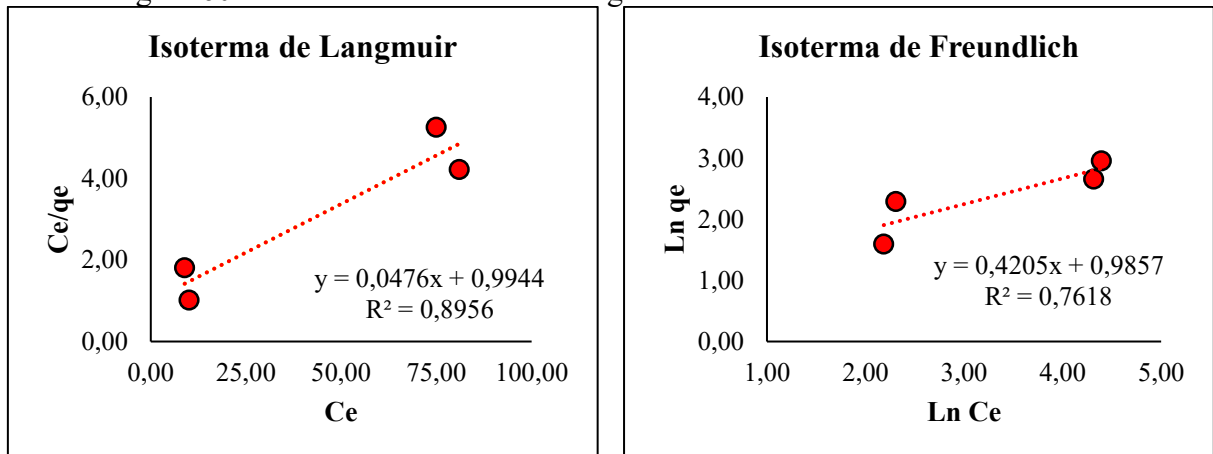
Figura 59 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com o corante AB260.



Fonte: Autora (2022).

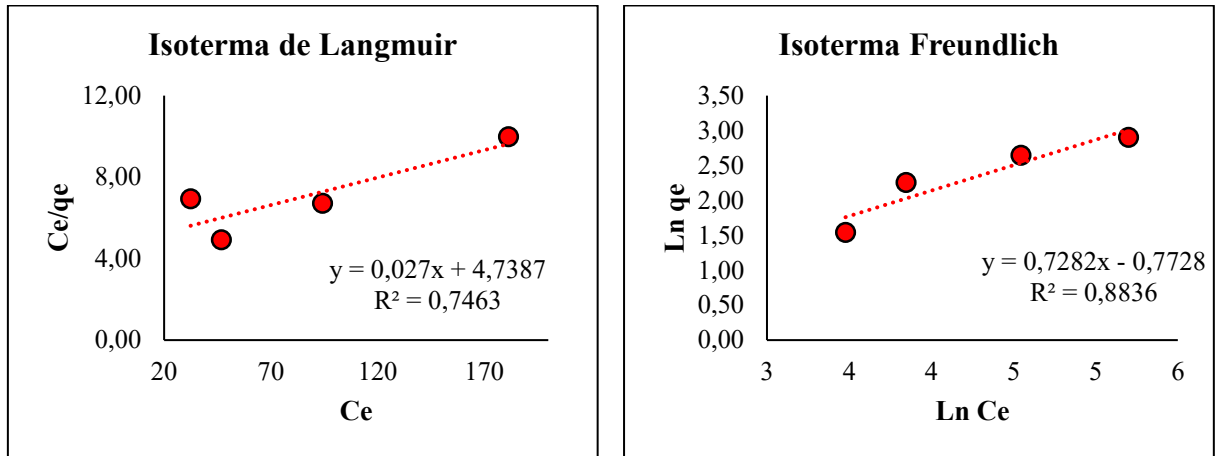
Os ajustes termodinâmicos dos tingimentos com corante AR estão representados nas Figuras 60 a 62. As configurações obtidas com esse corante foram semelhantes à do corante AB260. O tingimento convencional se ajustou ao modelo de Langmuir, enquanto que ambos tingimentos não-aquosos foram mais eficientes ao modelo de Freundlich.

Figura 60 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com corante AR.



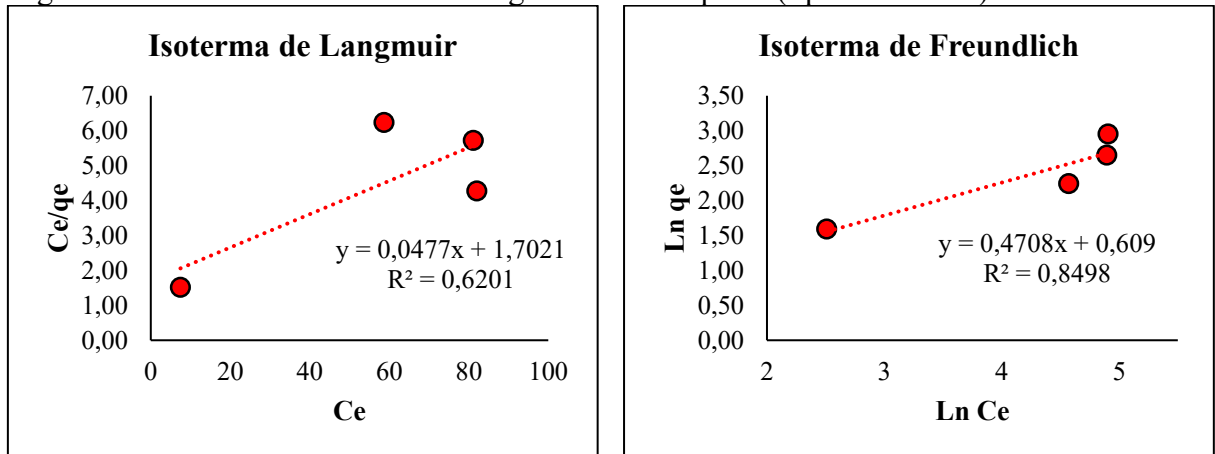
Fonte: Autora (2022).

Figura 61 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) com corante AR.



Fonte: Autora (2022).

Figura 62 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com corante AR.



Fonte: Autora (2022).

A Tabela 14 representa os parâmetros de adsorção obtidos em cada corante ácido e método utilizado. Para todos os corantes avaliados o tingimento convencional ajustou-se ao modelo de Langmuir, representando alta afinidade entre o corante e a fibra, com $R^2 > 0,89$. Em contrapartida, os métodos de tingimentos não-aquosos obtiveram resultados de $q_{máx}$ superiores ao tingimento convencional, representando excelentes propriedades de afinidade entre o adsorbato e adsorvente. Além disso, apenas o corante ácido AY127 no método não-aquoso (Span 40/etanol) não se ajustou ao modelo de Freundlich.

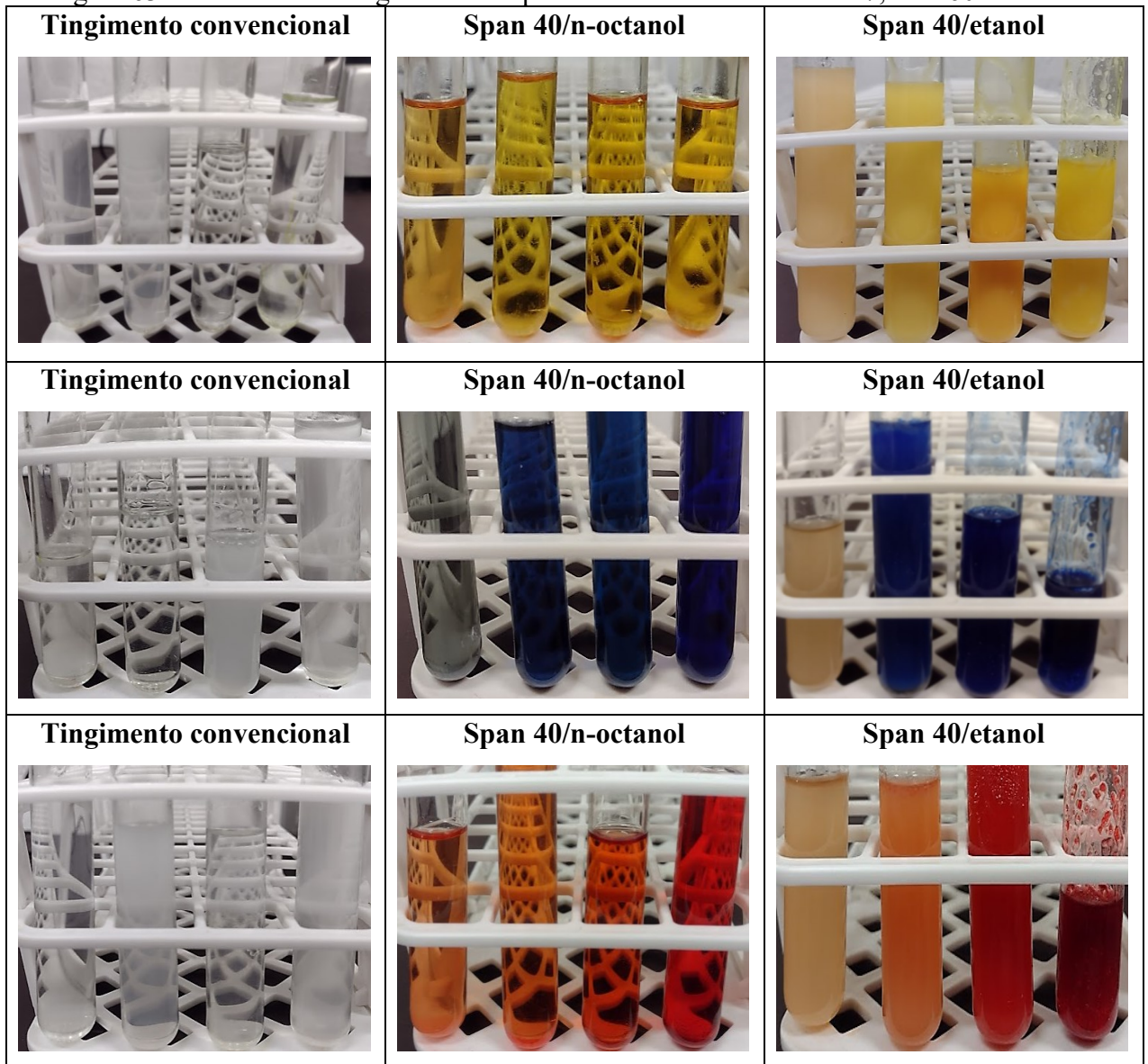
Tabela 14 – Parâmetros isotérmicos de cada método e corante aplicado ao tingimento de poliamida.

Corantes	Métodos	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		K	q _{máx}	R ²	K	N	R ²
AY127	Convencional	0,03	23,04	0,98	1,91	2,09	0,97
	Span 40/n-octanol	0,02	23,31	0,88	1,45	1,84	0,95
	Span 40/etanol	0,02	24,45	0,99	1,39	1,89	0,96
AB260	Convencional	0,10	21,93	0,99	1,51	0,76	0,95
	Span 40/n-octanol	0,0049	22,78	0,89	0,55	1,79	0,93
	Span 40/etanol	0,04	12,72	0,60	2,10	3,09	0,65
AR	Convencional	0,05	21,01	0,89	2,68	2,38	0,76
	Span 40/n-octanol	0,01	37,04	0,75	0,46	1,37	0,88
	Span 40/etanol	0,03	20,94	0,62	1,84	2,12	0,85

Fonte: Autora (2022).

A Figura 63 representa o esgotamento do banho de tingimento de cada corante e processo aplicado. Nota-se que ambos tingimentos não-aquosos apresentaram elevada concentração de residual de corante.

Figura 63 – Residual dos tingimentos de poliamida com corante AY127, AB260 e AR.



Fonte: Autora (2022).

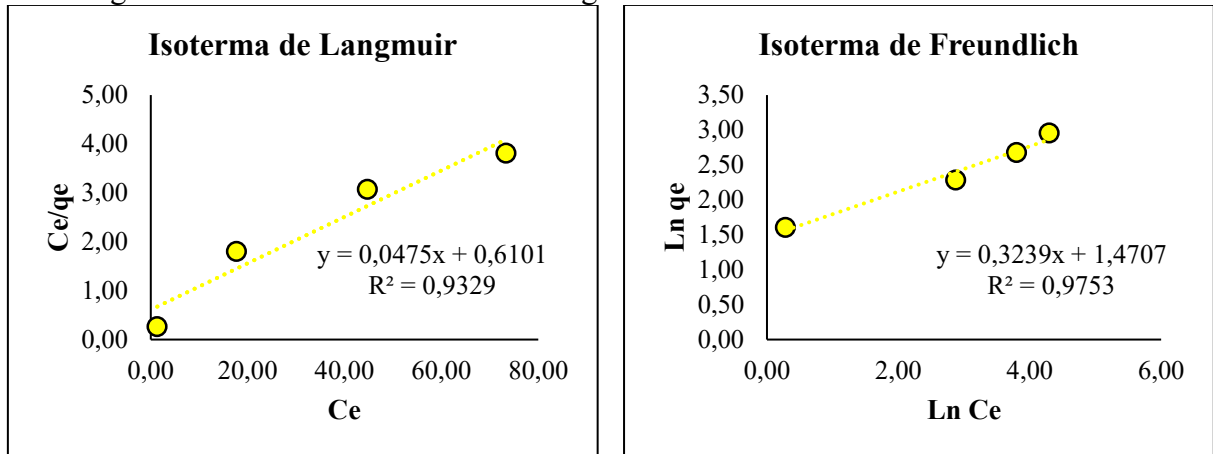
Em contrapartida, almeja-se que esses residuais possam ser reutilizados em novos processos de tingimento, a fim de otimizar os recursos utilizados, reduzir a concentração de corante através do esgotamento máximo e conseqüentemente, auxiliar na remoção dos corantes nas estações de tratamento de efluentes.

4.7 ISOTERMAS DE TINGIMENTO SOBRE A FIBRA DE ALGODÃO

Os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich foram avaliados para o tingimento convencional e não-aquoso com Span 40/etanol com substrato de algodão. Conforme representado nas Figuras 64 a 66, ambos tingimentos com corante reativo G186 adequaram-se

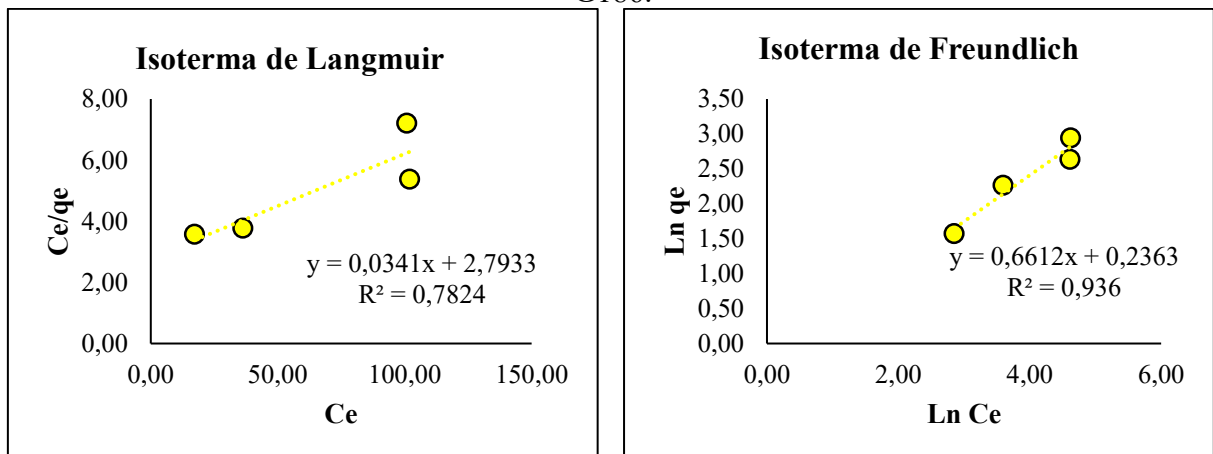
ao modelo de Freundlich. De acordo com Salem (2010), os tingimentos de algodão são caracterizados pelas isotermas de Freundlich, visto que a adsorção ocorre rapidamente no início do processo. Contudo, a medida que as regiões são preenchidas pelo adsorbato a adsorção torna-se mais lenta. Além disso, neste processo a fibra e o corante possuem polaridades idênticas com interação fraca, sendo através de pontes de hidrogênio ou forças *van der Waals*.

Figura 64 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com o corante G186.



Fonte: Autora (2022).

Figura 65 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com o corante G186.

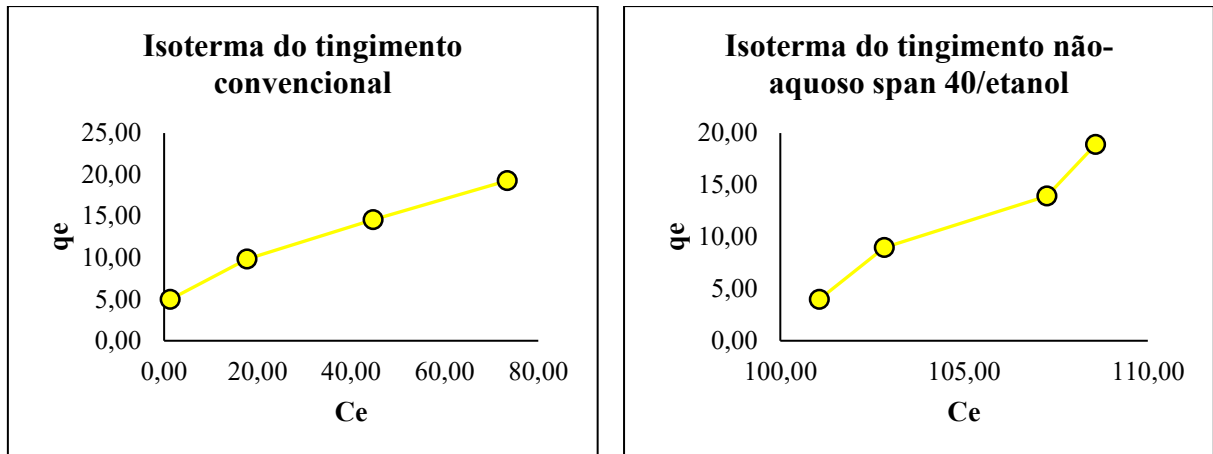


Fonte: Autora (2022).

A Figura 66 representa as isotermas do tingimento convencional e não-aquoso (Span 40/etanol) como o corante G186. Nos dois processos, a adsorção foi proporcional à concentração de adsorbato na solução, apresentando um aumento gradativo. De acordo com Nascimeto *et al.* (2020), o modelo de Freundlich não impõe qualquer exigência de que a cobertura deva aproximar-se de um valor constante, correspondente à formação de uma

monocamada completa, à medida que C_e aumenta. Além disso, o comportamento apresentado na Figuras 66 observa-se que o valor de q_e pode continuar a aumentar à medida que C_e aumenta. As isotermas dos tingimentos com os corantes B19 e R195 estão representadas nas Figuras E07 a E10 no Apêndice E – Isoterma dos tingimentos realizados

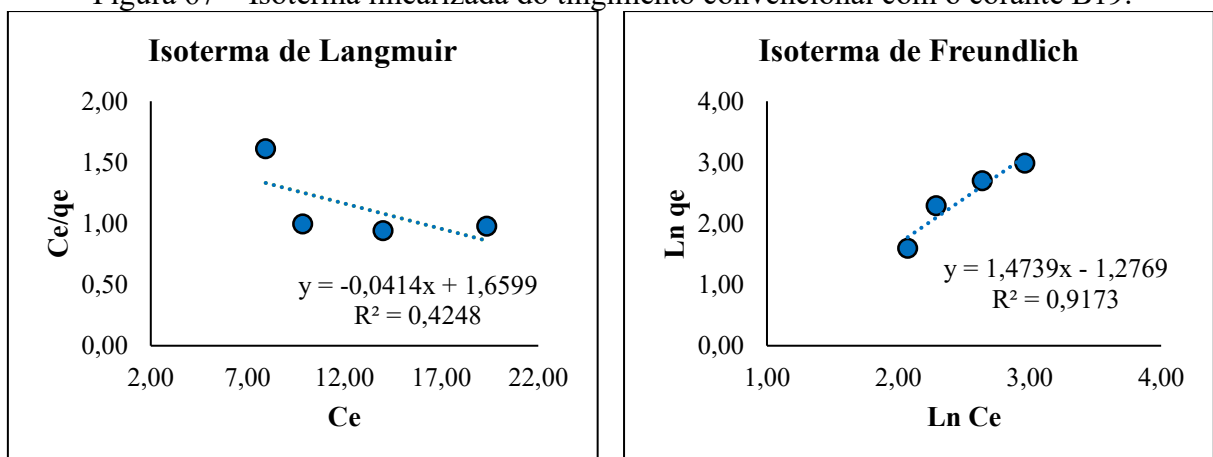
Figura 66 – Isotermas do tingimento convencional e não-aquoso Span 40/etanol para o corante G186.



Fonte: Autora (2022).

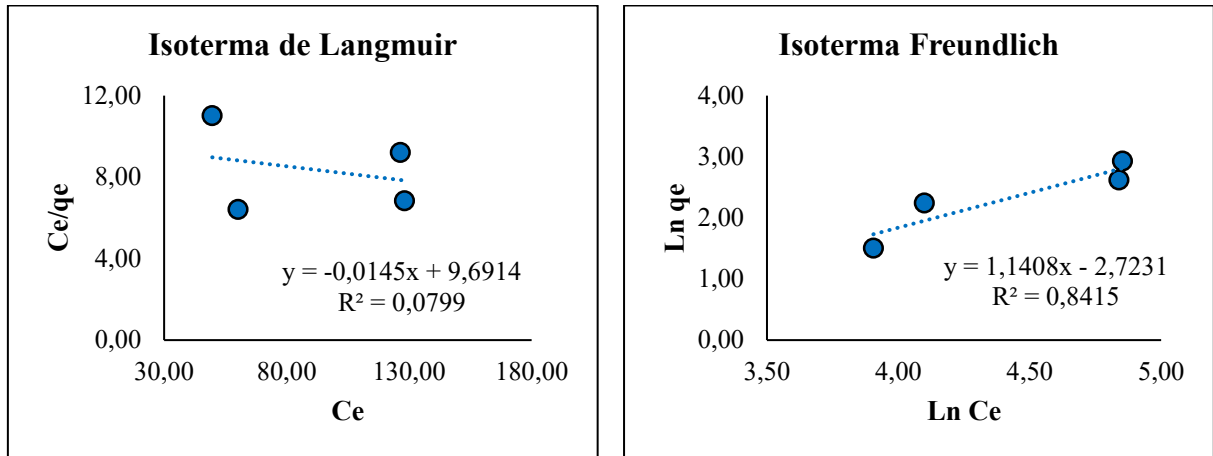
Os tingimentos realizados com corante B19 também se ajustaram a isoterma de Freundlich, comprovando as características da literatura que esse modelo representa. As isotermas linearizadas estão identificadas nas Figuras 67 e 68.

Figura 67 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com o corante B19.



Fonte: Autora (2022).

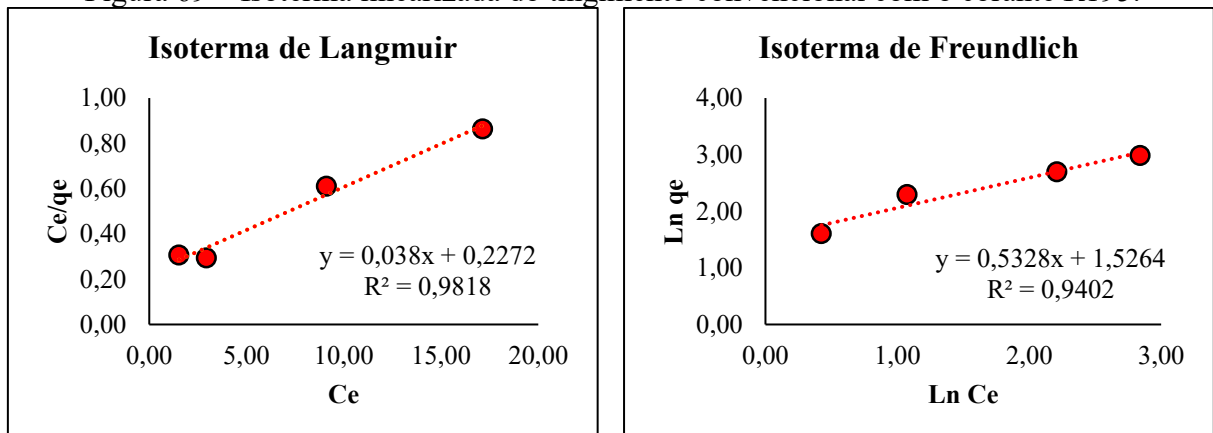
Figura 68 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com corante B19.



Fonte: Autora (2022).

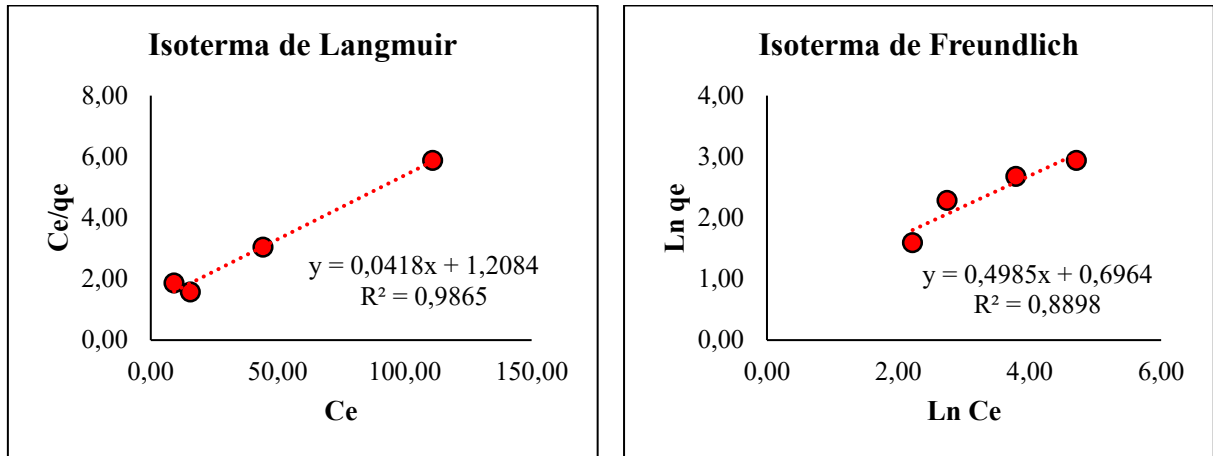
Em contrapartida, os tingimentos de algodão utilizando o corante R195, representados nas Figuras 69 e 70, se ajustaram ao modelo de isoterma de Langmuir, contradizendo ao modelo de isoterma que normalmente estão classificados esse processo de tingimento. Para o tingimento convencional esse comportamento se justifica pela presença de eletrólitos na solução. Contudo, o tingimento não-aquoso ocorre devido as características moleculares de cada corante e o mecanismo de adsorção com o substrato. Segundo, Yi; Deng e Sun (2014) no processo de adsorção, ocorre uma força de repulsão eletrostática entre o corante, o substrato e a emulsão não-iônica. Quanto maior a presença de ânions na solução, maior será a força de repulsão eletrostática entre o corante e a fibra, mas essa interação não ocorre com efetividade na adsorção em meio não-aquoso.

Figura 69 – Isoterma linearizada do tingimento convencional com o corante R195.



Fonte: Autora (2022).

Figura 70 – Isoterma linearizada do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) com o corante R195.



Fonte: Autora (2022).

A Tabela 15 representa os parâmetros de adsorção alcançados para cada corante reativo utilizado. Somente os tingimentos de algodão com corante R195 não se ajustaram ao modelo isotérmico de Freundlich, apresentando um $q_{\text{máx}}$ superior e representando maior afinidade entre o corante e a fibra para esse processo. Além disso, o corante B19 atingiu um comportamento atípico das demais avaliações, com resultados de K e $q_{\text{máx}}$ negativos. Os dados obtidos podem estar associados a interferências na leitura no espectro UV/visível, devido a heterogeneidade presentes nas emulsões formadas com o co-surfactante etanol.

Tabela 15 – Parâmetros isotérmicos de cada método e corante aplicados aos tingimentos de algodão.

Corantes	Métodos	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		K	$q_{\text{máx}}$	R^2	K	N	R^2
G186	Convencional	0,078	21,05	0,93	4,35	3,09	0,97
	Span 40/etanol	0,012	29,33	0,78	1,52	0,05	0,94
B19	Convencional	-0,02	-24,15	0,42	0,28	0,68	0,92
	Span 40/etanol	-0,001	-68,96	0,08	0,06	0,88	0,84
R195	Convencional	0,17	26,31	0,98	4,60	1,88	0,94
	Span 40/etanol	0,03	23,92	0,99	2,01	2,01	0,89

Fonte: Autora (2022).

A Figura 71 representa o esgotamento do banho de tingimento no estado de equilíbrio de cada corante reativo e processo aplicado.

Figura 71 – Residual dos tingimentos de algodão com corante G186, B19 e R95.



Fonte: Autora (2022).

Tanto o tingimento convencional quanto o tingimento não-aquoso com Span 40/etanol obtiveram elevadas concentrações de residual de corante. Essa condição possibilita uma alternativa para próximos estudos, com objetivo de avaliar o reaproveitamento do banho de esgotamento e a reprodutividade de novos processos de tingimentos não-aquosos.

4.8 DETERMINAÇÃO DA SOLIDEZ DA COR

4.8.1 Tingimento de Poliamida

Para avaliar a qualidade dos tingimentos não-aquosos foram realizados testes de resistência a cor à fricção (seco/úmido) e lavagem doméstica/comercial. Os ensaios foram comparados com o processo convencional de tingimento. A Tabela 16 mostra que ambos processos de tingimento verificados foram capazes de atingir excelentes resultados de solidez ao atrito, sem perda significativa de tonalidade (4/5). Desta forma, praticamente não ocorreu migração dos corantes ao corpo de prova, garantindo sua fixação ao substrato durante o tingimento, bem como a eliminação do excesso de corante na etapa de lavação. O corante AR alcançou melhor solidez à fricção a seco no método não-aquoso comparado ao método convencional.

Tabela 16 – Solidez à fricção para cada método e surfactante/co-surfactante empregado.

Métodos	Concentração (%) s.p.m	AY127		AB260		AR	
		Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido
Convencional	1,0	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
	0,5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
Tween 80/ n-octanol	1,0	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	0,5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Span 40/n-octanol	1,0	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	0,5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Span 40/etanol	1,0	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	0,5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

Fonte: Autora (2020).

Como o tingimento não-aquoso com Tween 80 e Span 40/etanol apresentaram elevadas diferenças de cor em relação ao método convencional, os testes de lavagem foram realizados apenas nas emulsões compostas por Span 40/n-octanol. As análises de alteração e diferença de cor após lavação apresentaram bons resultados (Tabela 17), tanto para o desbotamento quanto coloração.

Tabela 17 – Solidez da cor à lavagem de cada corante ácido.

AY127				
Métodos	Concentração (%) s.p.m	ΔE	SSR	GSc
Convencional	1,0	2,48	4-5	4-5
	0,5	1,49	4-5	3
Span 40/ n-octanol	1,0	1,74	4-5	4-5
	0,5	3,29	4-5	3-4
AB260				
Convencional	1,0	0,33	3	4-5
	0,5	1,51	4	4
Span 40/ n-octanol	1,0	0,62	3	4-5
	0,5	1,56	3-4	3-4
AR				
Convencional	1,0	0,96	3-4	4-5
	0,5	1,95	4	4
Span 40/ n-octanol	1,0	0,17	4	5
	0,5	0,52	4-5	4-5

Fonte: Autora (2020).

A Tabela acima mostra que a comparação dos tingimentos não apresentou discrepâncias, certificando que o processo de lavagem do tingimento não-aquoso foi eficiente, removendo adequadamente os corantes retidos na superfície dos substratos.

4.8.2 Tingimento de Algodão

Em relação ao tingimento de algodão, as Tabelas 18 e 19 representam a classificação de cada processo em relação à fricção a seco/úmido e a transferência/alteração de cor, respectivamente. Os resultados indicam que os tingimentos apresentaram boas avaliações, porém como os substratos tintos com o corante R195 no método não-aquoso obteve um rendimento colorístico bastante elevado em relação ao convencional, a sua solidez à fricção foi inferior aos demais corantes analisados, não garantindo uma efetividade da lavagem. Esse comportamento pode estar associado à propriedade de migração do corante R195 no processo de tingimento, visto que corantes com boas propriedades de migração apresentam menores solidez aos tratamentos úmidos (SALEM, 2010).

Tabela 18 – Resultados dos ensaios de solidez da cor à fricção do tingimento de algodão.

Métodos	Concentração (%) s.p.m	G186		B19		R195	
		Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido
Convencional	1,0	4/5	4	4/5	4	4	4
	0,5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
Span 40/etanol	1,0	4/5	4	4/5	4	4	3
	0,5	4/5	4/5	4/5	4	4	3/4

Fonte: Autora (2020).

Tabela 19 – Solidez da cor à lavagem de cada corante reativo.

G189				
Métodos	Concentração (%) s.p.m	ΔE	SSR	GSc
Convencional	1,0	1,37	4	4
	0,5	1,03	3-4	4
Span 40/etanol	1,0	1,21	4	4
	0,5	3,99	4	4
B19				
Convencional	1,0	0,87	4-5	4-5
	0,5	2,45	4-5	3
Span 40/etanol	1,0	4,36	4-5	4-5
	0,5	1,26	4-5	3-4
R195				
Convencional	1,0	0,66	3-4	4-5
	0,5	1,64	4	4
Span 40/etanol	1,0	8,05	4	5
	0,5	7,84	4-5	4-5

Fonte: Autora (2020).

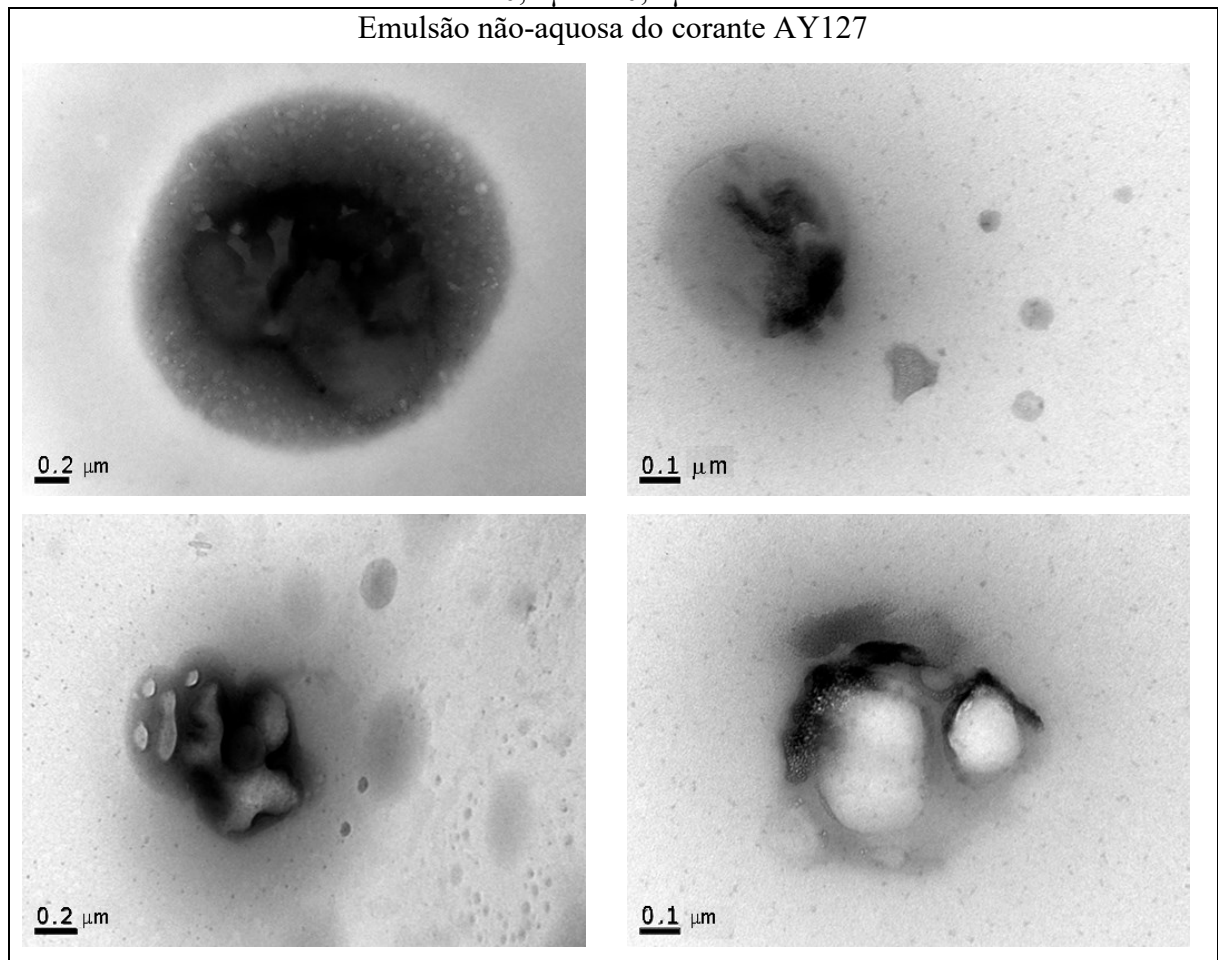
No estudo de Tang *et al.* (2019), foram avaliados a resistência a lavagem dos substratos de algodão em diferentes concentrações de corantes reativos levafix amarelo, azul e vermelho, sendo elas: 0,1 %, 0,5 %, 1,5 %, 2,5 % e 3,5 % s.p.m. Os autores atingiram excelentes propriedades de resistência à lavagem, apresentando uma leve alteração de cor (4/5) apenas na concentração de 3,5 % aos corantes azul e vermelho. Assim, a metodologia de tingimento permitiu alcançar uma baixa alteração e transferência de cor, com variação imperceptível, evidenciando que o método não-aquoso é compatível com o processo convencional.

CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO REVERSA

4.8.3 Tingimento de Poliamida

A emulsão não-aquosa formada pelo surfactante Span 40, co-surfactante n-octanol, corante ácido AY127 e solvente óleo de soja foi preparada conforme metodologia descrita na seção 3.14. A Figura 72 evidencia os resultados obtidos na análise por microscopia eletrônica de transmissão para as ampliações de 0,1 e 0,2 μm .

Figura 72 – Emulsão do corante AY127 em óleo de soja/Span 40/n-octanol nas ampliações de 0,2 μm e 0,1 μm .



Fonte: Autora (2022).

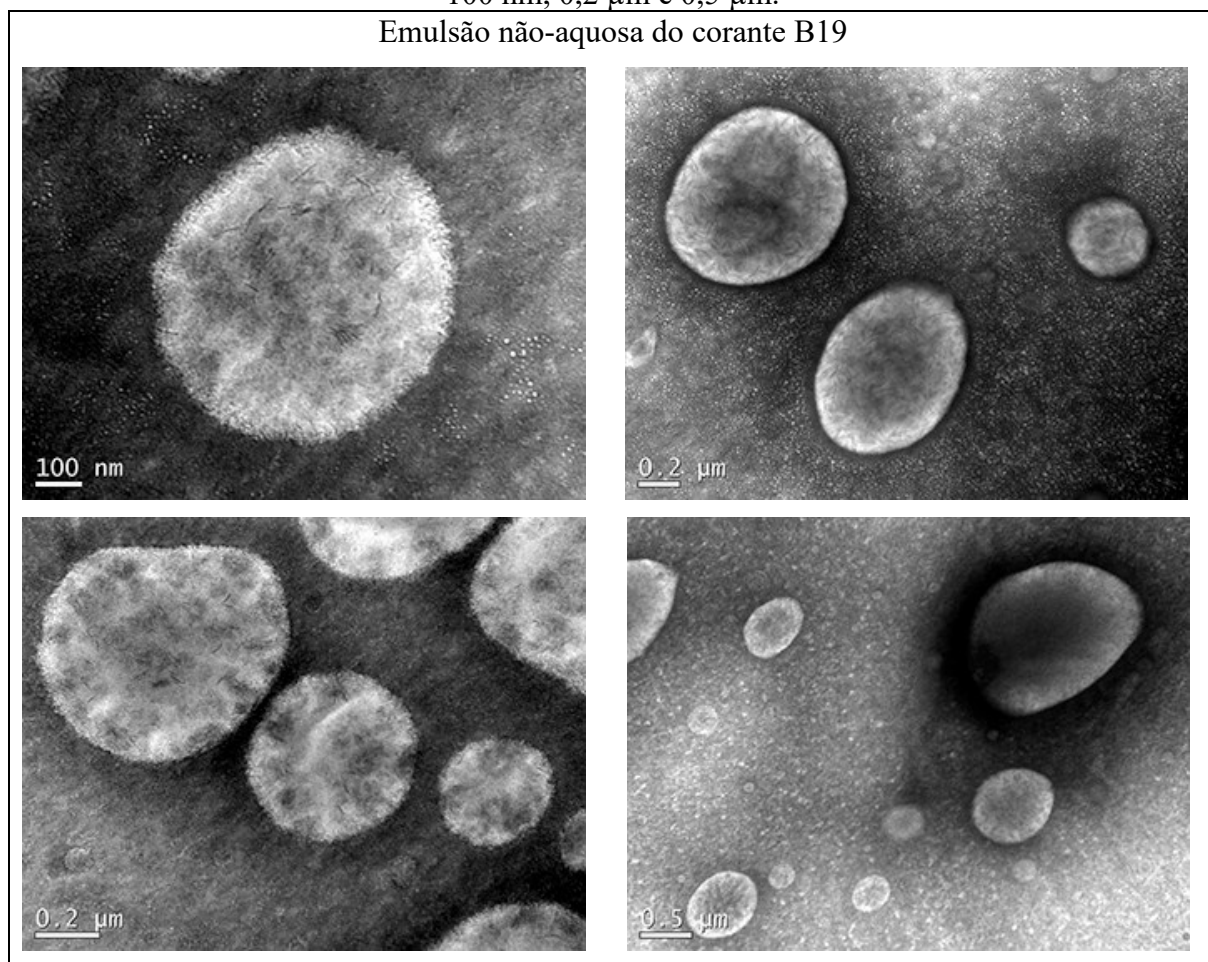
A adição do acetato de uranila na emulsão permitiu obter uma coloração mais escura na estrutura antraquinona do corante AY127. Conforme mencionado no estudo de Wang *et al.*, (2016), esse composto químico possibilita identificar a fase do surfactante versus o corante encapsulado no interior da micela reversa. As micelas visualizadas apresentaram um formato esférico sem presença de agregados, mas com o diâmetro interno parcialmente recoberto pelo

surfactante e deformado. Esse comportamento pode estar interligado a técnica de preparação da amostra e as condições de baixa pressão requeridas para execução da análise.

4.8.4 Tingimento de Algodão

As micografias visualizadas na Figura 73 representam os tamanhos das micelas nas ampliações de 100 nm, 0,2 e 0,5 μm . A emulsão não-aquosa formada por óleo de soja, Span 40, n-octanol e o corante reativo B19 apresentou um formato micelar esférico com leve deformação, devido à técnica de preparação da amostra e condições de baixa pressão requeridas para a análise. Observa-se que as micelas permaneceram dispersas, sem sinais de coalescência ou floculação.

Figura 73 – Emulsão do corante B19 em óleo de soja/Span 40/n-octanol nas ampliações de 100 nm, 0,2 μm e 0,5 μm .



Fonte: Autora (2022).

No estudo de Wang *et al.* (2016) os resultados apresentaram comportamento semelhante ao adquirido nesse trabalho, com deformação intrínseca à metodologia de análise. Além disso, o diâmetro das micelas possuía aproximadamente 600 nm e uma espessura em torno de 120 nm.

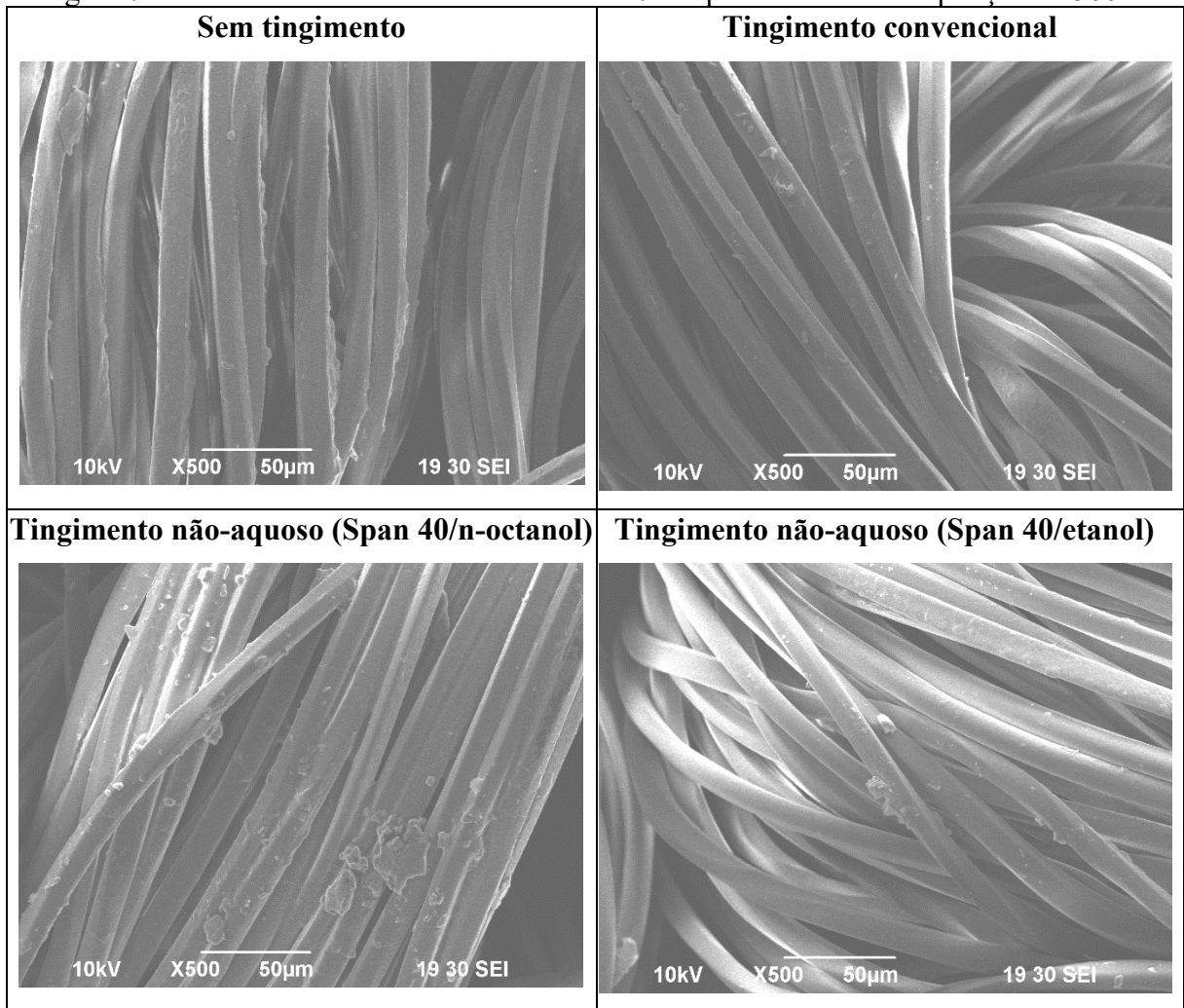
Micelas reversas com baixa proporção de surfactante para co-surfactante apresentam um tamanho maior na formação da emulsão. Devido o aumento da tensão interfacial de emulsões água em óleo, ocorre a expansão da superfície do sistema, formando partículas de corante reativos ultrapequenas encapsuladas na micela reversa. A redução de surfactante resulta na diminuição da rigidez das cadeias hidrofóbicas do surfactante, provocando distorção morfológica e favorecendo o agrupamento da emulsão (LEE *et al.*, 2019).

4.9 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

4.9.1 Tingimento de Poliamida

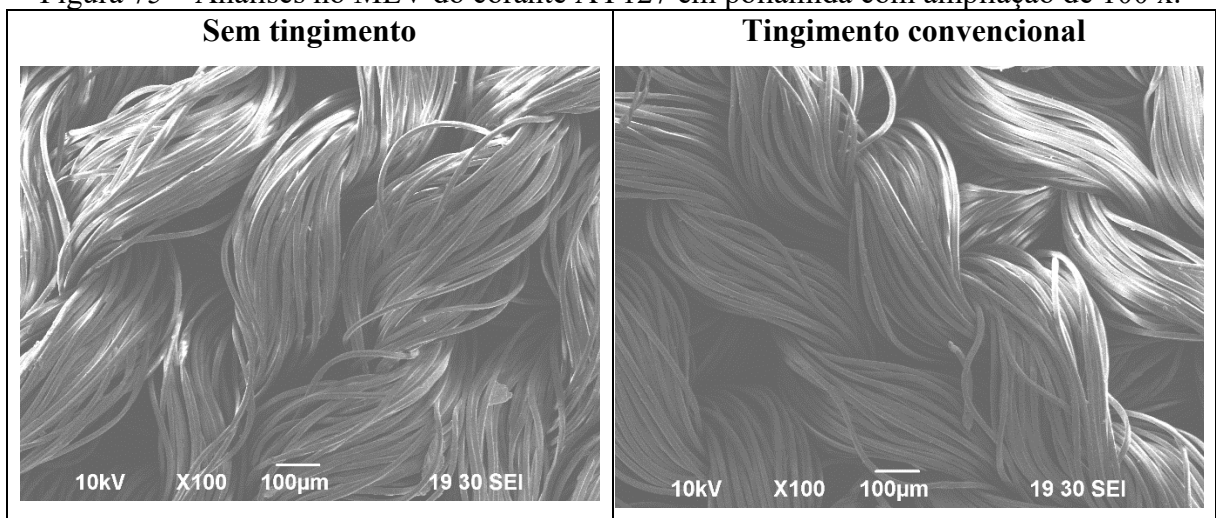
As análises de morfologia dos tingimentos de poliamida com corante ácido AY127 realizadas no MEV estão representadas nas Figuras 74 e 75, nas ampliações de 100 x e 500x, respectivamente. Os substratos foram avaliados em quatro condições distintas, sendo: sem tingimento, tingimento convencional, tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) e tingimento não-aquoso (Span 40/etanol). Como pode-se perceber a amostra sem tingimento possui uma leve rugosidade entre a superfície do tecido e uma alta orientação molecular. O tingimento convencional apresentou uma morfologia com baixa rugosidade e núcleo mais liso, porém com orientação aleatória. O tingimento não-aquoso com Span 40/etanol resultou em um aspecto molecular semelhante ao tingimento convencional, porém com regiões mais desordenadas. Em contrapartida, o tingimento não-aquoso com Span 40/n-octanol mostrou uma maior incidência de novas partículas com rugosidade e alta orientação. Essa característica pode estar relacionada ao co-surfactante utilizado no processo, visto que foi evidenciado no estudo de Pei *et al.* de 2020 a formação de aglomerados de corante e dispersante na superfície do tecido, que influenciaram no tingimento do substrato avaliado.

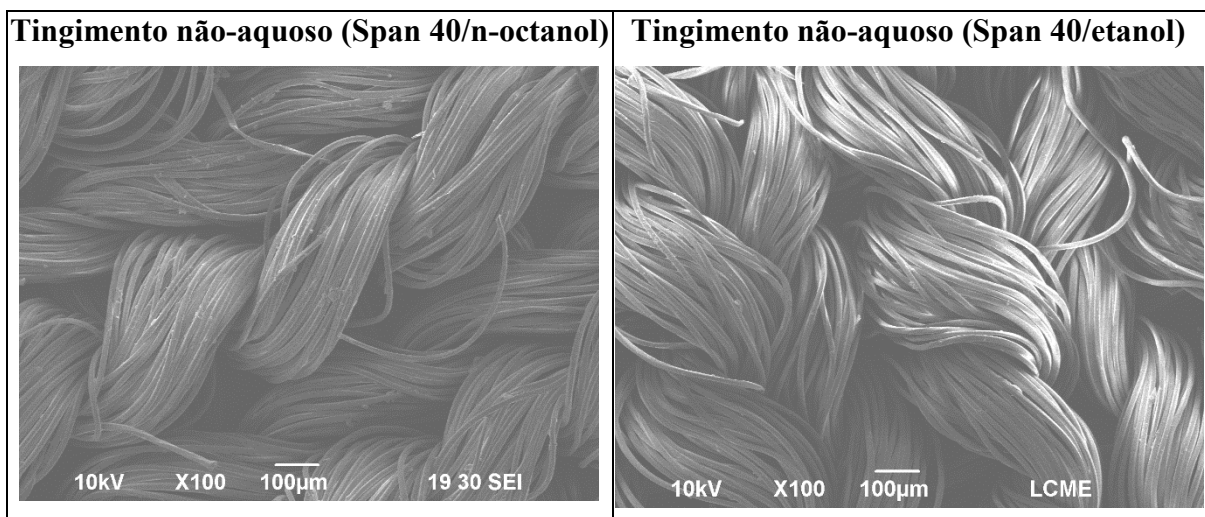
Figura 74 – Análises no MEV do corante AY127 em poliamida com ampliação de 500 x.



Fonte: Autora (2022).

Figura 75 – Análises no MEV do corante AY127 em poliamida com ampliação de 100 x.





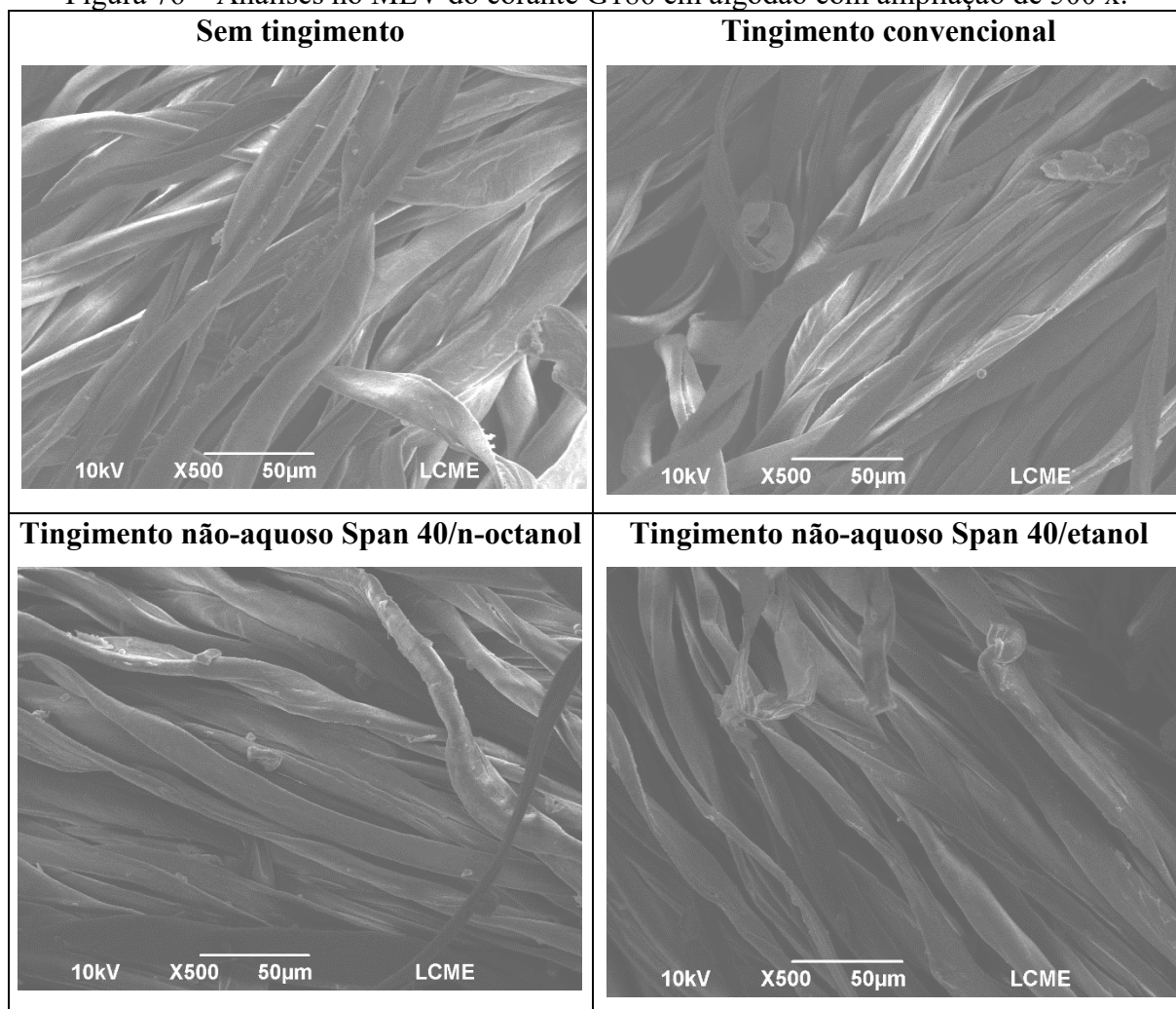
Fonte: Autora (2022).

Em emulsões reversas formada por surfactante não-iônico e solvente orgânico apolar, é possível obter um diâmetro da fibra maior do que em tingimento convencional de algodão. A aplicação de micelas reversas proporciona o inchamento do substrato têxtil submetido ao processo de tingimento não-aquosos (YI *et al.*, 2012). Contudo, esse comportamento não foi observado na emulsão micelar formada por solvente óleo de soja e substrato de poliamida.

4.9.2 Tingimento de Algodão

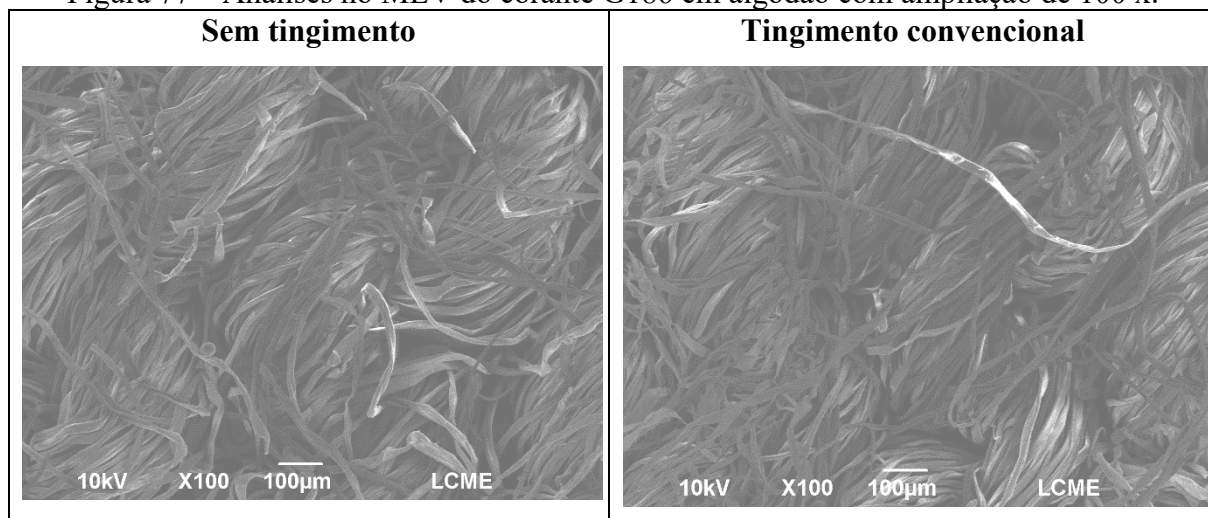
As Figuras 76 e 77 representam a superfície do substrato de algodão nas ampliações de 500 x e 100 x, respectivamente. O substrato foi caracterizado sem o processo de beneficiamento e após o tingimento com o corante reativo G186 pelos métodos convencional, não-aquoso (Span 40/n-octanol) e não-aquoso (Span 40/etanol). Nota-se que não há uma modificação significativa na morfologia do substrato sem tingimento e após aplicação dos três métodos de tingimentos avaliados. A orientação molecular dos substratos também apresentou comportamentos semelhantes em todos os processos, com as regiões amorfas e cristalinas equilibradas e pequena incidência de estrias no núcleo do material.

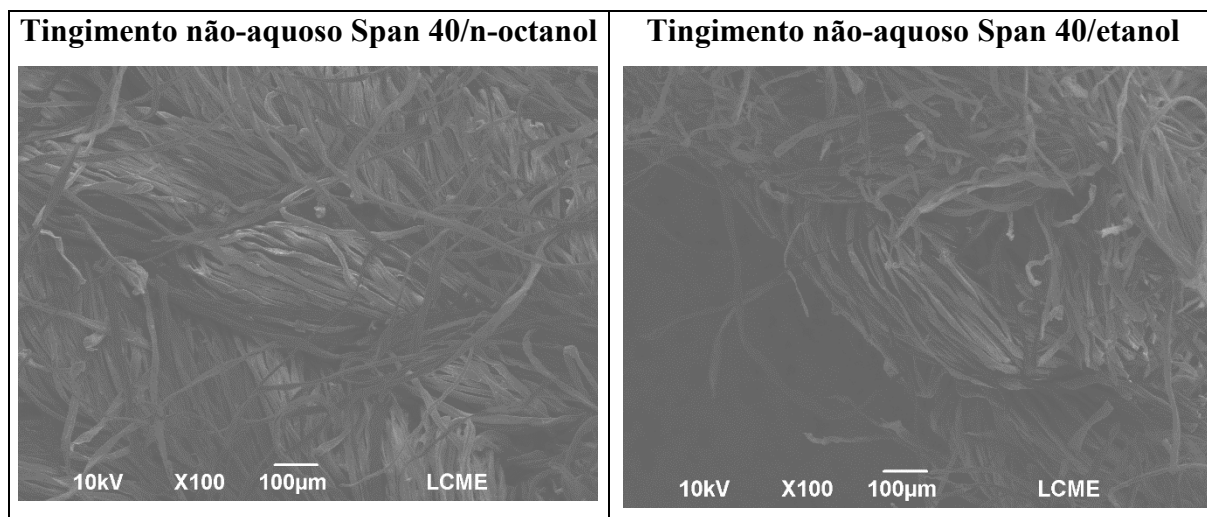
Figura 76 – Análises no MEV do corante G186 em algodão com ampliação de 500 x.



Fonte: Autora (2022).

Figura 77 – Análises no MEV do corante G186 em algodão com ampliação de 100 x.





Fonte: Autora (2022).

A morfologia do tingimento não-aquoso utilizando solventes orgânicos como heptano e octano, também apresentaram orientação molecular com regiões aleatórias. Contudo, a superfície das amostras tintas obteve um aspecto visual mais áspero com a presença de microfibrilas livres e desordenadas, podendo estar associada ao baixo volume de água utilizado no processo (WANG et al., 2016).

De acordo com Xia *et al.* (2018), a constante dielétrica de misturas de água e etanol é relativamente menor do que a da água. Assim, as propriedades dielétricas do corante reativo provavelmente serão alteradas com a adsorção de moléculas de etanol na superfície do corante, proporcionando a agregação do corante no sistema etanol e água.

5 CONCLUSÃO

O tingimento convencional é constituído por elevado volume de água e diversos produtos químicos, ocasionando tratamentos de efluentes robustos devido à complexidade dos reagentes químicos. A metodologia proposta permitiu a formação de uma microemulsão estável, sem eletrólitos e com baixo volume de água, ampliando as perspectivas para um novo cenário de tingimento têxtil.

Os tingimentos não-aquosos compostos por Span 40/etanol possibilitaram altos rendimentos colorísticos em relação ao método convencional. As análises de solidez à fricção e lavagem doméstica/comercial alcançaram ótimos resultados ($\approx 4,0$), garantindo a fixação do corante ao substrato. O modelo cinético que descreve os processos do tingimento de algodão é o de pseudosegunda ordem, confirmando que o mecanismo de tingimento ocorre por interação química. A taxa dos tingimentos avaliados apresentou um deslocamento com tendência crescente de adsorção do corante ao substrato, porém com equilíbrios e forças colorísticas diferentes entre os processos e corantes utilizados.

Em contrapartida, o tingimento de poliamida não apresentou um modelo cinético específico que descreva os processos avaliados, resultando em classificações distintas em relação aos métodos e corantes empregados. Além disso, tanto o processo convencional quanto o não-aquoso com Span 40/n-octanol apresentaram equilíbrios instantâneos, com rápida taxa e adsorção constante.

Em relação à fase termodinâmica dos tingimentos foram aplicados os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich. Os processos não-aquosos tintos com substrato de poliamida apresentaram comportamentos distintos, ajustando-se nos dois modelos isotérmicos. Entretanto, o tingimento de algodão apresentou predominância ao modelo de Freundlich, o que evidencia rápida adsorção do corante no início do processo. No geral, os substratos avaliados apresentaram um comportamento crescente de adsorção, sendo proporcional a concentração de adsorbato na solução.

Pelas análises de microscopia eletrônica de varredura observa-se que as morfologias das fibras submetidas aos tingimentos não-aquosos para os substratos de algodão e poliamida alcançaram características semelhantes ao processo convencional, mas com particularidade para cada co-surfactante e substrato avaliado. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que o formato das micelas reversas comprova a sua formação no processo, visto que as características resultantes foram equivalentes ao descrito pela literatura, apresentando formatos esféricos, com leve deformação e sem presença de coalescência.

Pela abordagem de micelas reversas pode-se constatar a efetividade dos tingimentos não-aquosos em substratos de poliamida e algodão. A sua aplicação tem vantagens em relação ao método convencional, visto que foi possível eliminar o uso de água no tingimento de poliamida e economizar cerca de 95 % da água empregada em tingimentos de algodão, além de eliminar a aplicação de eletrólitos nos processos. Portanto, a pesquisa apresentou um desempenho viável em escala laboratorial para ambos processos de tingimentos avaliados, possibilitando diminuir a complexidade dos tratamentos de efluentes.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Mediante o desenvolvimento dos resultados obtidos na presente pesquisa e com intuito de prosseguir no seu engajamento, sugere-se avaliar as seguintes condições:

- Reprodutibilidade dos tingimentos não-aquosos com tricomas de corantes.
- Aplicação do processo em substratos de poliéster.
- Otimização do tempo de tingimento e relação de banho, bem como análise da solidez de cor à fricção e a lavagem doméstica/comercial de cada ensaio.
- Reaproveitamento dos banhos de tingimentos e quantificação de seu reuso por espectroscopia.
- Desenvolvimento de uma proposta de separação dos banhos de tingimento nas estações de tratamentos.
- Aplicação da metodologia em cenário industrial, a fim de avaliar o comportamento do processo em maior escala.
- Avaliação da viabilidade do tingimento proposto em relação ao processo convencional.

REFERÊNCIAS

AATCC AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS
AATCC. AATCC - Technical Manual. **Aatcc**, v. 85, p. 512, 2010.

ABIT. Brasil: Consumo Industrial de Fibras e Filamentos - 1970 a 2018. p. 1, 2018.

ALCARAZ DE LA OSA, R. et al. The extended Kubelka–Munk theory and its application to spectroscopy. **ChemTexts**, v. 6, n. 1, p. 1–14, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 105- A03: escala cinza para avaliação da transferência da cor. Rio de Janeiro. 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 105- A04: Método para avaliação instrumental do grau de transferência da cor a tecidos-testemunha. Rio de Janeiro. 2007

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 105- A05: Avaliação instrumental da alteração da cor para classificação na escala cinza. Rio de Janeiro. 2007

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 105- C06: solidez da cor à lavagem doméstica e comercial. Rio de Janeiro. 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 105- X12: Solidez da cor à fricção. Rio de Janeiro. 2019.

AUVRAY, X. et al. Formamide, a water substitute XIV (1) waterless microemulsions 8. Structural analysis by X-ray scattering of CTAB aggregates in formamide and in the microemulsion system (formamide, CTAB, isooctane, 1-butanol). **Colloid & Polymer Science**, v. 265, n. 10, p. 925–932, 1987.

AZANAW, A. et al. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, n. June, p. 100230, 2022.

BALDWINSON, T. M.; SHORE, J. **Colorants and Auxiliaries: organic chemistry and application properties**. 2. ed. [s.l.] Society of Dyers and Colourists, 2002. v. 2

BECHTOLD, T. et al. Extraction of natural dyes for textile dyeing from coloured plant wastes released from the food and beverage industry. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 2, p. 233–242, 2006.

BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration**. [s.l.] Society of Dyers and Colourists, 2001. v. 28

BUNSELL, A. R. **Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres**. 2. ed. [s.l.] Elsevier, 2018.

BURKINSHAW, S. M. **Physico-chemical aspects of textile coloration**. 1. ed. [s.l.] Society of Dyers and Colorists, 2016.

CHEN, X. **Modelling and predicting textile behaviour**. [s.l.] Woodhead Publishing Series in Textile, 2010.

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes and types of dyes**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2011. v. 1

CORREA, N. M. et al. Nonaqueous polar solvents in reverse micelle systems. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 8, p. 4569–4602, 2012.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DENTON, M. J.; DANIELS, P. N. **Textile Terms and Definitions**. Manchester UK: [s.n.].

DO NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l.: s.n.].

DRUMOND CHEQUER, F. M. et al. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. **Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing**, 2013.

FLETCHER, P. D. I.; GALAL, M. F.; ROBINSON, B. H. Structural study of aerosol-OT-stabilised microemulsions of glycerol dispersed in n-heptane. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 80, n. 12, p. 3307–3314, 1984.

FU, C. et al. A non-aqueous dyeing process of reactive dye on cotton. **Journal of the Textile Institute**, v. 106, n. 2, p. 152–161, 2015.

GAO, A. et al. Design of the reactive dyes containing large planar multi-conjugated systems and their application in non-aqueous dyeing. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2022.

GHALY, A. et al. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2014.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 449–505, 2000.

HOU, A. et al. Using supercritical carbon dioxide as solvent to replace water in polyethylene terephthalate (PET) fabric dyeing procedures. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 10–11, p. 1009–1014, 2010.

JACOBI, P. R.; GRANDISOLI, E. **Água e sustentabilidade: desafios, perspectivas e soluções**. [s.l.: s.n.].

KARMAKAR, S. R. **Chemical technology in the pre-treatment processes of textiles**. [s.l.] Elsevier, 1999. v. 45

LEE, C. H. et al. Effect of reverse micelle-encapsulated reactive dyes agglomeration in dyeing properties of cotton. **Dyes and Pigments**, v. 161, p. 51–57, 2019.

LU, X. et al. Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing

processes: A case study. **Desalination**, v. 258, n. 1–3, p. 229–232, 2010.

LUO, W. et al. A systematic review of green construction research using scientometrics methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 366, n. June, p. 132710, 2022.

LUSVARDI, K. M.; SCHUBERT, K. V.; KALER, E. W. Phase Behavior and Microstructure of Polymerizable Microemulsions. **Langmuir**, v. 11, n. 12, p. 4728–4734, 1995.

MAHAPATRA, N. N. **Textile Dyes**. [s.l.] w, 2016. v. 66

MALACARA, D. **Color vision and colorimetry: Theory and applications**. 2. ed. [s.l.] Spie Press, 2011. v. 28

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Quimica Nova**, v. 24, n. 1, p. 87–93, 2001.

MOHAMMADI, M.; YOUSEFI, A. A.; EHSANI, M. Characterizing films of polyethylene blends: An application of colorimetric parameters measurements. **Prog. Color Colorants Coat**, v. 8, n. January, p. 219–235, 2015.

MOORE, S. A.; PALEPU, R. M. Fluorometric investigations on the transition from reverse micelles to microemulsions in non-aqueous microemulsions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 135, n. 1–3, p. 123–127, 2007.

MU, B. et al. High sorption of reactive dyes onto cotton controlled by chemical potential gradient for reduction of dyeing effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 239, n. February, p. 271–278, 2019.

MURTHY, H. V. S. **Introduction to Textile Fibres**. [s.l.] Woodhead publishing india in textiles, 2016.

MYERS, D. **Surfactant science and technology**. 3. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020.

NETO, É. T.; MALTA, M. M.; DOS SANTOS, R. G. Medidas de tensão superficial pelo método de contagem de gotas: Descrição do método e experimentos com tensoativos não-iônicos etoxilados. **Quimica Nova**, v. 32, n. 1, p. 223–227, 2009.

PEI, L. et al. Effect of nonionic surfactant on the micro-emulsifying water in silicone media. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 20, n. 1, p. 247–254, 2017.

PEI, L. et al. Effect of dispersant on disperse dyeing for polyester fabric in silicone waterless dyeing system. **Journal of the Textile Institute**, v. 113, n. 2, p. 185–190, 2022.

PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E.. Analytical applications of organized molecular assemblies. **Analytica Chimica Acta**, v. 169, p. 1–29, 1985.

PILENI, M. P. Reverse micelles as microreactors. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 27, p. 6961–6973, 1993.

- RAMOS, M. D. N. et al. A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 155, p. 366–386, 2021.
- ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and interfacil phenomena**. 4. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012.
- SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010. v. 2010
- SAMANTA, K. K. et al. **Water consumption in textile processing and sustainable approaches for its conservation**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2019.
- SANTOS, M. S. Teoria De Micelização: Propriedades De Soluções De Surfactantes Via Minimização Da Energia Livre De Gibbs. **Dissertação**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2014.
- SAWADA, K.; UEDA, M. Adsorption and fixation of a reactive dye on cotton in non-aqueous systems. **Coloration Technology**, v. 119, n. 3, p. 182–186, 2003a.
- SAWADA, K.; UEDA, M. Adsorption behavior of direct dye on cotton in non-aqueous media. **Dyes and Pigments**, v. 58, n. 1, p. 37–40, 2003b.
- SCHLAEPPI, F. Optimizing textile wet processes to reduce environmental impact. **Textile Chemist and Colorist**, v. 30, n. 4, p. 19–26, 1998.
- SILVA, G. B. DA. Tolerância de cor na indústria têxtil. **VII Simpósio de Pesquisa Operacional e Logística da Marinha**, p. 505–520, 2004.
- SRIKULKIT, K.; SANTIFUENGKUL, P. Salt-free dyeing of cotton cellulose with a model cationic reactive dye. **Coloration Technology**, v. 116, n. 12, p. 398–402, 2006.
- TANG, A. Y. L. et al. Octane-assisted reverse micellar dyeing of cotton with reactive dyes. **Polymers**, v. 9, n. 12, 2017.
- TANG, A. Y. L. et al. Comparison of computer colour matching of water-based and solvent-based reverse micellar dyeing of cotton fibre. **Coloration Technology**, v. 134, n. 4, p. 258–265, 2018a.
- TANG, A. Y. L. et al. Effect of hydrophilic-lipophilic balance (HLB) values of PEG-based non-ionic surfactant on reverse micellar dyeing of cotton fibre with reactive dyes in Non-aqueous Medium. **Fibers and Polymers**, v. 19, n. 4, p. 894–904, 2018b.
- TANG, A. Y. L. et al. Reverse Micellar Dyeing of Cotton Fiber with Reactive Dyes: A Study of the Effect of Water pH and Hardness. **ACS Omega**, v. 4, n. 7, p. 11808–11814, 2019.
- TANG, A. Y. L.; KAN, C. WAI. Non-aqueous dyeing of cotton fibre with reactive dyes: A review. **Coloration Technology**, n. September 2019, p. 1–10, 2020.
- WANG, J. et al. Dyeing property and adsorption kinetics of reactive dyes for cotton textiles in salt-free non-aqueous dyeing systems. **Polymers**, v. 10, n. 9, 2018.
- WANG, Y. et al. Dyeing cotton in alkane solvent using polyethylene glycol-based reverse micelle as reactive dye carrier. **Cellulose**, v. 23, n. 1, p. 965–980, 2016.

XIA, L. et al. Environmentally friendly dyeing of cotton in an ethanol-water mixture with excellent exhaustion. **Green Chemistry**, v. 20, n. 19, p. 4473–4483, 2018.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. **Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2019. v. 16

YI, S. et al. Adsorption and fixation behaviour of CI Reactive Red 195 on cotton woven fabric in a nonionic surfactant Triton X-100 reverse micelle. **Coloration Technology**, v. 128, n. 4, p. 306–314, 2012.

YI, S. et al. Dyeing properties of CI reactive violet 2 on cotton fabric in non-ionic TX-100/Span40 mixed reverse micelles. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 8, p. 1663–1670, 2015.

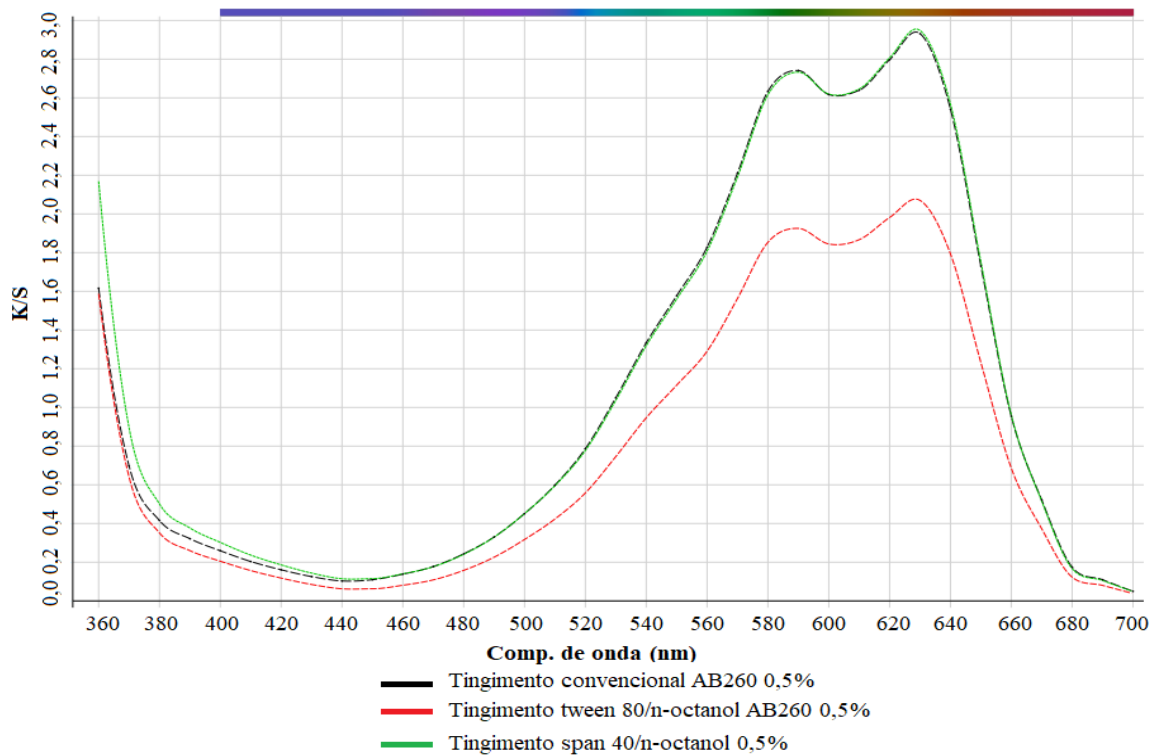
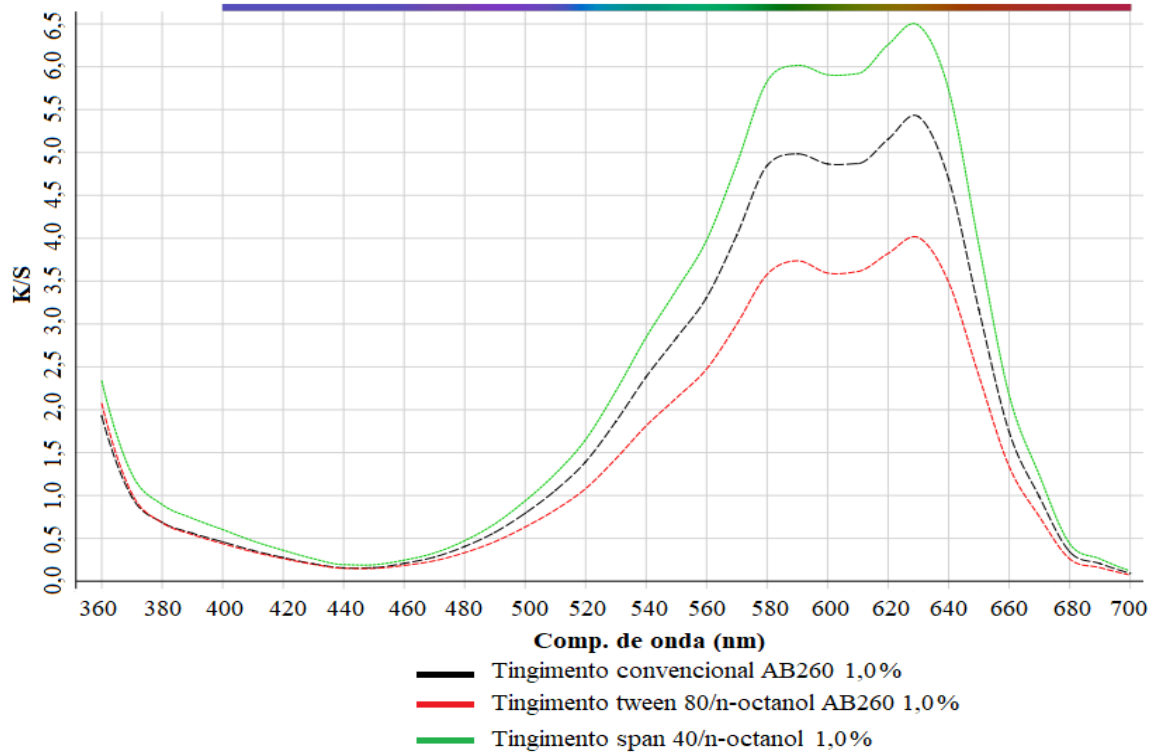
YI, S.; DENG, Y.; SUN, S. Adsorption and dyeing characteristics of reactive dyes onto cotton fiber in nonionic Triton X-100 reverse micelles. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 10, p. 2131–2138, 2014.

ZANA, R. Dynamics of surfactant self-assemblies: Micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases, by Raoul Zana. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 645, 2005.

ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. [s.l.: s.n.].

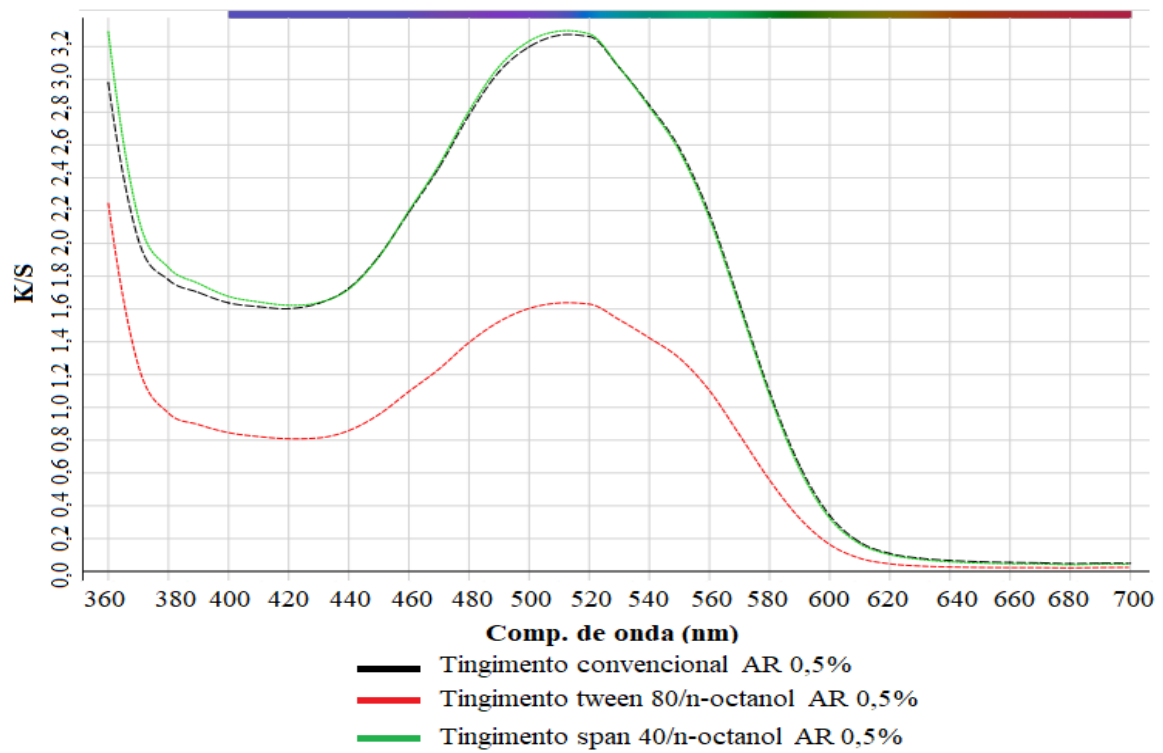
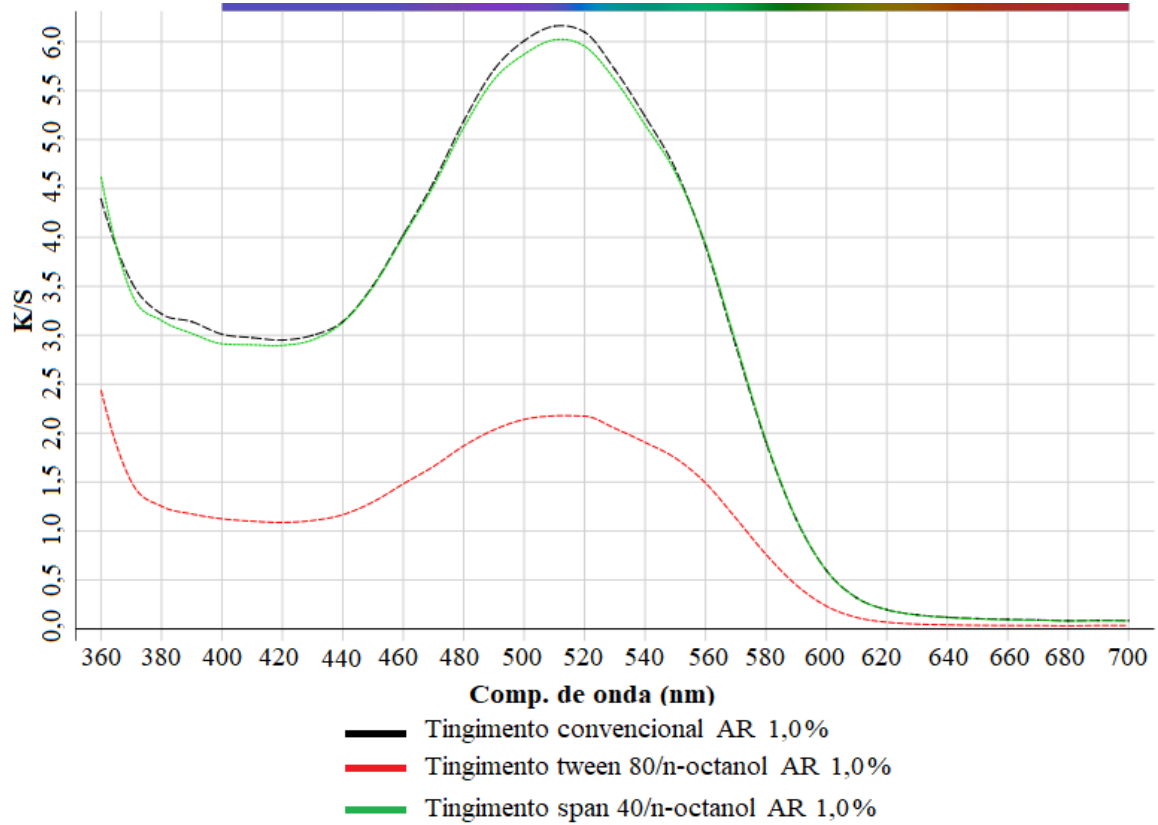
APÊNDICE A – INTENSIDADE COLORÍSTICA DOS TIGIMENTOS NÃO-AQUOSOS

A01 – K/S para cada concentração do corante ácido AB260 e método de tingimento utilizado.



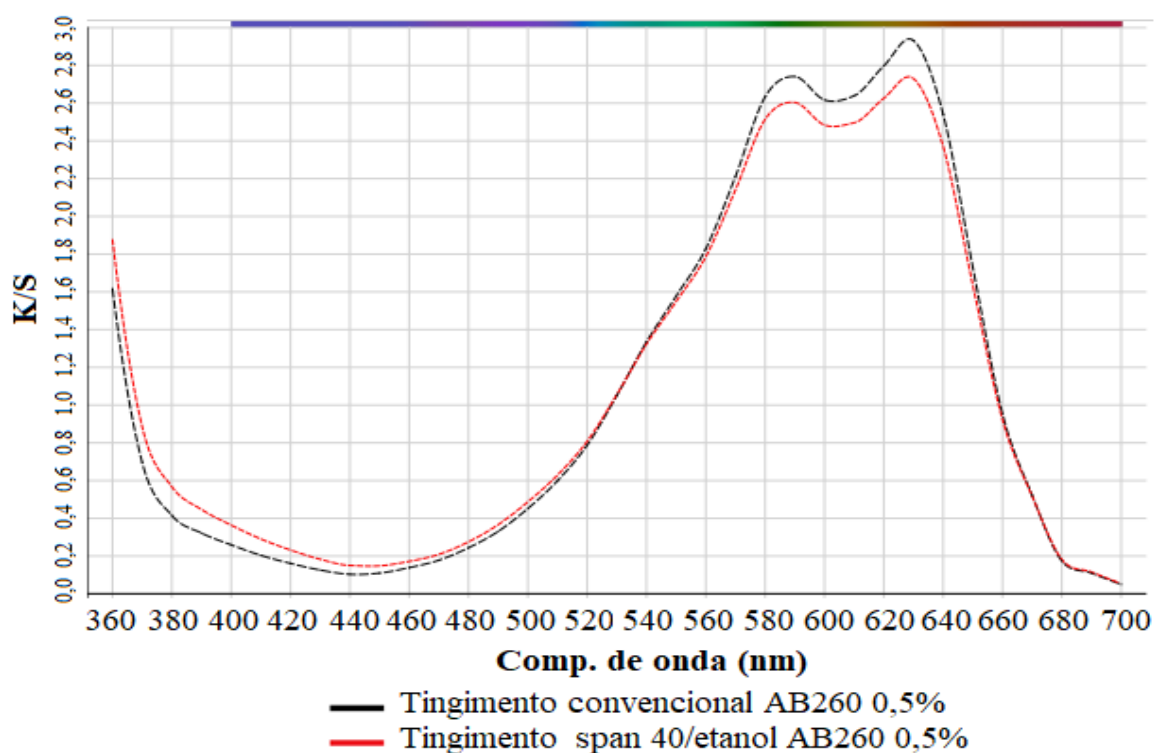
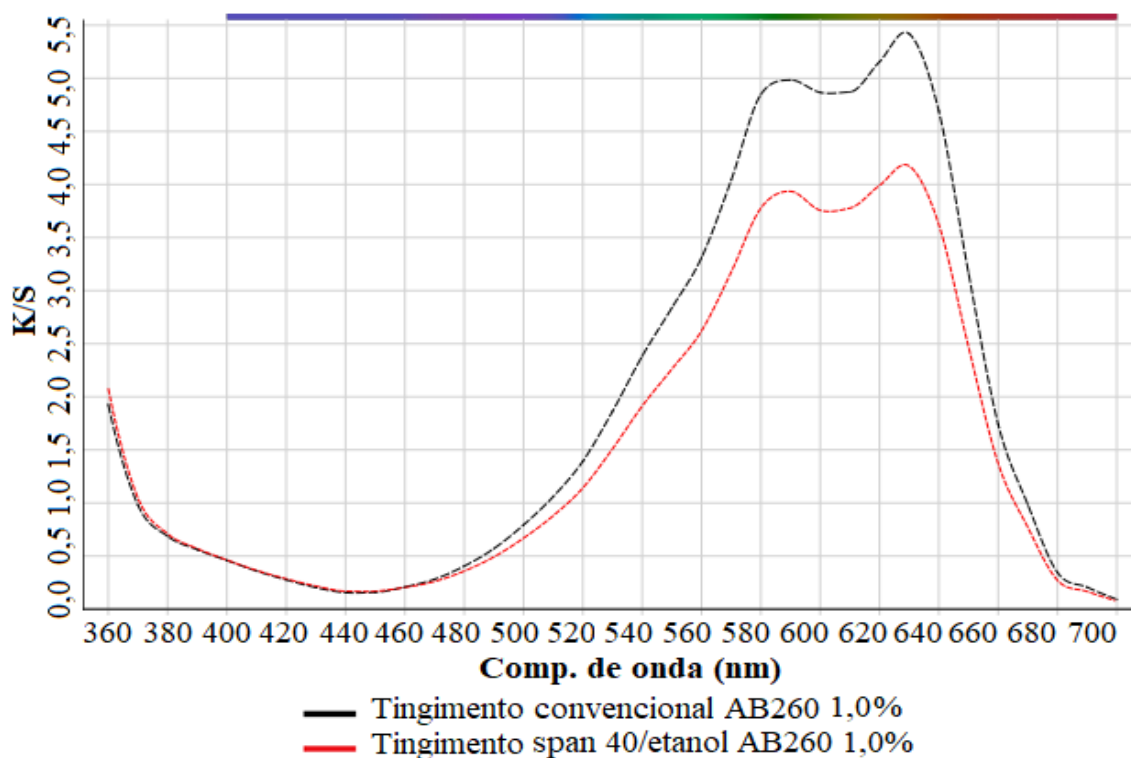
Fonte: Autora (2020).

A02 – K/S para cada concentração do corante ácido AR e método de tingimento utilizado.



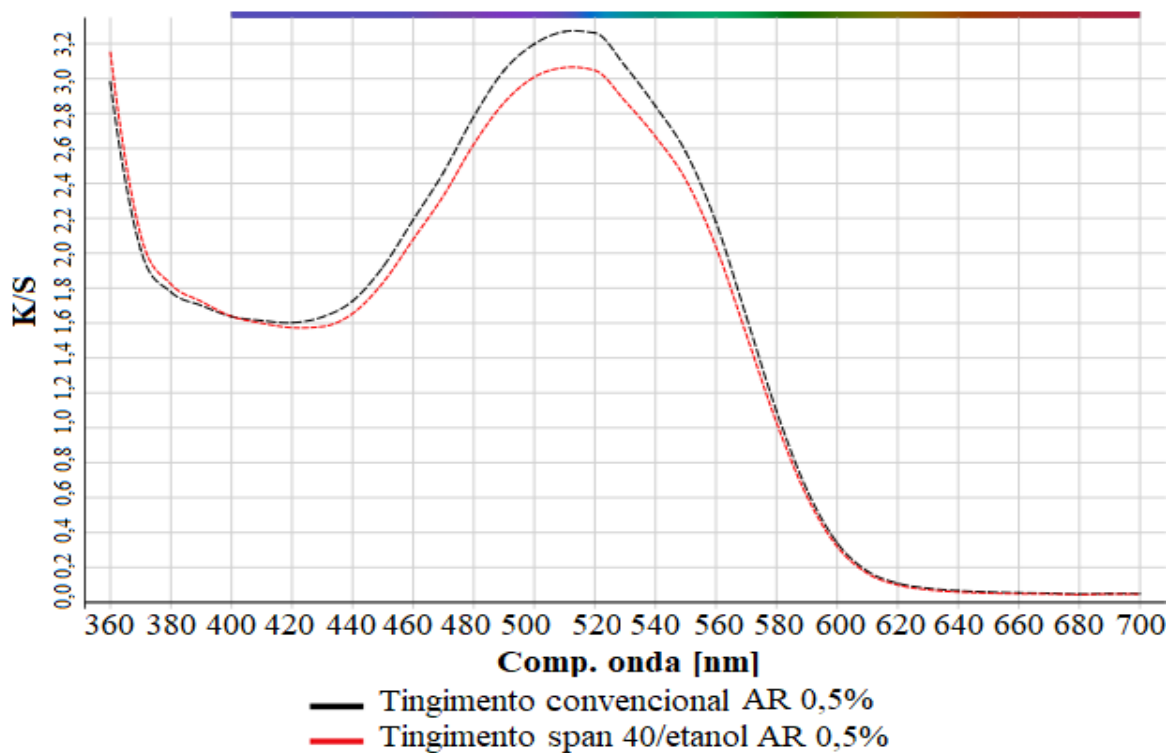
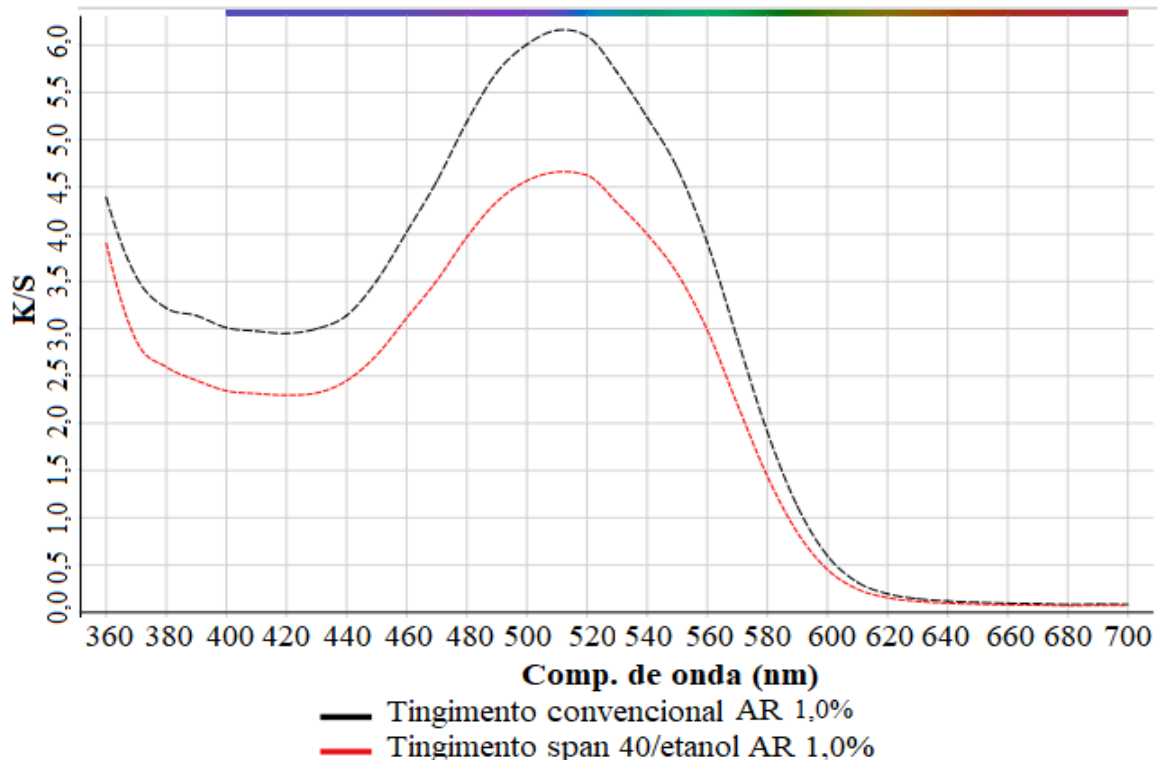
Fonte: Autora (2020).

A03 – K/S para cada concentração do corante ácido AB260 e método de tingimento utilizado.



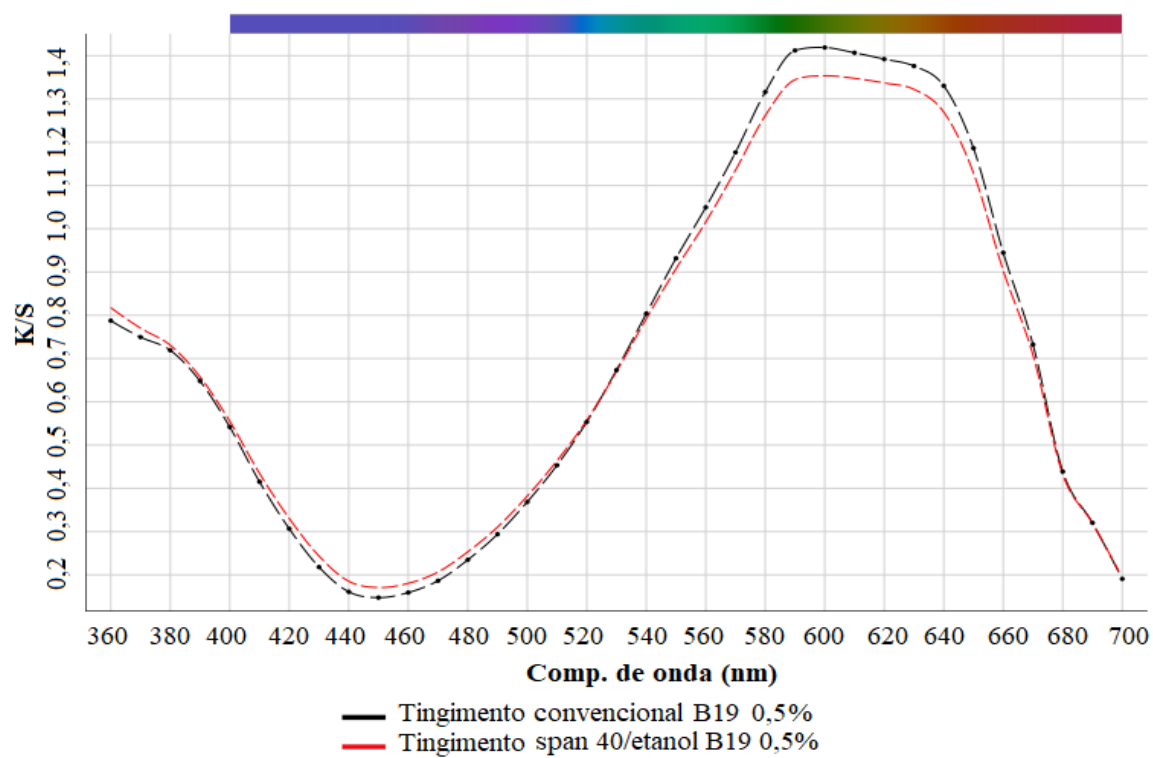
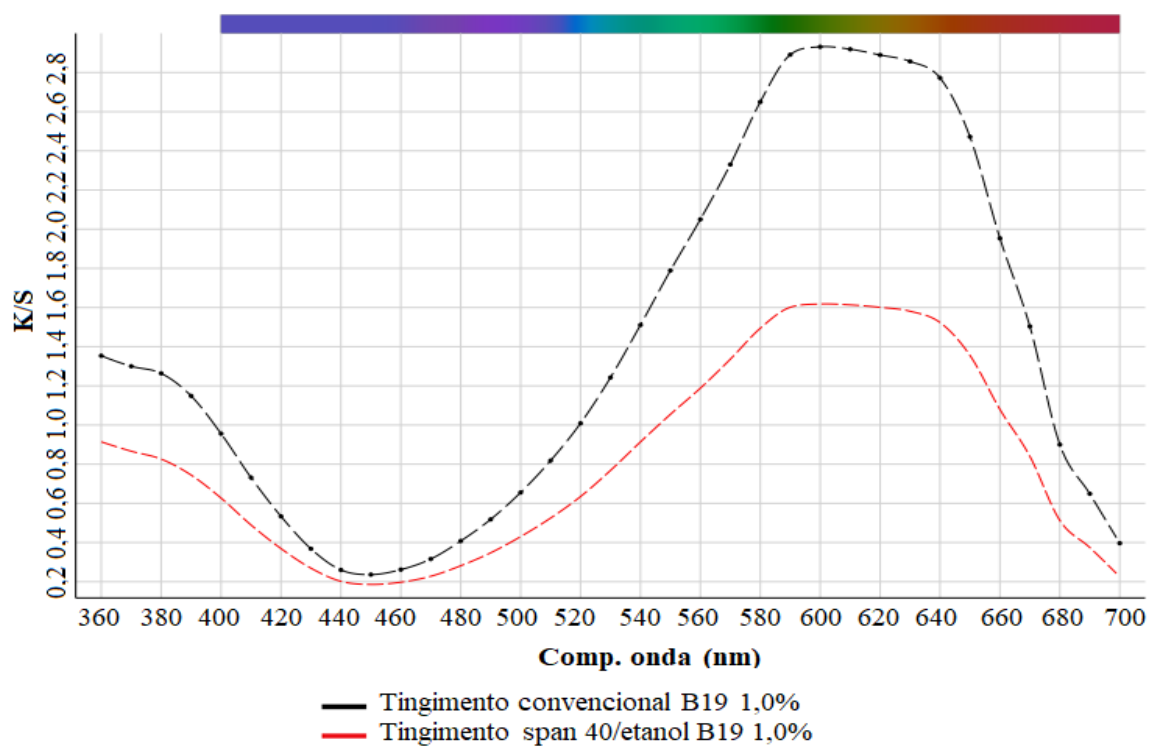
Fonte: Autora (2020).

A04 – K/S para cada concentração do corante ácido AR e método de tingimento utilizado.



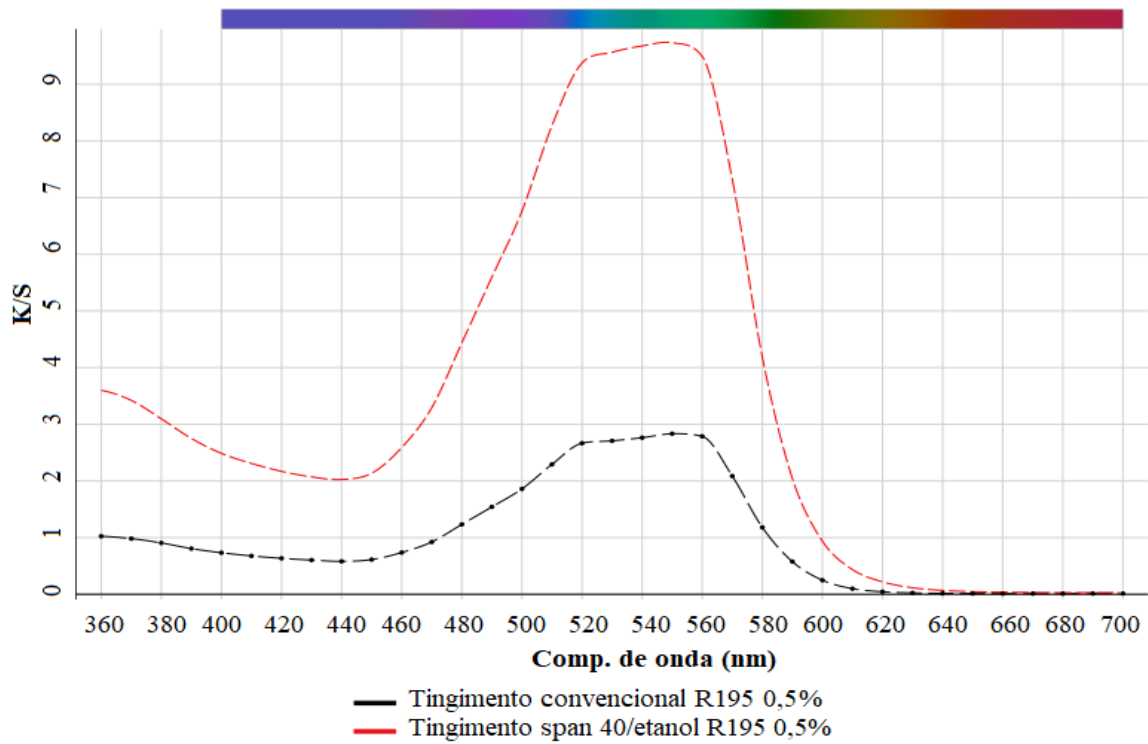
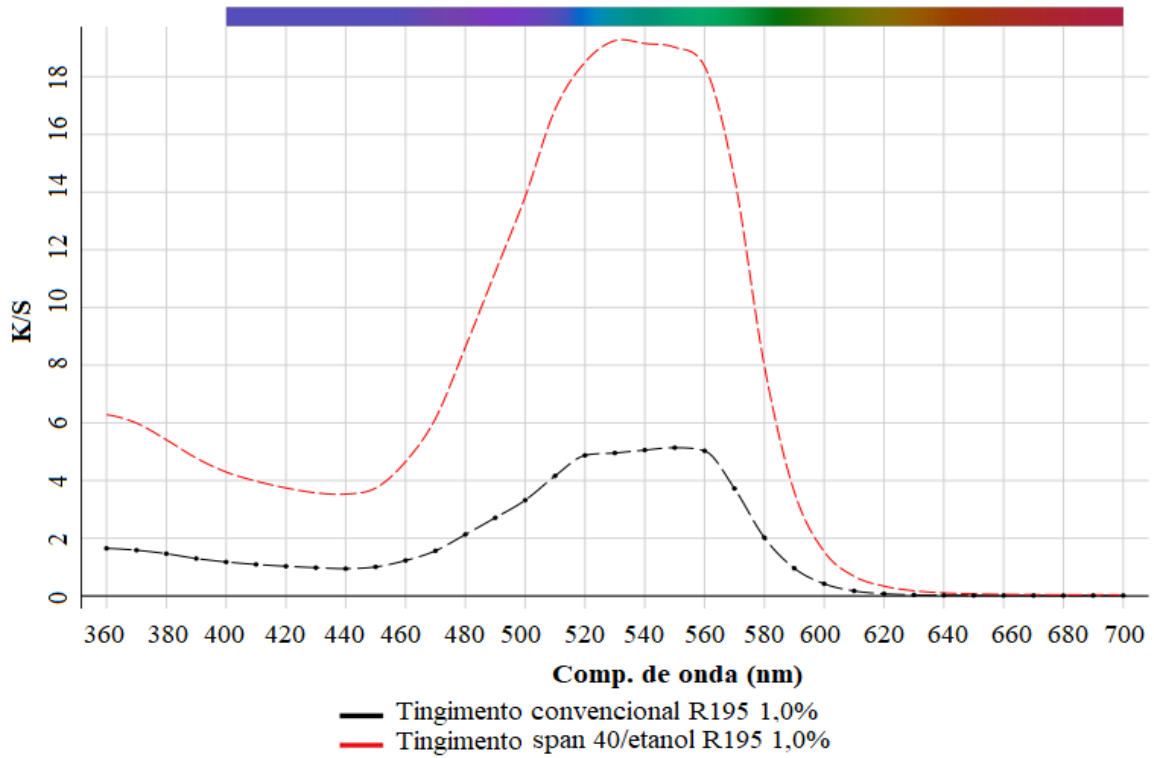
Fonte: Autora (2020).

A05 – K/S para cada concentração do corante reativo B19 e método de tingimento utilizado.



Fonte: Autora (2020).

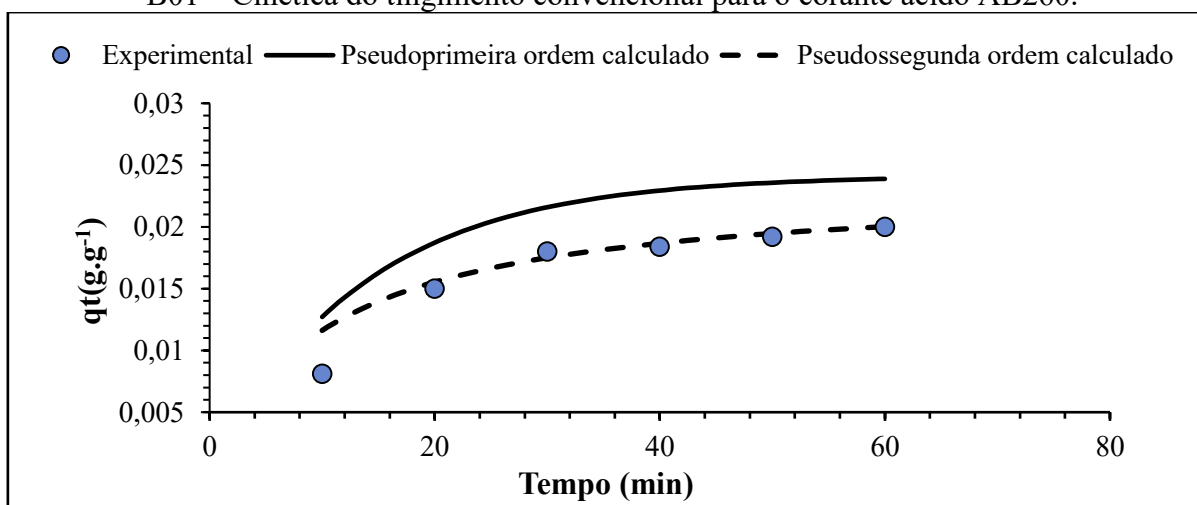
A06– K/S para cada concentração do corante reativo R195 e método de tingimento utilizado.



Fonte: Autora (2020).

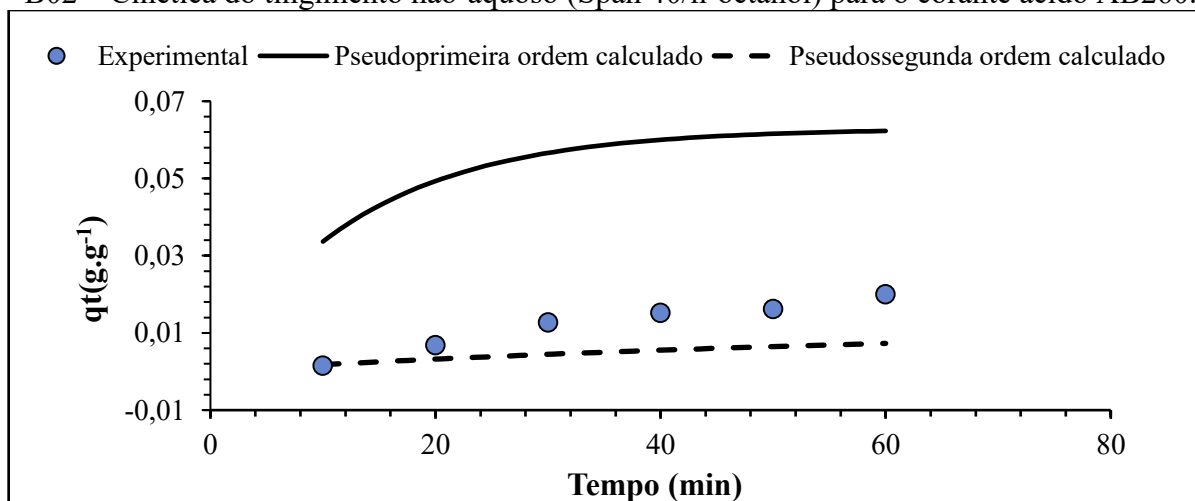
APÊNDICE B – CINÉTICA DOS TINGIMENTOS REALIZADOS

B01 – Cinética do tingimento convencional para o corante ácido AB260.



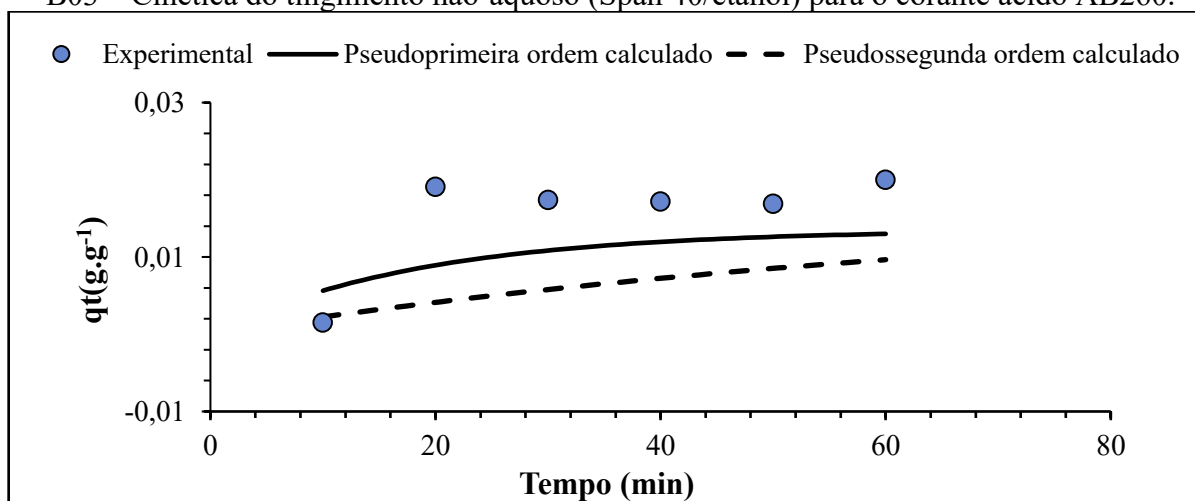
Fonte: Autora (2020).

B02 – Cinética do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) para o corante ácido AB260.



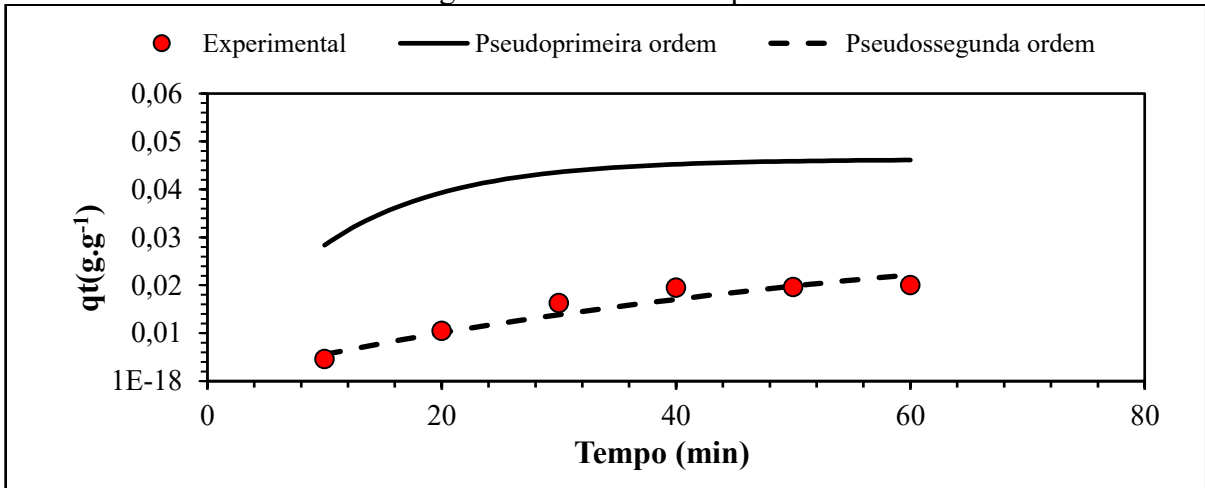
Fonte: Autora (2020).

B03 – Cinética do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) para o corante ácido AB260.



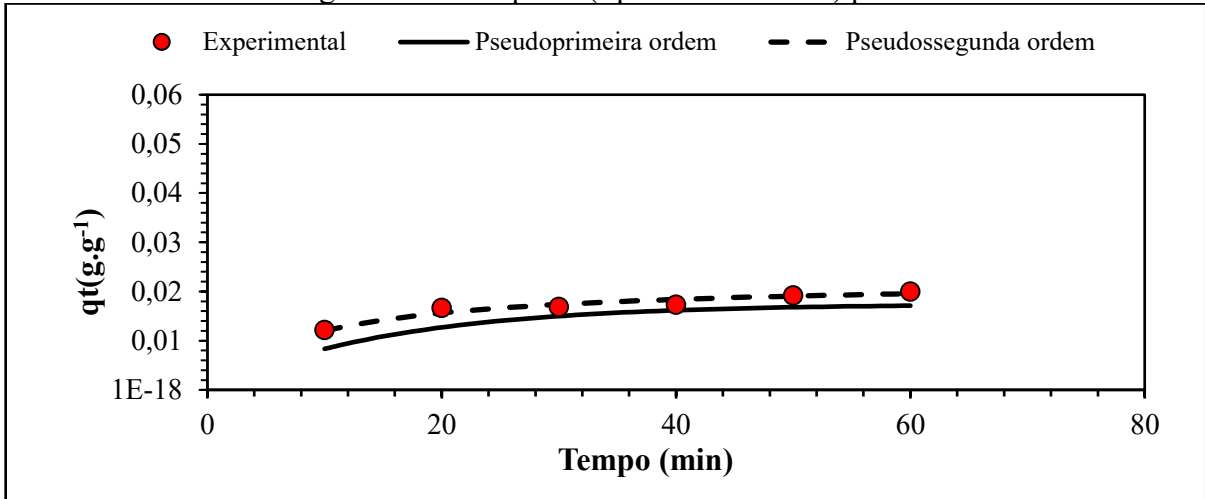
Fonte: Autora (2020).

B04 – Cinética do tingimento convencional para o corante ácido AR.



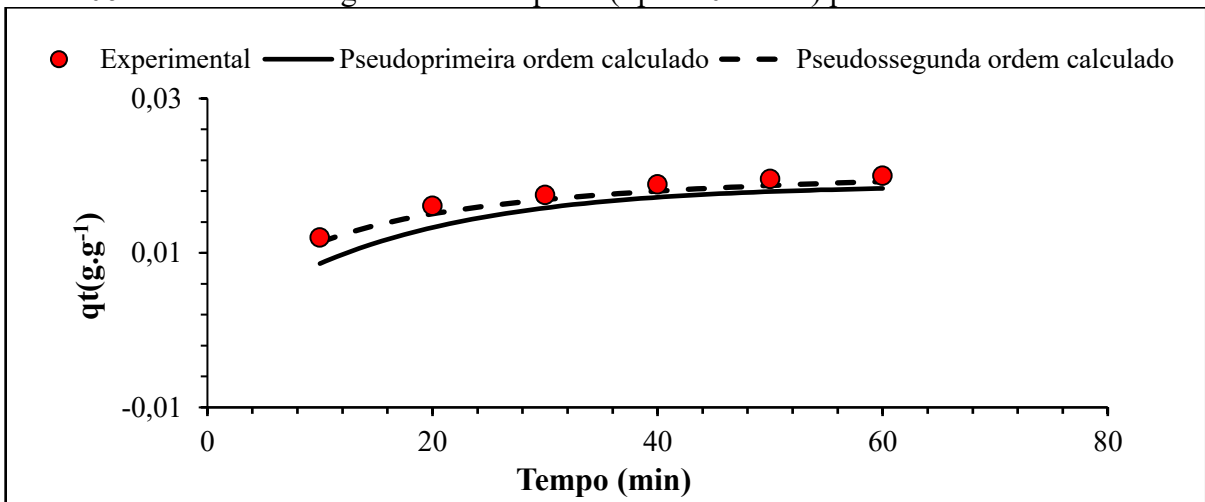
Fonte: Autora (2020).

B05 – Cinética do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) para o corante ácido AR.



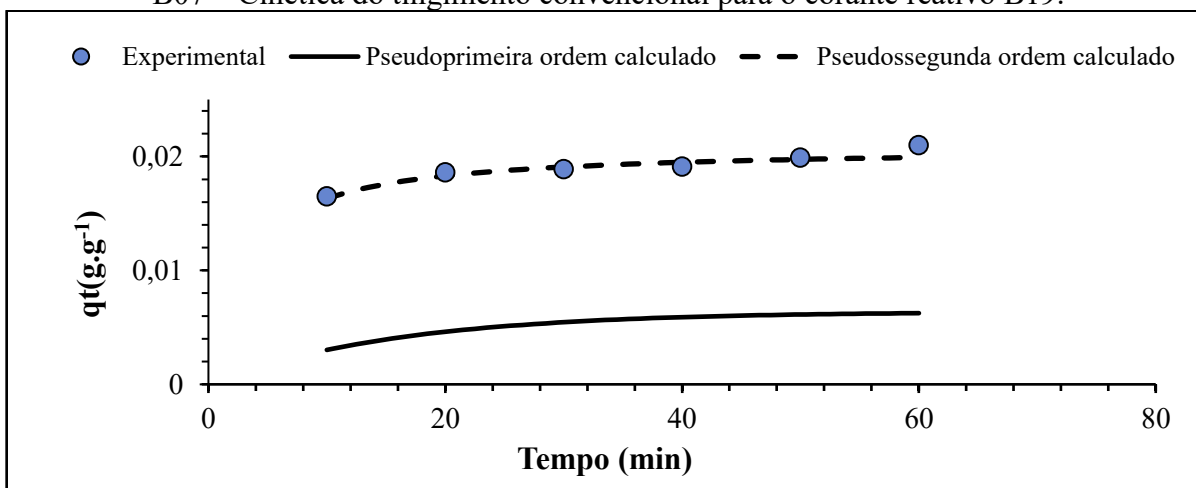
Fonte: Autora (2020).

B06 – Cinética do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) para o corante ácido AR.



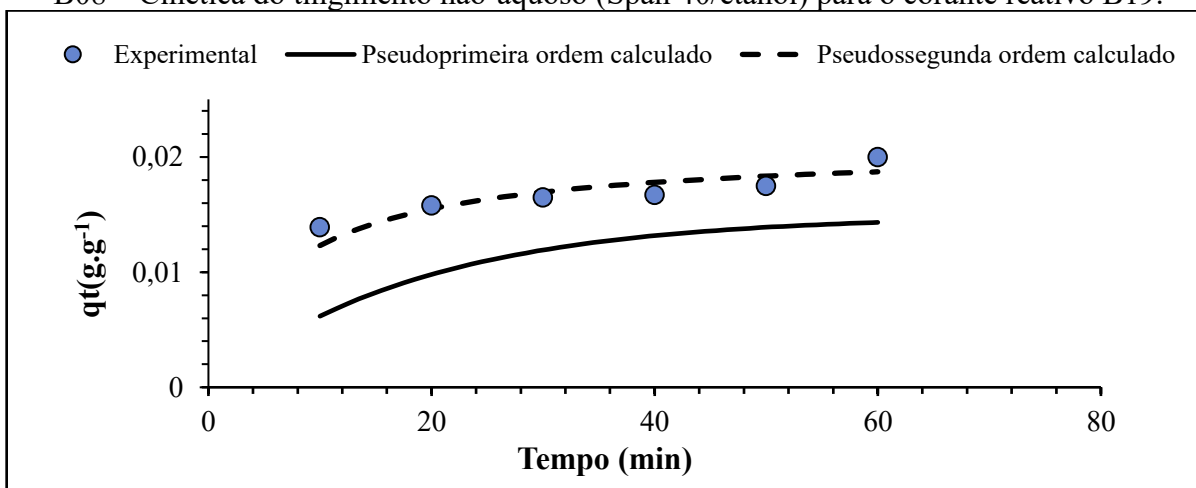
Fonte: Autora (2020).

B07 – Cinética do tingimento convencional para o corante reativo B19.



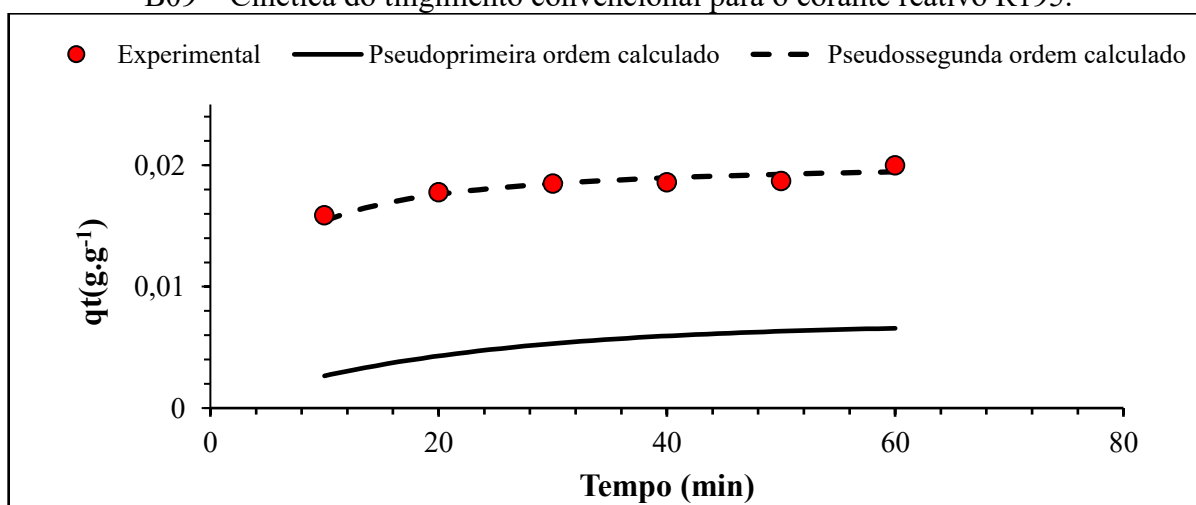
Fonte: Autora (2020).

B08 – Cinética do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) para o corante reativo B19.



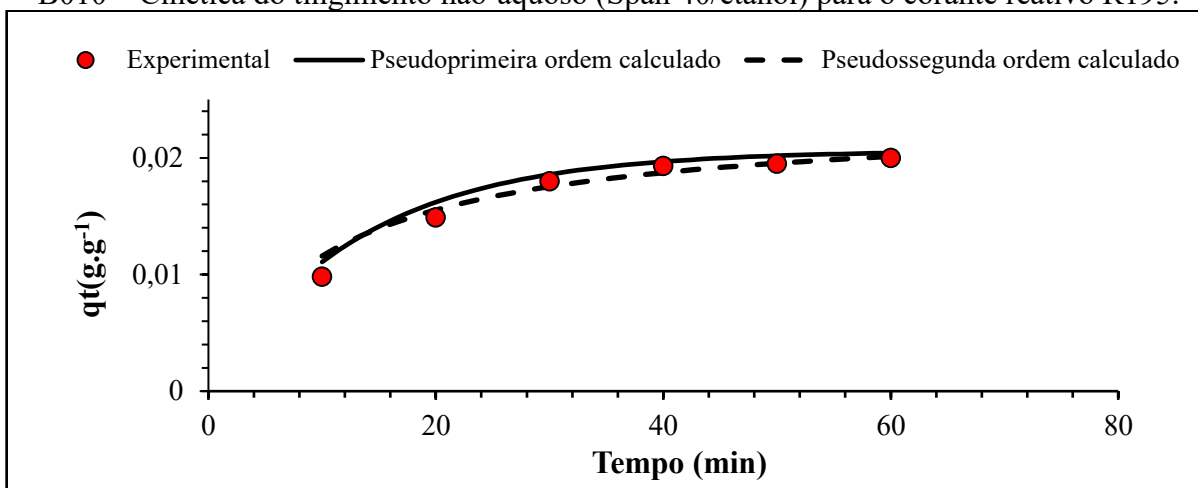
Fonte: Autora (2020).

B09 – Cinética do tingimento convencional para o corante reativo R195.



Fonte: Autora (2020).

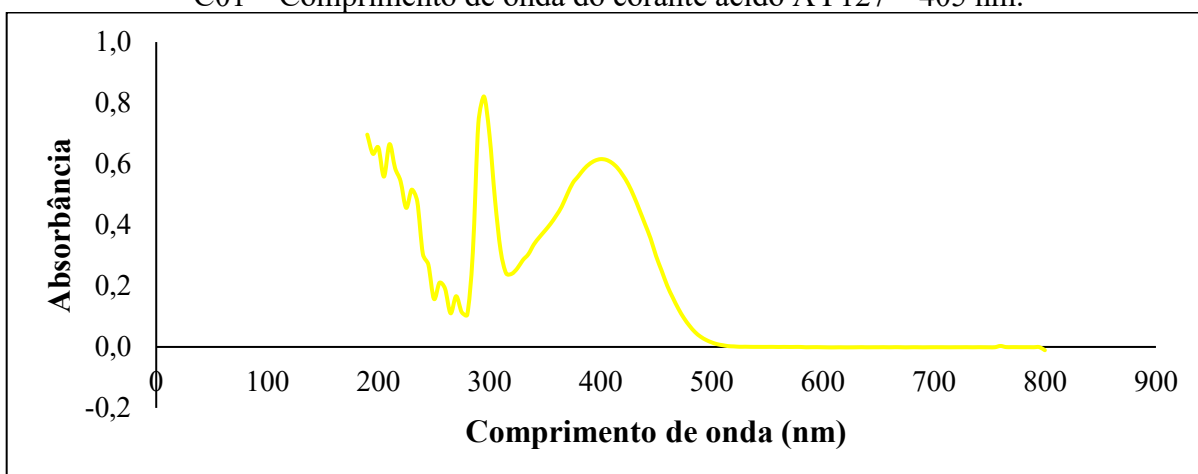
B010 – Cinética do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) para o corante reativo R195.



Fonte: Autora (2020).

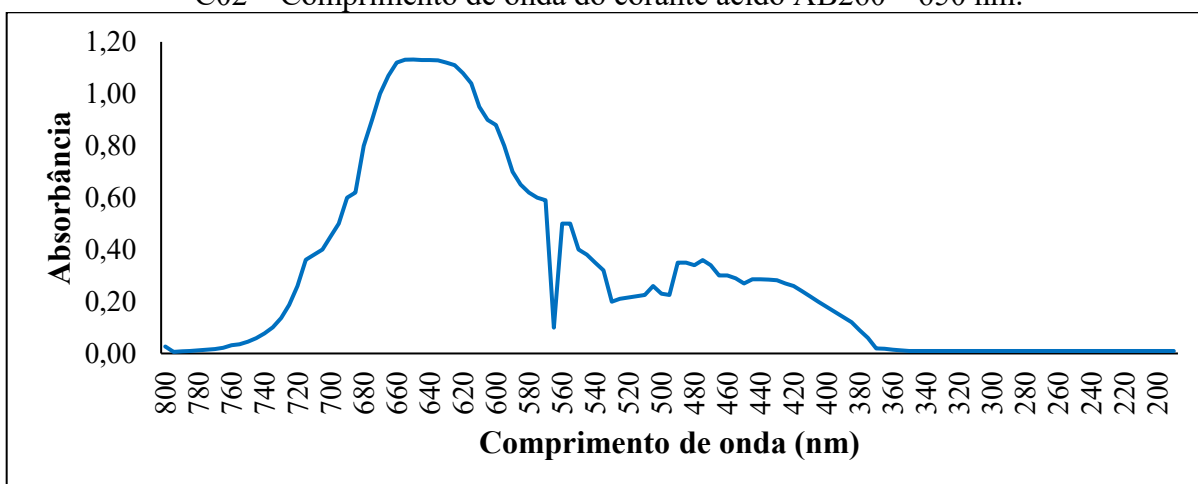
APÊNDICE C – COMPRIMENTO DE ONDA DOS CORANTES UTILIZADOS

C01 – Comprimento de onda do corante ácido AY127 – 405 nm.



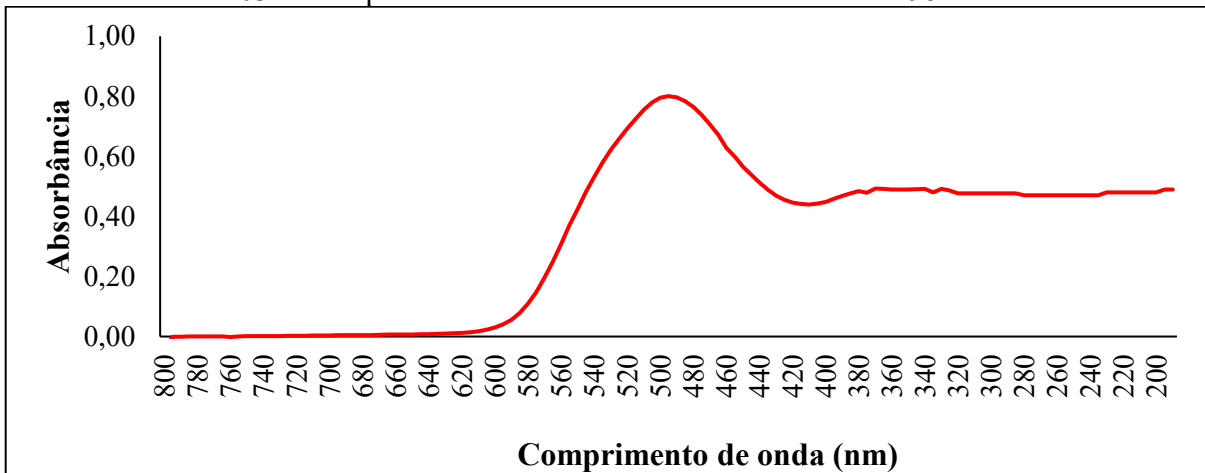
Fonte: Autora (2022).

C02 – Comprimento de onda do corante ácido AB260 – 650 nm.



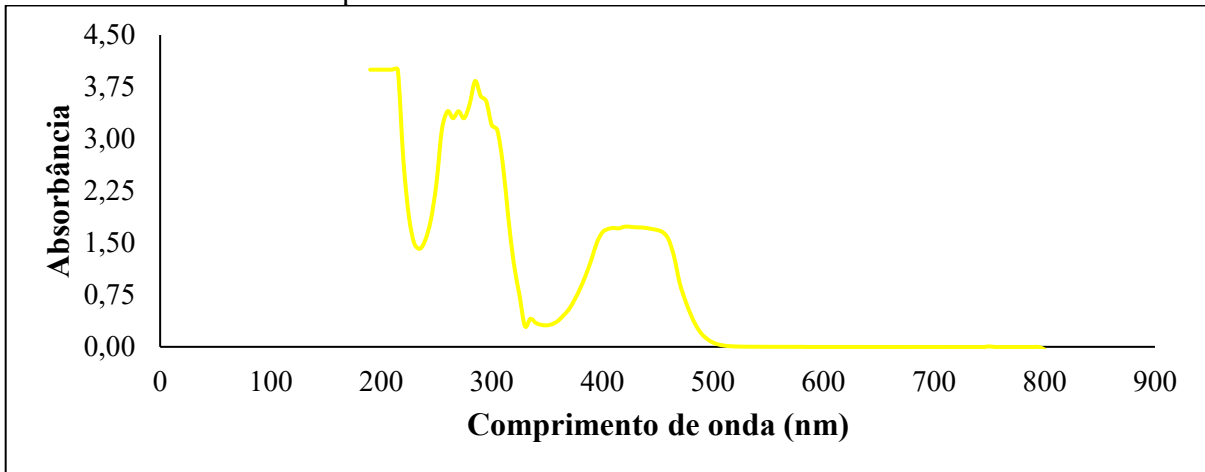
Fonte: Autora (2022).

C03 – Comprimento de onda do corante ácido AR – 495 nm.



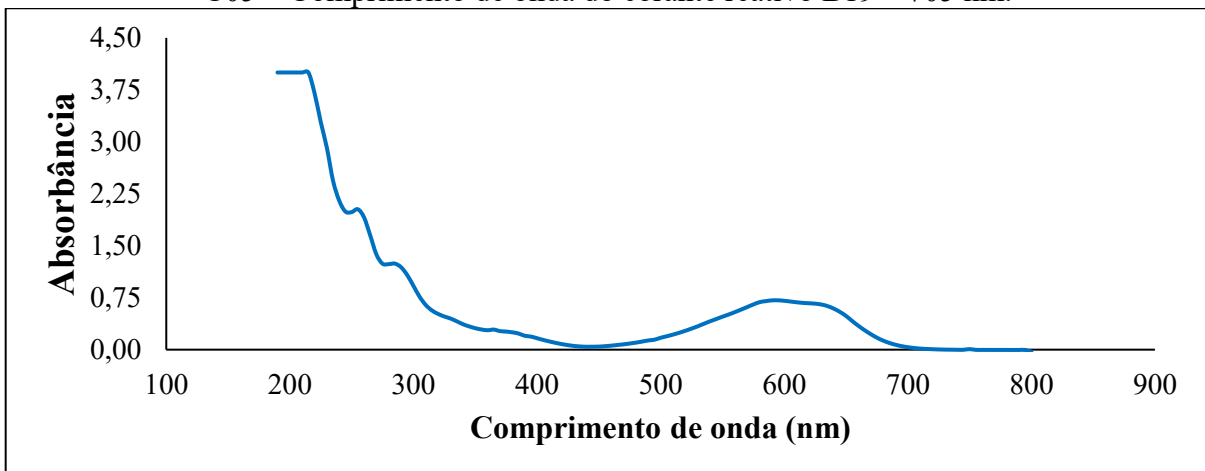
Fonte: Autora (2022).

C04 – Comprimento de onda do corante reativo G186 – 430 nm.



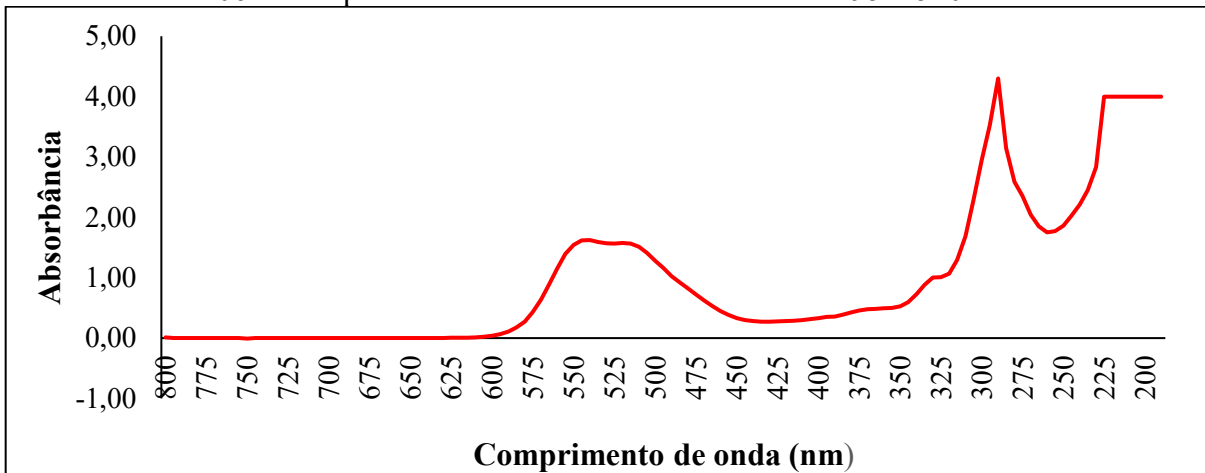
Fonte: Autora (2022).

C05 – Comprimento de onda do corante reativo B19 – 705 nm.



Fonte: Autora (2022).

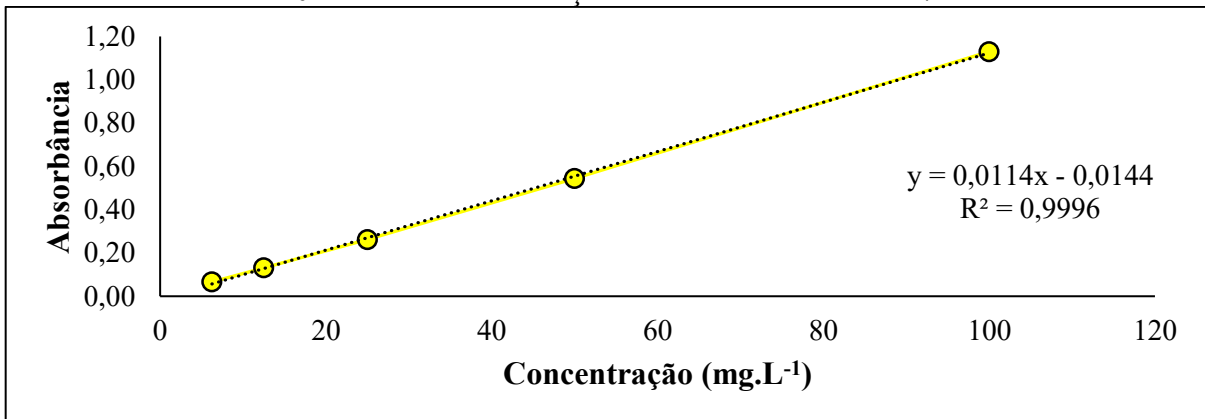
C06 – Comprimento de onda do corante reativo R195 – 540 nm.



Fonte: Autora (2022).

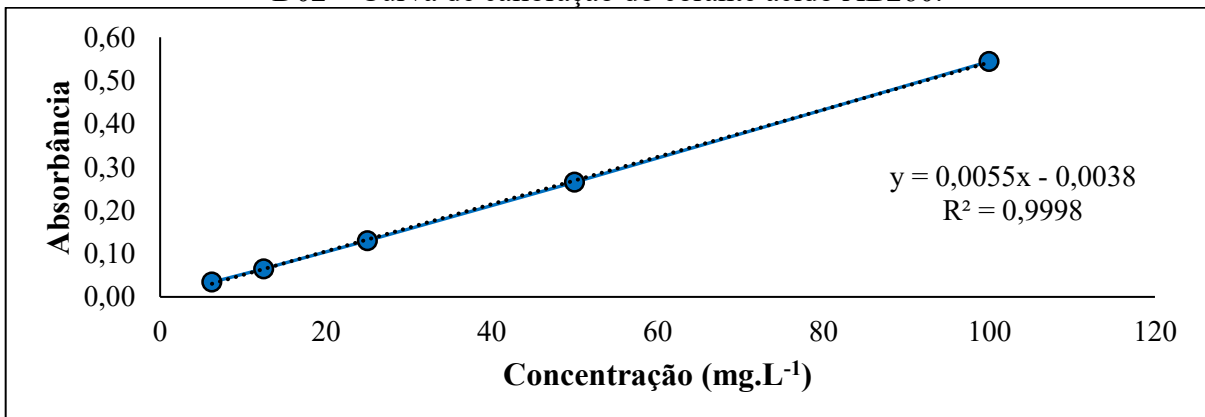
APÊNDICE D – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS CORANTES UTILIZADOS

D01 – Curva de calibração do corante ácido AY127.



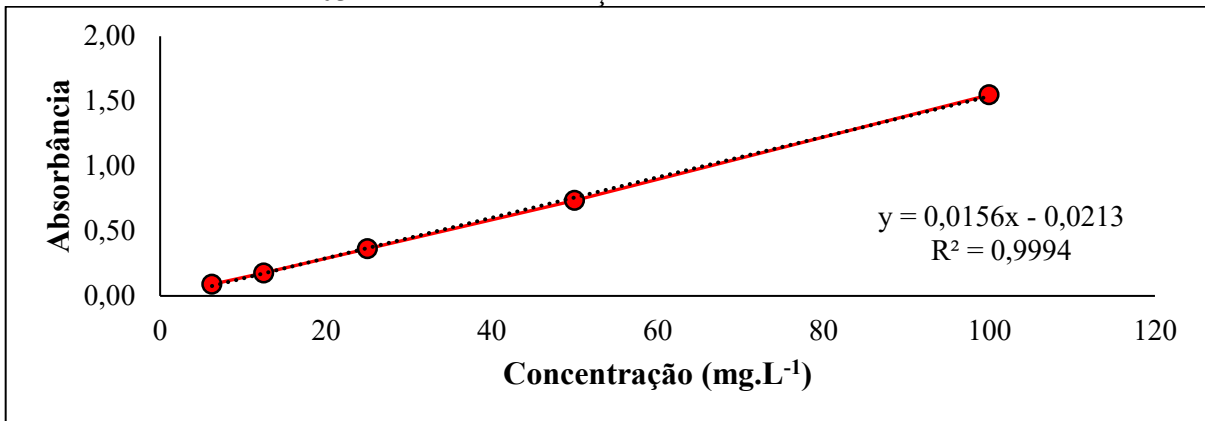
Fonte: Autora (2022).

D02 – Curva de calibração do corante ácido AB260.



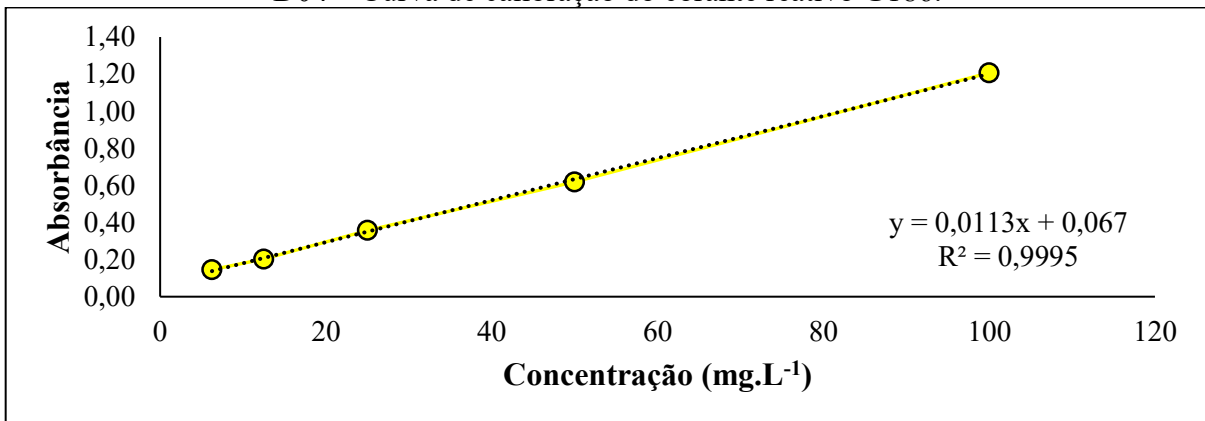
Fonte: Autora (2022).

D03 – Curva de calibração do corante ácido AR.



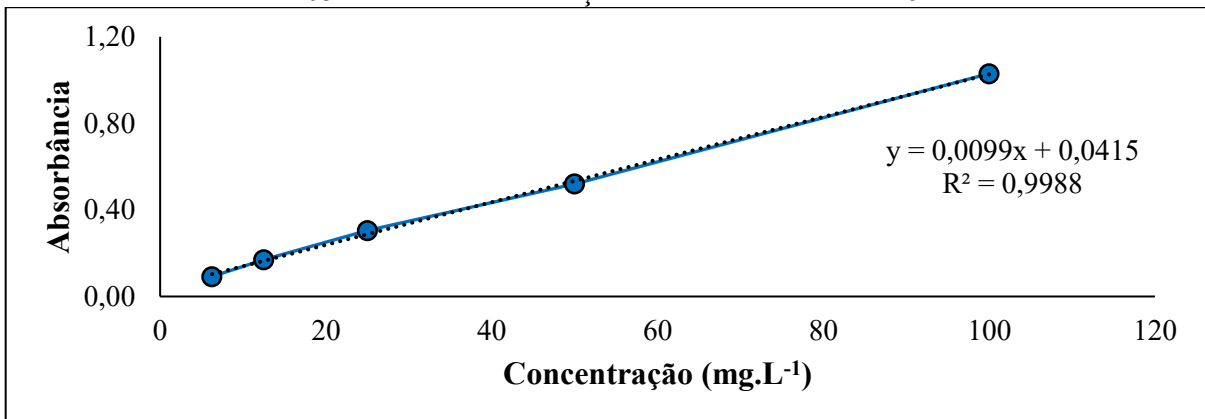
Fonte: Autora (2022).

D04 – Curva de calibração do corante reativo G186.



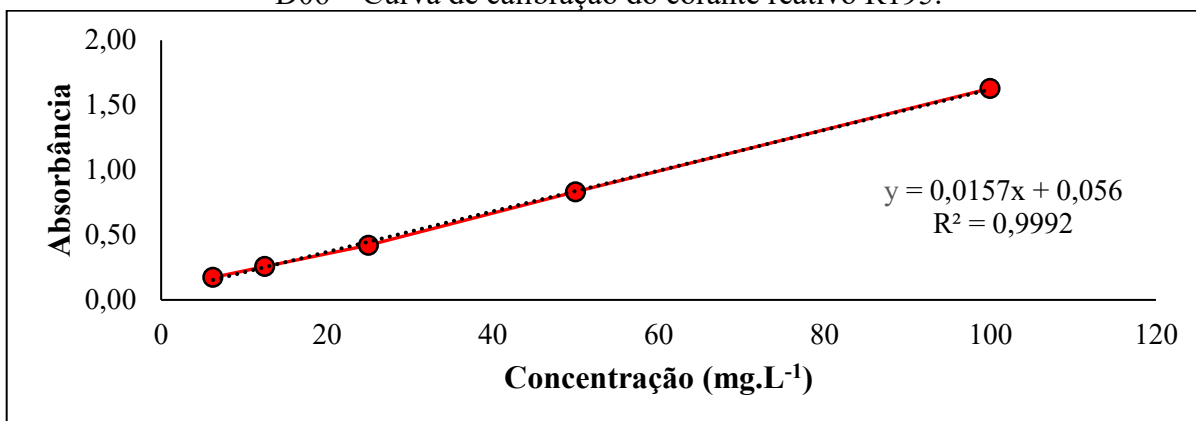
Fonte: Autora (2022).

D05 – Curva de calibração do corante reativo B19.



Fonte: Autora (2022).

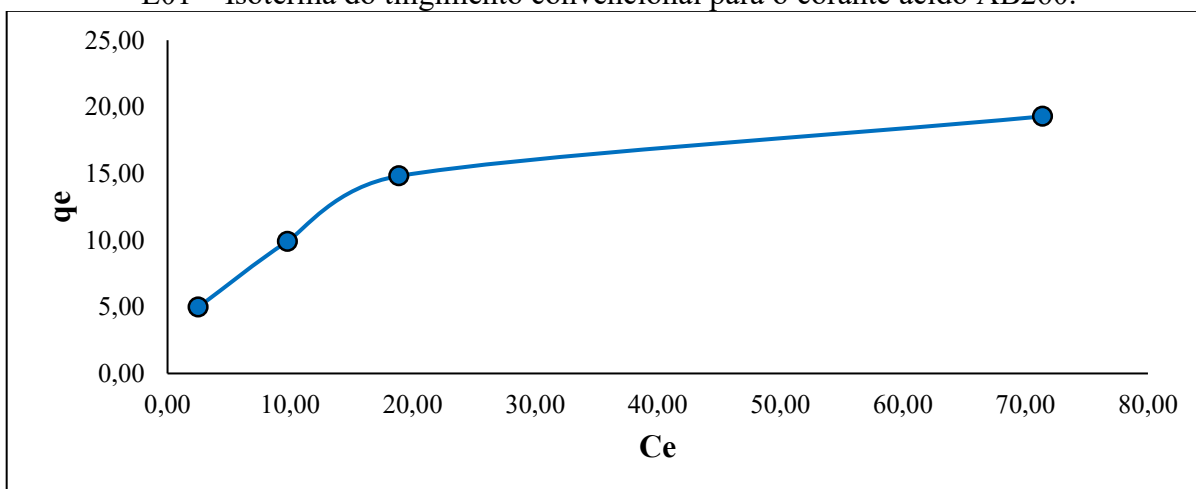
D06 – Curva de calibração do corante reativo R195.



Fonte: Autora (2022).

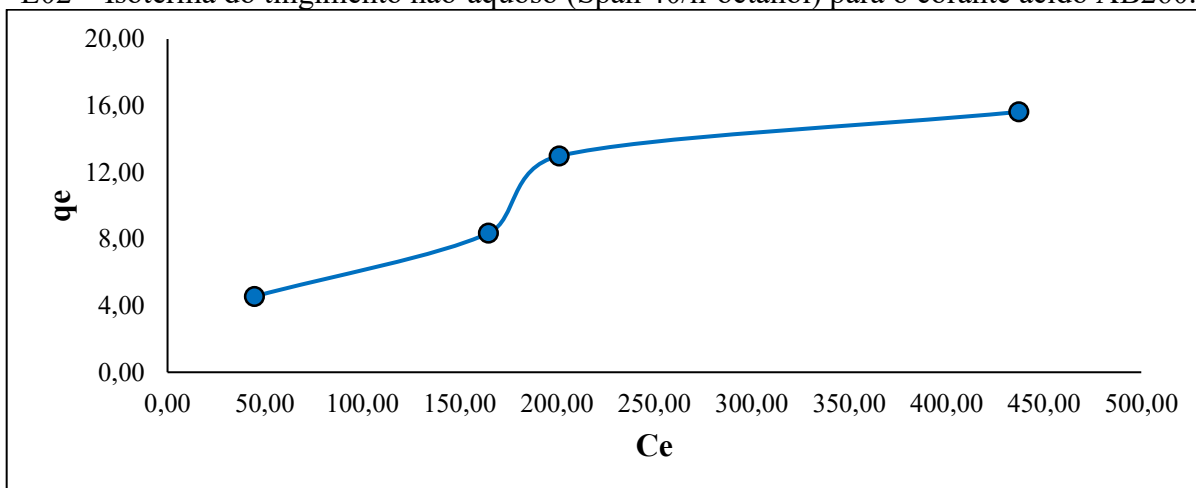
APÊNDICE E – ISOTERMA DOS TINGIMENTOS REALIZADOS

E01 – Isoterma do tingimento convencional para o corante ácido AB260.



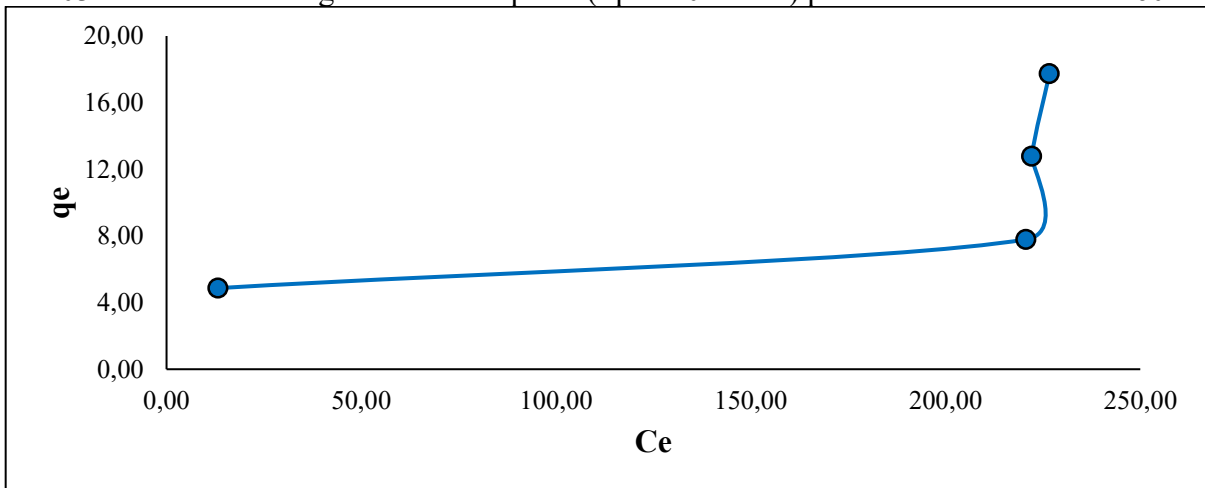
Fonte: Autora (2022).

E02 – Isoterma do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) para o corante ácido AB260.



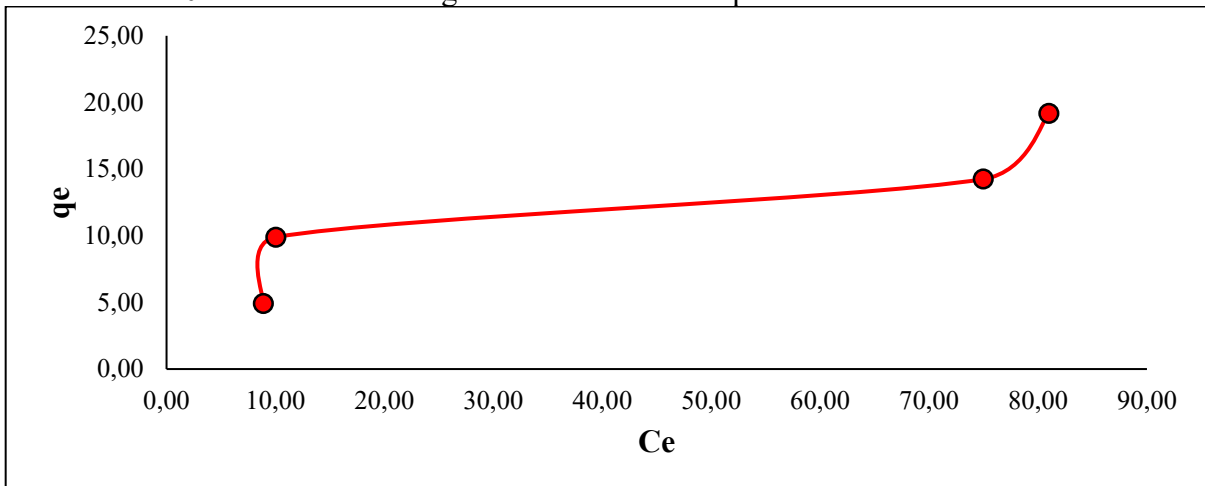
Fonte: Autora (2022).

E03 – Isoterma do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) para o corante ácido AB260.



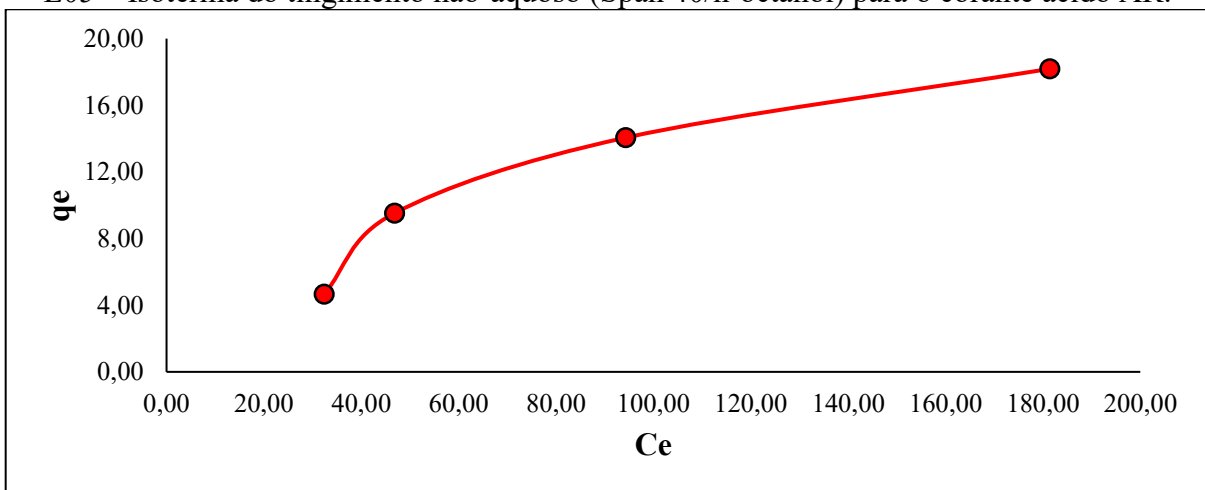
Fonte: Autora (2022).

E04 – Isoterma do tingimento convencional para o corante ácido AR.



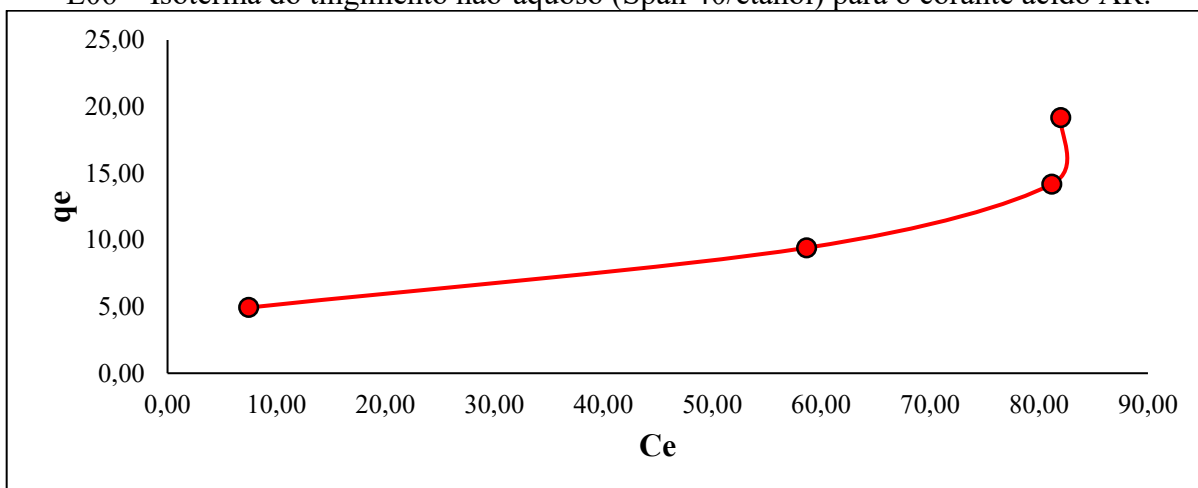
Fonte: Autora (2022).

E05 – Isoterma do tingimento não-aquoso (Span 40/n-octanol) para o corante ácido AR.



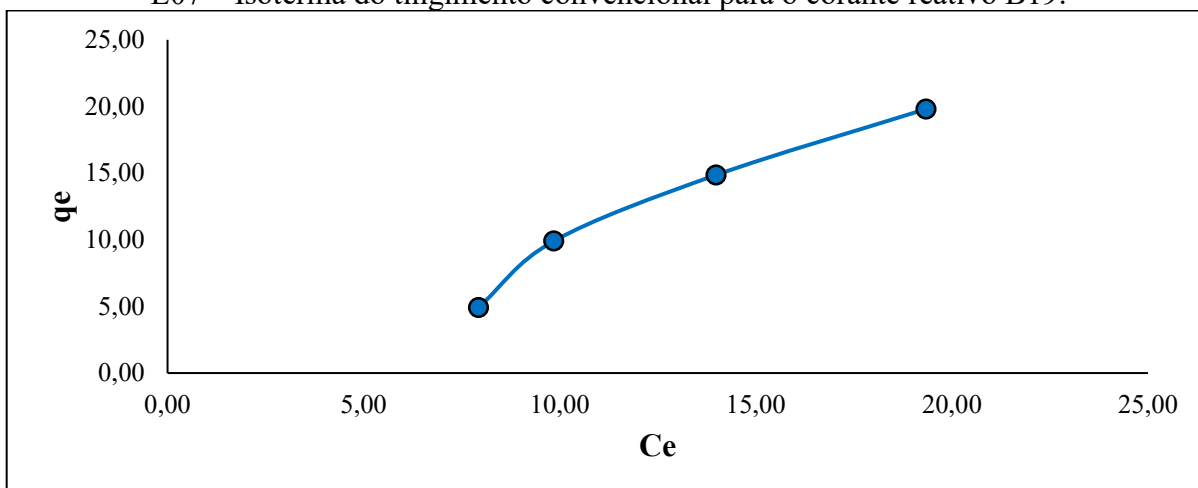
Fonte: Autora (2022).

E06 – Isoterma do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) para o corante ácido AR.



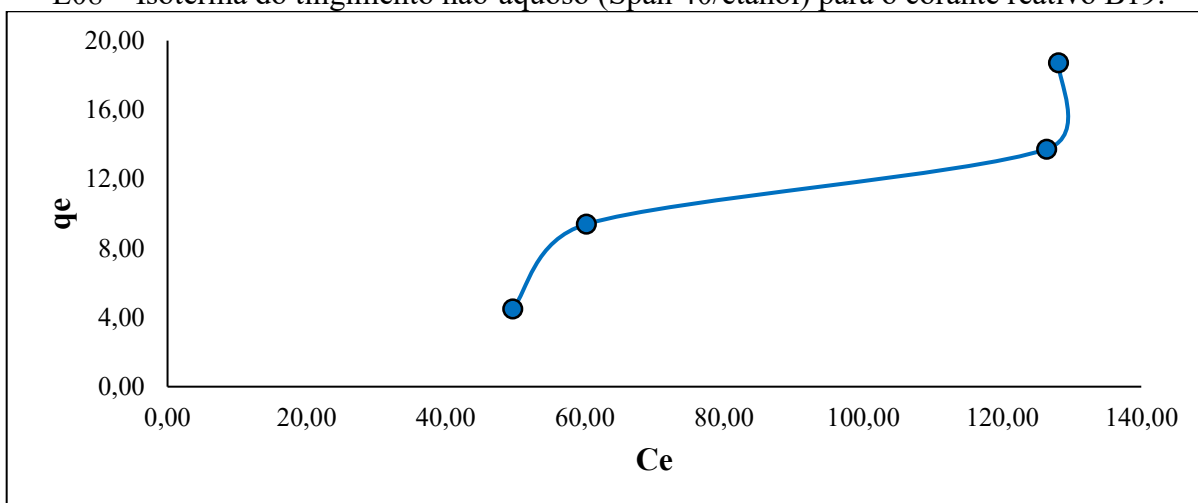
Fonte: Autora (2022).

E07 – Isoterma do tingimento convencional para o corante reativo B19.



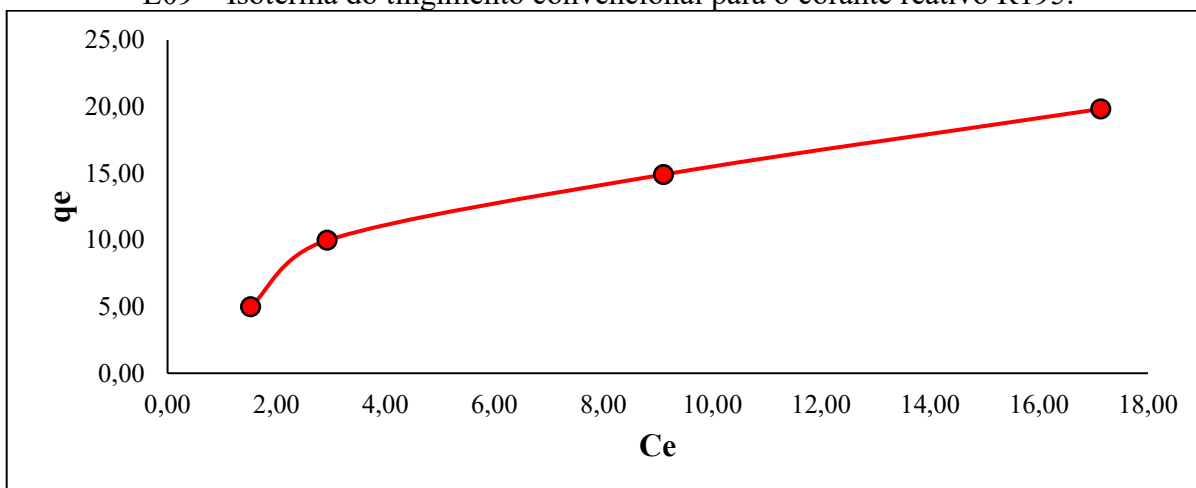
Fonte: Autora (2022).

E08 – Isoterma do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) para o corante reativo B19.



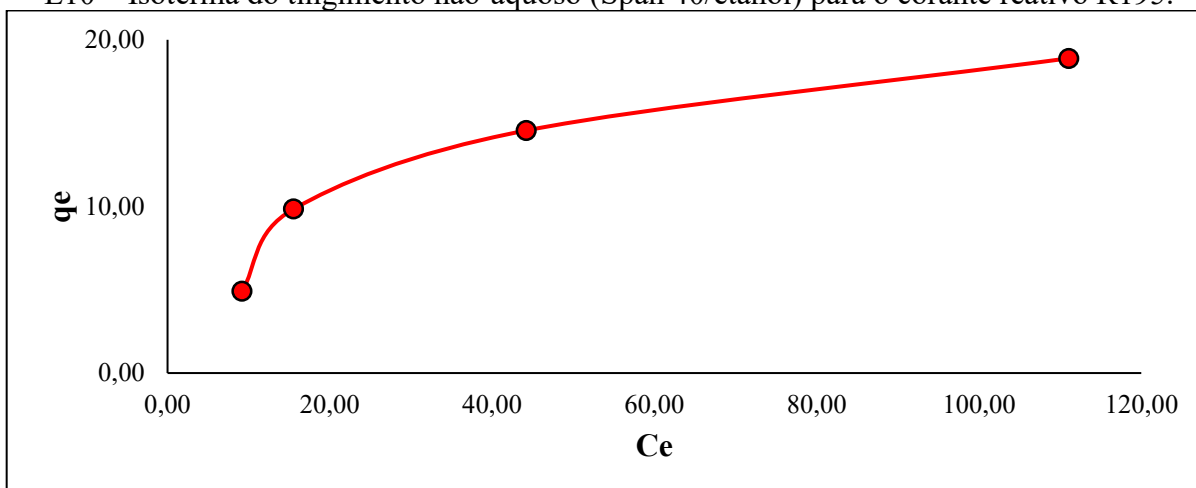
Fonte: Autora (2022).

E09 – Isoterma do tingimento convencional para o corante reativo R195.



Fonte: Autora (2022).

E10 – Isoterma do tingimento não-aquoso (Span 40/etanol) para o corante reativo R195.



Fonte: Autora (2022).