

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÊXTIL
CURSO DE ENGENHARIA TÊXTIL

Alessandra Mateus Baranyi

**ANÁLISES DOS PARÂMETROS DO TINGIMENTO DA POLIAMIDA EM UMA
EMPRESA TÊXTIL DO VALE DO ITAJAÍ**

Blumenau

2023

Alessandra Mateus Baranyi

**ANÁLISES DOS PARÂMETROS DO TINGIMENTO DA POLIAMIDA EM UMA
EMPRESA TÊXTIL DO VALE DO ITAJAÍ**

Projeto para Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Têxtil do Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Têxtil.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle

Blumenau

2023

Baranyi, Alessandra Mateus
ANÁLISES DOS PARÂMETROS DO TINGIMENTO DA POLIAMIDA EM UMA
EMPRESA TÊXTIL DO VALE DO ITAJAÍ / Alessandra Mateus Baranyi ;
orientadora, Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, 2023.
56 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade
Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em
Engenharia Têxtil, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

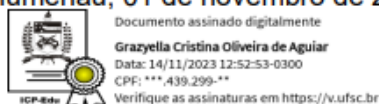
1. Engenharia Têxtil. 2. tingimento. 3. parâmetros. 4.
poliamida. I. Valle, Rita de Cássia Siqueira Curto . II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia
Têxtil. III. Título.

Alessandra Mateus Baranyi

Análises dos parâmetros do tingimento da poliamida em uma empresa têxtil do vale do itajaí

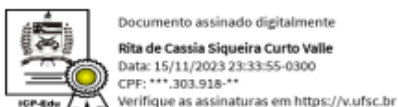
Este Projeto Final de Curso II foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro Têxtil, e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Têxtil.

Blumenau, 01 de novembro de 2023.



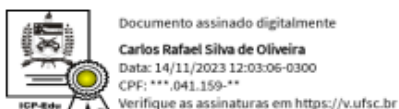
Prof^ª. Grazella Cristina Oliveira de Aguiar, Dr^ª.
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

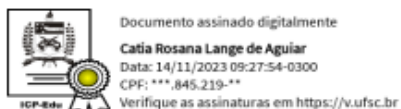


Prof^ª. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dr^ª.
Orientadora

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Carlos Rafael Silva de Oliveira, Dr.
UFSC - DET



Prof^ª. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr^ª.
UFSC - DET

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer à Deus, por me dar vida e saúde para enfrentar todas as dificuldades e cuidar de mim a cada dia.

Agradeço aos meus pais Alexandre Baranyi Junior e Patrícia Mateus Baranyi, que sempre me apoiaram e me deram oportunidade para realizar essa graduação.

Agradeço ao meu noivo/futuro marido Marcos Vinicius Justo, que sempre esteve comigo nos momentos mais difíceis, pelo amor e dedicação, principalmente por não me deixar desistir.

Agradeço a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, por toda a dedicação com o meu trabalho e por aceitar todas as minhas ideias e me ajudar a construir um trabalho exemplar.

Agradeço aos professores, Prof.^a Cátia Rosana Lange de Aguiar e Prof. Carlos Rafael Silva de Oliveira, por comporem parte da banca examinadora de qualificação e defesa, eles são exemplos a serem seguidos, eu devo muito do meu aprendizado durante a graduação a eles.

Agradeço as minhas amigas Taynara Thaís Flohr e Julia Durante Vidoto, que estiveram comigo desde de o início da graduação, sendo meu grupo de estudo em diversas matérias e me apoiando sempre.

Agradeço aos meus professores durante a graduação, Prof.^a Fernanda Steffens, que sempre me apoio e me fez o lado melhor da graduação e por sempre ministrar todos os conteúdos com excelência tornando-nos alunos profissionais melhores, Prof. Fernando Ribeiro Oliveira (in memoriam), por ser um professor excelente e no primeiro contato da graduação ter mostrado o fantástico mundo têxtil e nunca nos deixar desistir.

Agradeço a empresa TEXNEO, pela oportunidade de trabalho e aprendizado, além de poder juntar o conhecimento adquirido na faculdade para o melhoramento do processo da empresa e principalmente à Anna Paula Tarnovski, por me dar a oportunidade de realizar o meu trabalho dentro da empresa.

Agradeço a Patrícia Bohn, bolsista do CNPq na TEXNEO, que me ajudou com os experimentos e pela paciência para me ajudar com os problemas nos equipamentos.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pelo suporte estrutural e acadêmico, essenciais nesta jornada.

Gratidão a todos, que contribuíram na minha jornada na graduação e hoje poder dizer que sou uma Engenheira Têxtil.

RESUMO

A poliamida, ocupando o notável terceiro lugar, destaca-se como uma das fibras sintéticas mais amplamente utilizadas, desempenhando um papel crucial na indústria têxtil. O tingimento da poliamida possui um mecanismo complexo de ser estudado. A influência das características moleculares peculiares reflete-se na alta tingibilidade da fibra, enquanto a relação entre o corante e a composição do banho afeta tanto o rendimento quanto a uniformidade da cor do artigo têxtil. Como forma de compreender todo o processo se faz necessário a realização de um estudo dos parâmetros do tingimento de poliamida, como forma de propor melhorias para o tingimento ajustando problemas como tonalidade e manchamentos. Assim, realizou-se um estudo do comportamento tintorial de poliamida, analisando os parâmetros, de pH, e a variação da temperatura em função do tempo usando o equipamento Smart líquido, o qual permite o acompanhamento online do esgotamento do banho. Além disso, o estudo explorou o comportamento do parâmetro K/S em variações de cor por meio de técnicas reprodutíveis. O planejamento experimental permitiu analisar os índices de K/S, identificando cenários ideais para tingimento eficiente. Destaca-se que o corante vermelho apresentou comportamento divergente. Recomenda-se estudos adicionais com corantes de mesma classe, mas cores distintas, para compreender cenários ideais de K/S. A análise em relação à cor dos corantes azul e amarelo revelou um desempenho superior, indicando uma tonalidade alinhada às expectativas de qualidade, contribuindo positivamente para a produção em larga escala na indústria têxtil. Essas descobertas destacam a importância da seleção cuidadosa de corantes para garantir qualidade na reprodução de cores em substratos têxteis.

Palavras-chave: poliamida; parâmetros; tingimento.

ABSTRACT

Polyamide, occupying a notable third place, stands out as one of the most widely used synthetic fibers, playing a crucial role in the textile industry. Polyamide dyeing has a complex mechanism to study. The influence of peculiar molecular characteristics is reflected in the high dyeability of the fiber, while the relationship between the dye and the bath composition affects both the yield and the color uniformity of the textile article. In order to understand the entire process, it is necessary to carry out a study of the parameters of polyamide dyeing, as a way of proposing improvements to the dyeing by adjusting problems such as tone and stains. Therefore, a study of the dyeing behavior of polyamide was carried out, analyzing the pH parameters and temperature variation as a function of time using the Smart liqueur equipment, which allows online monitoring of bath exhaustion. Furthermore, the study explored the behavior of the K/S parameter in color variations using reproducible techniques. The experimental planning allowed analyzing the K/S indices, identifying ideal scenarios for efficient dyeing. It is noteworthy that the red dye showed divergent behavior. Additional studies with dyes of the same class but different colors are recommended to understand ideal K/S scenarios. The color analysis of blue and yellow dyes revealed superior performance, indicating a shade in line with quality expectations, contributing positively to large-scale production in the textile industry. These findings highlight the importance of careful dye selection to ensure quality color reproduction on textile substrates.

Keywords: polyamide; parameters; dyeing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das fibras têxteis.	17
Figura 2 - Equação Química da reação de polimerização da PA 6 e PA 6.6.....	20
Figura 3 - Formação da poliamida 6,6.....	22
Figura 4 - Imagem de uma estrutura de malha por trama (Jersey) do lado direito e uma estrutura de tecido plano (Tafetá) do lado esquerdo.....	26
Figura 5 - Representação esquemática da relação entre cinética e termodinâmica do tingimento.....	33
Figura 6 - Sistema 3D das cores.....	36
Figura 7 - Coordenadas cartesianas do espaço psicométrico CIELAB.....	37
Figura 8 - Representação das Coordenadas Colorimétricas.....	38
Figura 9 - Diagrama de espectroscopia de absorção ultravioleta-visível. O espectro de absorção de uma amostra é determinado comparando a quantidade de luz incidente (determinada usando uma referência, não mostrada) e a quantidade de luz transmitida através da am.....	39
Figura 10 - Banho do corante amarelo, vermelho e azul após sua exaustão nos pH's 4,5; 6,5 e 8,5.....	41
Figura 11 - gráfico dos valores obtidos nos tratamentos do planejamento experimental 3 ² da variação de temperatura de pH do tingimento de poliamida com corante vermelho. As barras denotam os intervalos de confiança de 95%, considerando o cálculo estatístico do erro.	45
Figura 12 - Gráfico de superfície de resposta que relaciona o pH e temperatura com o K/S da poliamida tingida com corante ácido vermelho.....	45
Figura 13 - Gráfico dos valores obtidos nos tratamentos do planejamento experimental 3 ² da variação de temperatura de pH do tingimento de poliamida com corante amarelo. As barras denotam os intervalos de confiança de 95%, considerando o cálculo estatístico do erro.	47
Figura 14 - Gráfico de superfície de resposta que relaciona o pH e temperatura com o K/S da poliamida tingida com corante ácido amarelo.....	48
Figura 15 - gráfico dos valores obtidos nos tratamentos do planejamento experimental 3 ² da variação de temperatura de pH do tingimento de poliamida com corante azul. As barras denotam os intervalos de confiança de 95%, considerando o cálculo estatístico do erro.	50
Figura 16 - Gráfico de superfície de resposta que relaciona o pH e temperatura com o K/S da poliamida tingida com corante ácido amarelo.....	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características da poliamida.....	23
Quadro 2 - Classificação dos corantes de acordo com o método de aplicação na fibra de poliamida.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedade Físicas da poliamida 6 e 6.6.	21
Tabela 2 - Variáveis de processo de tingimento de poliamida do planejamento fatorial completo 3 ²	42
Tabela 3 - Análise de variância ANOVA para o corante ácido vermelho. Valores em vermelho denotam significância ao nível de 5%.	43
Tabela 4 - Análise planejamento fatorial completo 3 ²	44
Tabela 5 - Análise de variância ANOVA para o corante ácido amarelo. Valores em amarelo denotam significância ao nível de 5%.	46
Tabela 6 - Análise planejamento fatorial completo 3 ²	47
Tabela 7 - Análise de variância ANOVA para o corante ácido azul. Valores em amarelo denotam significância ao nível de 5%.	49
Tabela 8 - Análise planejamento fatorial completo 3 ²	49

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA	14
1.5.1 Objetivo Geral	15
1.5.2 Objetivos Específicos.....	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 FIBRA TÊXTEIS	16
2.2 POLIAMIDA	19
2.2.1. Poliamida 6.6.....	21
2.2.2. Importância da poliamida na área têxtil.....	22
2.2.3 Aplicações da Poliamida.....	22
2.3 PROCESSOS TÊXTEIS	25
2.4 TINGIMENTO	26
2.4.1 RELAÇÃO DE BANHO	27
2.4.2 Influência do pH no tingimento de poliamida.....	28
2.5 CORANTE	29
2.5.1 Corantes ácidos	30
2.5.2 Corantes que tingem poliamida	30
2.5 CINÉTICA E TERMODINÂMICA DO TINGIMENTO	32
3. ANÁLISES DAS TONALIDADES	35
3.2 Avaliação da intensidade de cor	35
3.3 Colorimetria	36
3.4 Espaço CIELAB	37
3.5. Espectroscopia.....	38
3. METODOLOGIA.....	39
3.1 MATERIAIS	39
3.2 MÉTODOS.....	39
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
7.1 Análise dos dados experimentais.....	42
CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS	54

1. INTRODUÇÃO

A primeira fibra de poliamida foi desenvolvida na década de 1930, sob o nome de Nylon, nos laboratórios da Du Pont. Inicialmente conhecida como poliamida 6.6, essa fibra encontrou suas primeiras aplicações na fabricação de escovas. No entanto, sua relevância cresceu significativamente durante a 2ª Guerra Mundial, quando passou a ser utilizada na produção de paraquedas. Outros tipos de poliamida também surgiram, como o Perlon ou Poliamida 6, desenvolvido na Alemanha, e a Poliamida 11, denominada Rilsan, criada na França. Hoje, as fibras poliamídicas desempenham um papel crucial no mercado, ocupando o terceiro lugar em consumo de fibras. No Brasil, as fibras de poliamida 6.6 e poliamida 6 são produzidas e consumidas em larga escala (Salem, 2010).

A poliamida ocupa a terceira posição como a fibra sintética mais amplamente empregada na indústria têxtil. Sua presença expressiva se reflete em um volume substancial de 5,6 milhões de toneladas, representando 5% do abrangente mercado global em 2021. (Textile-Exchange, 2022) Em 2016, a produção de poliamida mundial atingiu 4,55 milhões de toneladas, um aumento de 4,6%. Somente na China, a produção aumentou 215 mil toneladas. O país é o maior produtor, com uma participação de 51% da produção mundial, compreendendo 2,24 milhões de toneladas. (Wesolowski; Plachta, 2016).

Ainda em 2016, as fibras de poliamida representavam 7% do montante total de fibras sintéticas produzidas em todo o mundo. São fortes concorrentes aos poliésteres em muitas áreas de aplicação. Os poliésteres são mais baratos de produzir do que as poliamidas, no entanto, fibras de poliamida com suas excelentes propriedades, possuem um importante papel em muitas aplicações mais exigentes (Wesolowski; Plachta, 2016)

A produção de fibras de poliamida tem aumentado consideravelmente devido ao aumento da demanda de diferentes setores, que correspondem a produção de tapetes, cordas, linhas de costura, sacos de dormir, redes, entre outros. As poliamidas têm muitas aplicações como membranas de (ultra) filtração, em vestuário, mobiliário, roupas descartáveis para o setor de saúde e também como componente básico de muitas peças de automóveis, como cintos de segurança (Acero et al, 2012).

As poliamidas são macromoléculas constituídas de repetições de grupos funcionais de amida (-NH – CO-), e as fibras comerciais mais populares são a poliamida 6 e a poliamida 6.6. São bem conhecidas por suas propriedades físicas excepcionais, quanto ao módulo de força,

resistência bacteriana, tenacidade, estiramento, resistência às rugas e à abrasão, baixo inchamento em meio aquoso, estabilidade dimensional e elasticidade, custo relativamente baixo, processabilidade conveniente e fácil reciclagem (Gashti et al., 2013).

O mercado de fibras sintéticas demonstra um desejo de melhoria nas propriedades destas fibras como, molhabilidade, tingibilidade com corantes solúveis em água e funcionalização de superfície para aplicações especiais (El-bendary; El-ola; Moharam, 2012).

O tingimento consiste na aplicação de corantes em substratos têxteis, mais comumente pela a dissolução desses em solução aquosa. Há uma variedade de métodos de aplicação dos corantes por conta dos diferentes artigos que são tintos e das diferentes condições de aplicação que são empregadas (pH, eletrólito e temperatura, por exemplo); esta diversidade se justifica pelas diferentes características físicas e químicas das fibras têxteis e as diferentes origens naturais e sintéticas dos corantes (Gulrajani, 2013).

O beneficiamento têxtil é caracterizado pelo seu grau de complexidade, talvez um dos que possui o maior número de variáveis ao longo de sua execução. É um setor que caminha para o avanço tecnológico, principalmente com a finalidade de atender os requisitos sustentáveis, explorando o uso de matérias primas renováveis e uso consciente de água; tendo como uma de suas bases a preservação ambiental. (Salem, 2010).

Os processos que envolvem coloração são os mais visíveis de todo o fluxo de produção dos artigos têxteis. Esta etapa realça o rigor no controle desta etapa do processo produtivo. Variações não planejadas nas condições operacionais, durante a fabricação, se mantêm ocultas até que o artigo seja tingido, pois a absorção dos corantes depende de muitos fatores – mudanças irregulares de tensão ao longo do tecimento podem gerar listras claras ou escuras após o tingimento, denominados com o nome técnico de barramento. (Ingamells; Colourists, 1993).

O tingimento bem-sucedido requer um embasamento teórico que permita compreender os fenômenos subjacentes do processo e, assim, conduzir os processos de forma eficaz, atingindo resultados uniformes que estejam em conformidade com as demandas do mercado. O mecanismo de tingimento é composto por três etapas: a transferência do corante do banho para a superfície da fibra, a adsorção do corante em regiões acessíveis da fibra (geralmente regiões amorfas) e, por fim, a difusão do corante no interior da fibra. Devido a alta substantividade ou afinidade dos corantes pelas fibras, para alcançar bons resultados de tingimento é fundamental determinar corretamente a composição do substrato, a formulação do banho de tingimento e os parâmetros de processo, tais como tempo, temperatura e taxa de aquecimento. (Salem, 2010)

Realizar tingimentos uniformes é um feito notável, considerando a complexidade do mecanismo envolvido. Para a compreensão aprofundada do processo, ele é subdividido em duas etapas essenciais: a cinética, que determina as velocidades de transferência do corante para a superfície da fibra, sua adsorção e difusão interna, considerando fatores como concentração de corante, eletrólitos, pH, temperatura e relação de banho; e a termodinâmica, que investiga os fatores motivadores da fixação do corante na fibra, conhecidos como afinidades. (Salem,2010)

A análise dos parâmetros cinéticos no tingimento de poliamida envolve o estudo da cinética e das propriedades da reação de coloração ao longo do tempo. A análise desses parâmetros cinéticos é fundamental para compreender as reações de tingimento e otimizar o processo a fim de alcançar os resultados desejados.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

A delimitação da pesquisa está relacionada com o fato de a pesquisadora estar atuando no laboratório de análises químicas de uma tinturaria de uma empresa do Vale do Itajaí, ajustando a necessidade da empresa a um estudo científico. O tingimento é uma etapa de extrema importância para o processo de beneficiamento têxtil e consequente valoração de malha poliamida. Atingir as características desejadas e boa reprodutibilidade garantem a qualidade do modulo em termos de reprodutibilidade de cor e a eficiência do processo.

A colorimetria consiste na técnica de medição de cor. As cores do espectro são sete: vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, anil e violeta. Os coloristas chamam de cores fundamentais o vermelho, amarelo e azul, pois as demais podem ser obtidas pela combinação dessas. As aplicações da colorimetria são: formulação e correção de receitas; avaliação da solidez; controle de qualidade de corantes ou tingimentos e determinação do grau de brancura. A reprodutibilidade de cor é controlada na maioria das tinturarias, visivelmente embora os controles mais rigorosos devam ser feitos por colorimetria.

Esta pesquisa está centrada em 5 partes, sendo a primeira a contextualização da pesquisa, sua problemática, a segunda testes laboratoriais variando os parâmetros de temperatura e pH, a terceira parte será um estudo da cinética dos corantes escolhidos e fornecidos pela empresa, para a realização do tingimento na malha de poliamida 6.6, a quarta parte será apresentado os resultados e as discussões e o que foi descoberto que poderá ser aplicado no âmbito industrial para redução de custos e a quinta parte será apresentado as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

1.2 JUSTIFICATIVA

A pesquisa identifica os pontos de problema no tingimento da poliamida, como má igualização durante o processo e ao final do processo, melhorando assim os retrabalhos causados por esses motivos.

O tingimento de poliamida com corante ácido, o qual se efetiva por meio de ligação iônica, parâmetros de composição de banho delimitam a afinidade do corante pela fibra e interfere na capacidade tintorial e na velocidade da reação, com conseqüente interferência na força colorística e na uniformidade da cor final do artigo têxtil, a falha de uniformidade e reprodutibilidade interferem na qualidade do produto tinto, na eficiência do processo e possibilidade de geração de produtos de mesmo valor.

1.3 PROBLEMA

A análise cinética do tingimento determinadas com variação de parâmetros de processo e composição de banho pode detectar problemas de reprodutibilidade nas cores críticas da poliamida?

1.4 HIPÓTESE

Hipótese positiva: O estudo dos parâmetros cinéticos do tingimento de poliamida poderá identificar possíveis problemas relacionados aos custos de processos, diminuir retrabalhos, garantia de uniformidade e reprodutibilidade de cor

Hipótese negativa: O estudo dos parâmetros cinéticos do tingimento de poliamida poderá ser insuficiente para reduzir possíveis problemas relacionados aos custos de processos e diminuir retrabalhos.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo Geral

Avaliar o comportamento cinético tintorial de malha de poliamida 6.6 em banhos com variação de temperatura, pH com três corantes ácidos de poliamida, azul, amarelo e vermelho.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Realizar tingimento de poliamida com diferentes temperaturas, pH e patamar de temperatura constante, ao comparar com o processo de controle;
- Verificar a exaustão dos banhos de tingimento conforme a composição química;
- Avaliar as características da malha tinta em cada condição em termos de rendimento tintorial e uniformidade de cor;
- Avaliar diferentes composições de banho de tingimento e verificar possíveis ganhos e/ou diminuição de custo de processo;
- Realizar o tingimento com ampliação de escala da melhor condição observada.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 FIBRA TÊXTEIS

Segundo a Resolução Conmetro 01/01 fibra têxtil é todo elemento de origem química ou natural, constituído de macromoléculas lineares, que apresenta alta proporção entre seu comprimento e diâmetro e cujas características de flexibilidade, suavidade e conforto ao uso, tornem tal elemento apto às aplicações têxteis (CONMETRO, 2011).

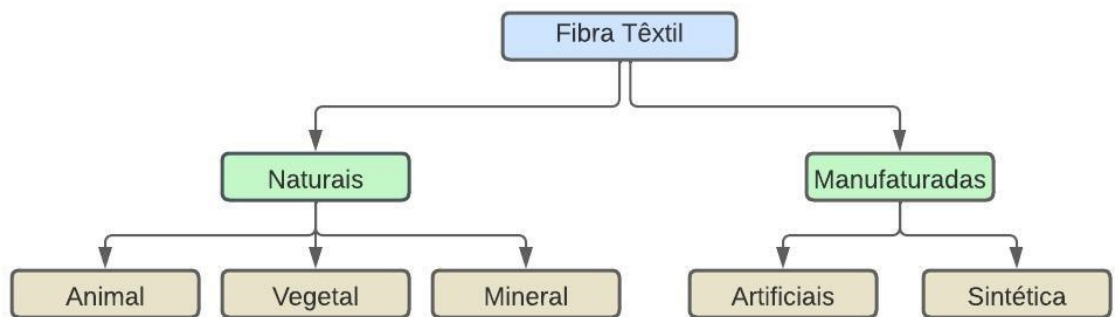
As fibras têxteis podem ser definidas como elementos filamentosos caracterizados pela finura, flexibilidade e comprimento relativo à dimensão transversal, com propriedades específicas e propriedades destinadas a fins específicos (Araújo e Castro, 1984). Para poder aplicá-los em processos e plantas adequados, precisamos conhecer suas propriedades físicas, químicas e morfológicas para que as matérias-primas possam ser transformadas em objetos úteis. Além disso, para colorir fibras é essencial definir corantes com propriedades que promovam interações entre corantes e fibras, e selecionar métodos de tingimento adequados (Lavado, 2012).

Existem dois grupos principais de fibras têxteis: fibras naturais e fibras manufaturadas. As fibras naturais são divididas em fibras vegetais, animais e minerais, enquanto as fibras manufaturadas compreendem um grupo de polímeros naturais e sintéticos (Kadolph, 2009). As fibras manufaturadas de polímeros sintéticos são compostas por substâncias orgânicas de baixo peso molecular, que reagem com os monômeros resultantes por polimerização ou policondensação formando grandes moléculas com cadeias lineares (Lavado, 2013).

Em concordância com os autores Mather e Wardman (2011), as fibras manufaturadas, podem ser classificadas como:

- a. Fibra regenerada/artificial, que é uma fibra obtida a partir de recursos naturais contendo polímeros orgânicos por meio de processamento químico para extrair os polímeros formadores de fibras e conferir novas propriedades às fibras resultantes.
- b. Fibras sintéticas produzidas a partir de subprodutos do petróleo e sofrem processo de polimerização, sendo um recurso não renovável.

Figura 1- Classificação das fibras têxteis.



Fonte: Adaptado de Gomes; Costa; Mohallem (2016).

Fibras têxteis sintéticas são definidas pela Organização Internacional de Normalização (ISO) como fibras fabricadas a partir de polímeros constituídos por elementos ou compostos químicos (McIntyre, 2004). As fibras sintéticas têm sua origem a partir da síntese de polímeros, os quais são fabricados a partir de pequenas moléculas orgânicas, derivadas do petróleo (Callister Jr, 2012).

Os tipos de fibras sintéticas artificiais recebem nomes com base em grupos químicos que conferem propriedades específicas às fibras. Exemplos comuns são:

- a. Poliéster, que contém o grupo $-\text{COO}-$;
- b. Poliamida ou nylon, que contém o grupo $-\text{CONH}-$;
- c. Acrílico, que contém o grupo $-(\text{CH}_2-\text{CH} . \text{CN})-$.

Existem dois métodos de fiação por solubilização: a seco (dry spinning) e a úmido (wet spinning). Na fiação a seco, o polímero sai da fieira e entra em contato com uma câmara de ar quente. Neste processo, o solvente tem de ser volátil o suficiente para ser retirado durante a extrusão ou evaporado na câmara de ar quente. Como a quitosana é solubilizada em solventes com temperatura de ebulição geralmente maiores que $100\text{ }^\circ\text{C}$, o processo de fiação a seco é

considerado inadequado. O processo mais indicado para a fiação da quitosana é o processo de fiação a úmido, que utiliza de um banho de coagulação para ajudar na remoção do solvente, tornando o material sólido (Gopi; Thomas; Pius, 2020).

A fiação a úmido, ou wet spinning, consiste em solubilizar um polímero em um solvente adequado e fazê-lo passar por pequenos orifícios em uma fieira, sendo constantemente empurrados por uma bomba e puxados através de rolos, de forma a dar diâmetro constante para o filamento sendo formado. A fieira está posicionada em um banho de coagulação, logo, assim que a solução sai dos orifícios, já acontece a remoção do solubilizante e a solidificação do filamento. (Ozipek; Karakas, 2014).

A fiação por fusão é o processo de extrusão mais simples, uma vez que não requer a adição e posterior remoção de solventes. Portanto, este método é preferido para polímeros que podem ser fundidos sem degradação térmica e que permanecem termicamente estáveis ao longo da faixa de temperatura necessária para obter a viscosidade de extrusão correta. A fiação por fusão é utilizada na fabricação de fibras de poliamida (náilon), tereftalato de polietileno (poliéster) e polipropileno. (Mather; Wardman, 2015)

No início dos anos 50, a poliamida dominou quase completamente o mercado de fibras sintéticas. Em 1970, as fibras de poliéster, acrílico e polipropileno foram introduzidas no mercado e a produção mundial de fibras sintéticas aumentou mais de 50 vezes. Mesmo assim, as fibras de poliamida ainda representavam cerca de 40% da produção de fibra sintética. Desde 1975, o poliéster ultrapassou a poliamida e agora é a fibra sintética mais usada. A poliamida, no entanto, ainda tem uma importante presença comercial (Mather; Wardman, 2015).

O tereftalato de polietileno (PET), poliamida (PA) e poliacrilonitrila (PAN) são os polímeros mais amplamente utilizados na indústria têxtil. As fibras sintéticas em geral, têm uma participação de mercado de 54,4% na indústria têxtil e tendem a ganhar ainda mais participação em comparação às fibras naturais (Fischer-Colbrie; Heumann; Guebitz, 2006).

As fibras sintéticas, produzidas artificialmente a partir de soluções de fiação ou polímeros fundidos, oferecem vantagens em relação às fibras naturais. Ao contrário destas, não dependem de colheita ou sazonalidade. Além disso, o volume de produção pode ser controlado, e em determinadas propriedades, como resistência à tração, resistência ao ataque de bactérias, fungos e insetos, as fibras sintéticas podem superar os naturais. Podem variar de um peso específico mais baixo a uma secagem mais rápida e apresentam facilidade na limpeza. (Fischer-Colbrie; Heumann; Guebitz, 2006).

A desvantagem de algumas das fibras sintéticas é sua baixa energia superficial. Isso causa problemas de molhabilidade e tingibilidade. As técnicas de modificação de superfície são realizadas principalmente para remover materiais soltos, partículas/impurezas estranhas e para melhorar a natureza hidrofílica e, assim, melhorar a capacidade de coloração (Hauser, 2011).

2.2 POLIAMIDA

Segundo Richards (2005), as fibras de poliamidas são constituídas de macromoléculas lineares cujas unidades estão ligadas pelo grupo estrutural -NH-CO-. As unidades estruturais são essencialmente alifáticas e, por definição, menos de 85% das ligações amida podem ser ligadas a dois anéis aromáticos. Uma variedade de poliamidas é fabricada e comercializada sob vários nomes comerciais diferentes. Entre eles, a poliamida 6 e a poliamida 6.6 são duas poliamidas mais fabricadas (Deopura et al, 2008)

A poliamida 6 e a 6.6 são as principais poliamidas para a produção comercial de fibras e resinas. Os intermediários monoméricos correspondentes são a caprolactama e o sal de hexametileno, diamina e ácido adípico. A importância comercial dessas duas poliamidas estimulou considerável desenvolvimento e otimização de processos comerciais para seus monômeros (Lewin, 1998).

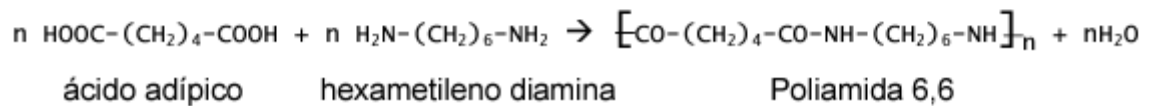
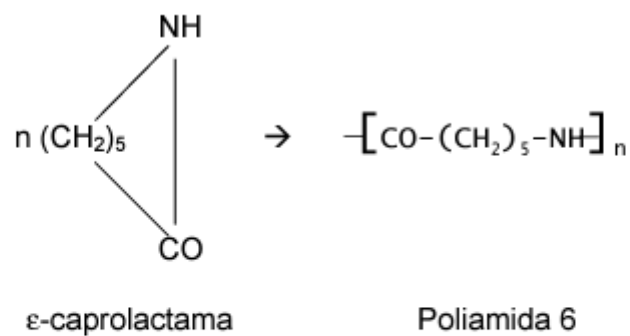
As fibras de poliamida são derivadas de polímeros sintéticos, sendo a terceira fibra mais consumida e tendo grande importância no mercado têxtil, pode-se ver estas estruturas químicas na figura 2. Segundo Pita (1996), a terminologia nylon fornecida pela marca registrada DuPont de Nemours Inc, foi aceita mundialmente para designar as poliamidas desenvolvidas em 1930. A poliamida 6 e 6.6 são as mais importantes no mercado, sendo que este sistema de numeração, caracteriza a nomenclatura referida ao número de átomos de carbono da diamina e ao número de átomos de carbono do diácido, respectivamente (Lavado, 2013).

De acordo com Salem (2010), a poliamida 6 é o produto da polimerização do ϵ -caprolactama, possui grupos terminais amínicos e carboxílicos e ligações amídicas, resiste a álcalis, não é atacado por soluções diluídas de ácidos inorgânicos em condições normais, mas é danificado em temperaturas elevadas e tempos prolongados. Já a poliamida 6.6, de acordo com Pita (1996), é produzida pela reação por condensação do ácido adípico com hexametilenodiamina, a mesma resiste a soluções alcalinas, é insolúvel em solventes comuns como gasolina, acetona, dentre outras.

As fibras Poliamida 6.6 e Poliamida 6 são moderadamente cristalinas (35%) e sua cristalinidade pode ser aumentada através do ajuste de temperatura, fiação em alta velocidade ou trefilação (Lewin, 1998).

Poliamida 6.6 e poliamida 6 são polímeros semicristalinos que conseguem cristalizar devido a fortes forças intermoleculares, como as ligações de hidrogênio, e que são mantidos juntos por interações de van der Waals em uma estrutura tridimensional. (Kim; Seo, 2013).

Figura 2 - Equação Química da reação de polimerização da PA 6 e PA 6.6.



Fonte: ARAÚJO, 2002.

A poliamida é um material levemente higroscópico e a umidade absorvida pelo material afeta as propriedades mecânicas e as dimensões do produto. Com isso há o inchamento do material ao estar em contato com umidade; sendo ponto positivo em tingimento de têxteis com esta composição pois há melhor permeabilidade dos corantes e auxiliares químicos (Araújo, 2002). A Tabela 1 mostra algumas propriedades físicas da poliamida 6 e 6.6.

Tabela 1 - Propriedade Físicas da poliamida 6 e 6.6.

PROPRIEDADE	PA 6	PA 6.6
Densidade g/cm³	1,13	1,14
Grau de cristalinidade (aprox.) %	50	50
Temperatura de fusão °C	215	264
Temperatura de transição vítrea °C	58	65
Absorção de umidade (em 50% RH) %	2,8	2,3

Fonte: Adaptado de Araújo, 2002.

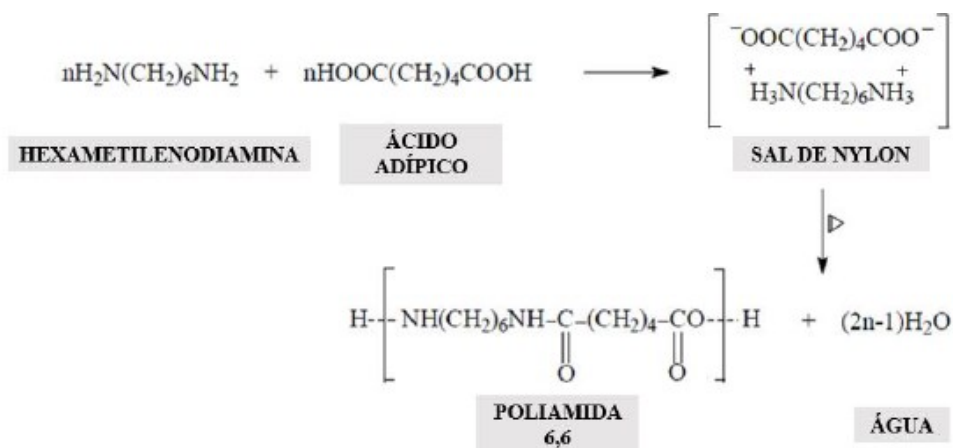
Atualmente, a PA 6, juntamente com a PA 6.6, são as poliamidas de maior consumo no mercado com emprego em peças de engenharia além das áreas de fibras e filmes. As poliamidas podem ser tingidas com um elevado número de corantes, tais como: dispersos, direto, mordente, ácido, reativos etc. (Araújo e Castro, 1984)

2.2.1. Poliamida 6.6

A poliamida 6,6 detém um arranjo de boas propriedades térmicas e mecânicas, tenacidade (resistência) e processabilidade. Por ser altamente cristalina, é resistente à deformação por calor, forte, rígida e bem adequada à moldagem por injeção. (Colombi, 2017)

O caminho da síntese de formação da poliamida 6,6 é feita a partir de duas etapas: (I) a reação ácido-base entre o ácido adípico e a hexametilenodiamina gera um sal carboxilato de amônio, (II) que ao ser aquecido perde água e forma a amida. O sal (60-80 %) pode ser carregado numa suspensão em água e aquecido até 220 °C nos estágios iniciais da polimerização, para alcançar uma conversão de 80-90% após uma hora de procedimento. Na prática, as duas etapas também podem ser combinadas numa única operação térmica, pelo simples aquecimento dos monômeros juntos, como é demonstrado na figura 3.

Figura 3 - Formação da poliamida 6,6.



Fonte: Adaptado de Evangelista (2010)

2.2.2. Importância da poliamida na área têxtil

O comportamento térmico do polímero e fibra de poliamida é de fundamental importância como condição determinante de fabricação e conversão em tecido de uso (McIntyre, 2004). As poliamidas são particularmente adequadas para o setor têxtil devido à sua capacidade de manter a aparência, graças à excelente elasticidade, alta resistência à sujeira, abrasão e produtos químicos, bem como à facilidade de limpeza.

Uma tendência da moda para roupas de vestuário elástico, explorou as características da poliamida em combinação com fibras de elastano, como a Lycra®, produzido pela DuPont (McIntyre, 2004). A poliamida é amplamente usada em meias e lingerie para mulheres, devido ao seu alto alongamento e excelente qualidade de recuperação elástica. Também é usada como roupas esportivas, jaquetas, saias, capas de chuva, roupas de esqui e neve, blusões e roupas infantis (Deopura et al., 2008).

As aplicações mencionadas estão diretamente ligadas à fibra que serve como matéria-prima na produção das estruturas têxteis, as quais podem incluir tecidos planos, malhas ou não tecidos.

2.2.3 Aplicações da Poliamida

As poliamidas (PA 6 e PA 6.6) possuem uma combinação excelente de boas propriedades físicas e mecânicas, que incluem grande resistência à abrasão, coeficiente de atrito baixo, resistência ao impacto e resistência a solventes. Possuem também um custo relativamente competitivo em virtude da grande capacidade de produção mundial dos seus monômeros, fabricados principalmente para atender o grande consumo das fibras têxteis. A área de aplicações dos diversos tipos de PA 6 e PA 6.6 não modificados/reforçados é bastante ampla,

apresentando aplicações de engenharia tais como na indústria automobilística (principal área de consumo da PA 6.6 nos EUA), indústria elétrica (principal área de consumo da PA 6 na Europa), indústria de construção e móveis e na engenharia mecânica leve e de precisão. (Ferro; Silva; Wiebeck, 2007)

O processo de fabricação da fibra, em combinação com o processamento e o acabamento adicionais, resulta em uma estrutura de fibra definitiva em relação à estrutura e ordem molecular, da qual surgem as propriedades da fibra e, finalmente, a sua capacidade de uso. Dessa maneira, as propriedades finais do produto acabado são determinadas em termos de propriedades da fibra. A forma e constituição externas das fibras conferem à fibra certas propriedades que são vantajosas para certos produtos (Deopura et al., 2008). O Quadro 1 cita brevemente as características físicas do material.

No quadro 1 são apresentadas as propriedades principais das fibras de poliamida. A classificação é relativa à outras fibras sintéticas. As condições de condicionamento são 21 °C e 65% de umidade relativa.

Quadro 1 - Características da fibra de poliamida.

Propriedades	Classificação
Mecânica	
Tenacidade	Alta
Alongamento	Alta
Recuperação elástica	Alta
Flexibilidade	Alta
Resistência à abrasão	Alta
Rigidez	Média
Resiliência	Alta
Módulo inicial	Baixa
Absorção	
Regain	Média
Inchaço da seção transversal	Baixa
Calor de umedecimento	Média
Efeito nas propriedades mecânicas	Média
Absorção de óleo	Média
Térmica	
Resistência ao calor (durabilidade)	Média
Amolecimento	Média
Decomposição	Alta
Combustibilidade	Média
Químico	
Resistência aos alcalis	Alta
Resistência aos ácidos	Baixa
Resistência à solventes orgânicos	Alta
Resistência à agentes oxidantes	Baixa
Diversos	
Resistência à microorganismo	Alta
Resistência à traça	Alta
Resistividade elétrica	Alta
Densidade	Baixa
Resistência à luz UV	Baixa

Fonte: Adaptado de Hatch, 1993.

No setor de vestuário, inicialmente, o mercado básico para a poliamida estava focado em meias-calças, lingerie e moda praia. No entanto, as mudanças nas tendências da moda e a crescente importância das roupas de lazer possibilitam novas oportunidades para o uso das poliamidas. Conseqüentemente, essas fibras passaram a ser amplamente utilizadas em uma variedade de aplicações, incluindo leggings, roupas esportivas e de esqui. Devido a essas características, a fibra de poliamida é amplamente empregada na confecção de meias, blusas, vestidos, forros de vestuário, roupas íntimas, capas de chuva, quebra-ventos, roupas de banho e roupas de ciclismo. (McIntyre, 2004; Lewin, 1998)

As excelentes propriedades mecânicas, como resistência, durabilidade à fadiga e forte aderência à borracha, são as razões subjacentes à predominância das fibras de poliamida em aplicações industriais, incluindo seu uso em carcaças de pneus de caminhões e aeronaves. Além disso, essas fibras encontram aplicações em tecidos para estofamento, assentos, cintos, paraquedas, cordas, linhas de pesca, redes, sacos de dormir, lonas, tendas, fios, linhas de pesca, monofilamento e fio dental. A alta resistência, tenacidade e resistência à abrasão são os principais fatores que impulsionam a escolha das fibras de poliamida em uma ampla variedade de aplicações militares. (Lewin, 1998)

As fibras de poliamida, reconhecidas por sua versatilidade e excelentes propriedades mecânicas, desempenham um papel fundamental em diversas indústrias, indo muito além do universo do vestuário. Seu impacto abrange uma ampla gama de aplicações em diferentes setores: No campo automobilístico, as fibras de poliamida são essenciais em estofamentos de automóveis, proporcionando resistência e durabilidade em bancos, painéis de portas e revestimentos internos. Além disso, sua resistência as torna a escolha ideal na fabricação de cintos de segurança automotivos, garantindo a segurança dos ocupantes.

Os componentes internos dos veículos, como tapetes e forros, também podem ser confeccionados com fibras de poliamida. Na construção e decoração, as fibras de poliamida são amplamente utilizadas na fabricação de carpetes, oferecendo resistência ao desgaste e uma estética atraente tanto em residências quanto em espaços comerciais. Cortinas feitas com essas fibras são conhecidas por sua durabilidade e facilidade de manutenção. Além disso, em móveis, como sofás e poltronas, as fibras de poliamida são usadas no estofamento, proporcionando conforto e resistência ao desgaste.

No cenário esportivo e de atividades ao ar livre, as fibras de poliamida desempenham um papel crucial em roupas esportivas, sapatos de corrida e equipamentos de escalada, graças

à sua leveza, resistência e capacidade de absorver o suor. Além disso, são empregadas na fabricação de equipamentos de proteção, como capacetes e joelheiras, para garantir segurança e conforto durante atividades de risco.

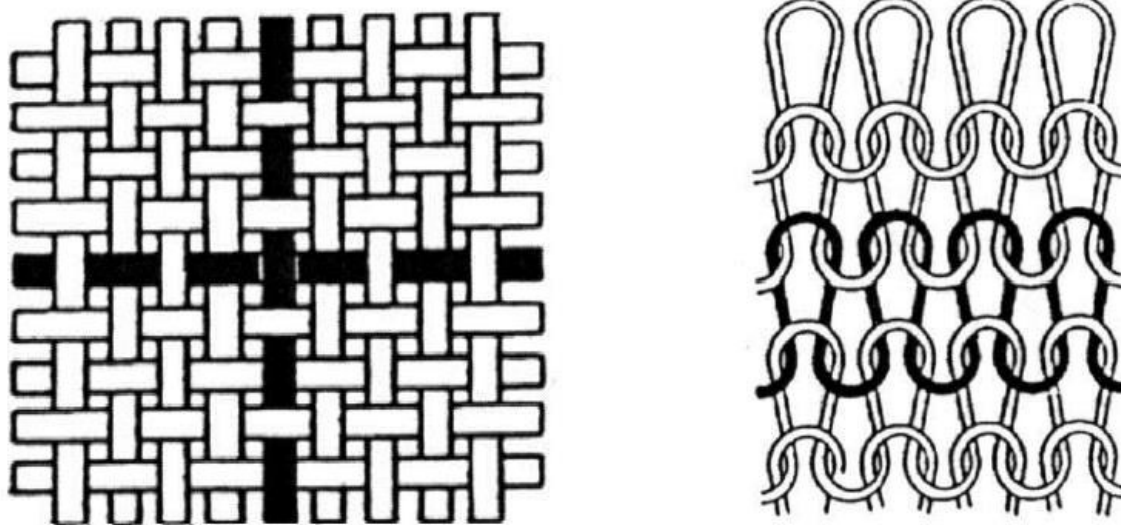
Os têxteis técnicos também se beneficiam das propriedades das fibras de poliamida, que são utilizadas em aplicações técnicas, como cintas de reboque, cintas de carga e cintas de segurança em máquinas industriais. Além disso, tecidos à base de poliamida são fundamentais em aplicações de filtragem, como filtros de ar e água, devido à sua resistência química e durabilidade.

Em esportes aquáticos, como mergulho, as fibras de poliamida são empregadas na fabricação de trajes de mergulho devido à sua capacidade de reter o calor e resistência à água, garantindo conforto e segurança aos mergulhadores. Na indústria aeroespacial, as fibras de poliamida são utilizadas na fabricação de cabos e cordas resistentes para aplicações como amarração e suporte de carga. Na área médica, essas fibras são utilizadas na fabricação de fios cirúrgicos devido à sua resistência e biocompatibilidade, desempenhando um papel crucial em procedimentos médicos. Em arquitetura, as fibras de poliamida podem ser incorporadas em estruturas têxteis arquitetônicas, como toldos e revestimentos de edifícios, graças à sua resistência ao desgaste e durabilidade. Por fim, na indústria elétrica, as fibras de poliamida são empregadas como isolantes elétricos, devido à sua resistência elétrica e capacidade de suportar altas temperaturas. Essas aplicações diversificadas demonstram a versatilidade e importância das fibras de poliamida em uma variedade de setores industriais.

2.3 PROCESSOS TÊXTEIS

A malharia e a tecelagem são processos que envolvem o entrelaçamento de fios para criar tecidos e malhas, respectivamente (Figura 4). Nas malhas, os pontos são laçados usando um ou vários fios, enquanto os tecidos planos são compostos por dois sistemas de fios, trama e urdidura, que se cruzam perpendicularmente (formando um ângulo reto de 90 graus) (Wulfhorst; Veit; Gries, 2006). No entanto, antes da tecelagem dos tecidos planos, os fios de urdidura são fortalecidos com agentes adesivos, conhecidos como engomagem, para adquirirem uma resistência mínima à abrasão e evitarem que se rompam durante as variações de tensão na máquina de tecer (Faasen; Van Harten, 1966).

Figura 4 - Imagem de uma estrutura de malha por trama (Jersey) do lado direito e uma estrutura de tecido plano (Tafetá) do lado esquerdo.



Fonte: Adaptado K. F. Au (2011).

Em uma escala de tempo histórico, a arte de tricotar é uma técnica relativamente moderna. A tecelagem foi desenvolvida por volta de 7000 a.C. no Oriente Médio, enquanto a tricotagem foi desenvolvida no Egito Copta no terceiro ou quarto século d.C., mais de 7000 anos depois. Os primeiros usos de tecidos de malha (tricô) não são conhecidos, mas no nono século d.C., meias de tricô já estavam em uso no mundo árabe e, no décimo século, meias jacquard de duas cores já eram relativamente comuns no Egito. O tricô se espalhou do norte da África para a Espanha após a conquista árabe das regiões do sul e, no século XII, já tinha se expandido para o norte da Espanha.

Durante o processo de tricotagem, os fios são transformados em pontos entrelaçados verticalmente por meio de agulhas. A direção do movimento do fio ao formar uma laçada pode ser classificada em dois tipos: baseada por trama ou baseada por urdume. No processo de malha por trama, o fio é alimentado no sentido da largura à medida que os pontos são formados. Se o fio for alimentado para a máquina, na direção do comprimento em relação à formação do ponto, ele é chamado de malharia por urdume.

2.4 TINGIMENTO

Tingimento é uma modificação físico-química do substrato promovida pelo acoplamento de um elemento corante de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor (Salem, 2010). Uma vez que os clientes estão cada vez mais exigentes, em busca de produtos

com alta qualidade, torna-se necessário garantir algumas propriedades no substrato como alta afinidade, resistência e uniformidade da coloração (Guaratini e Zanoni, 1999).

A velocidade de montagem do corante no substrato depende das propriedades de cada corante em função de sua estrutura química. Porém, existem fatores que podem acelerar ou desacelerar essa velocidade:

1. Temperatura/tempo
2. Ácidos (pH)
3. Aceleradores/retardantes

Cegarras, Valldeperas e Puentes (1981) apontaram que o tingimento pode ser dividido em três etapas principais: a adsorção, a difusão e a fixação. A adsorção e a difusão representam a etapa cinética do processo, responsável pela velocidade de deslocamento do corante e a igualização. Já a etapa de fixação do corante à fibra é feita por meio de reações químicas, basicamente compostas por quatro tipos de interações: Van der Waals, covalente, ligações iônicas e de hidrogênio (Lavado, 2012), etapa está definida também como termodinâmica. Além disso, o processo final envolve a operação de lavagem em banhos correntes, para a retirada do excesso de corante original ou hidrolisado não fixado na fibra (Peters, 1975).

O processo de tingimento pode ser realizado a partir de duas formas distintas, contínuo e por esgotamento. No tingimento por esgotamento o corante se desloca do banho para a fibra. O banho de tingimento no processo por esgotamento é sempre várias vezes mais volumoso em relação ao peso do substrato. Por essa razão, nas receitas por esgotamento, a quantidade dos corantes é sempre indicada em porcentagem sobre o peso do material. Nesse processo, há contato frequente entre o banho e a fibra mediante movimentação de um deles ou dos dois, variações de pH e afinidade entre corante e fibra (Salem, 2010).

A respeito do processo por esgotamento, o mesmo pode ser influenciado por três fatores para uma boa igualização, contato entre banho e substrato têxtil, velocidade de montagem e migração do corante.

A poliamida 6 pode ser tingida por corantes ácidos, dispersos, cromados e a cuba, devido aos grupos hidrofílicos presentes nas cadeias moleculares. A poliamida 6.6 pode ser tingida por dispersão, bem como com corantes ácidos (CLARK, 2011).

2.4.1 RELAÇÃO DE BANHO

As possibilidades descritas para influenciar a montagem de um corante, são específicas para cada fibra, cada classe de corante e, dentro da mesma classe, para cada corante. Por esta

razão são elaboradas curvas, com as quais podemos conhecer as propriedades de montagem de cada corante. A consulta às curvas de montagem, que são encontradas nos catálogos, nos permite elaborar processos mais seguros quanto à igualização e à reprodutibilidade das cores. (SALEM, 2010)

2.4.2 Influência do pH no tingimento de poliamida

Uma variedade de fatores pode influenciar a qualidade do tingimento e a reprodutibilidade de cor. O controle da temperatura e do pH estão entre os mais importantes, sendo este último, crítico devido aos seus efeitos no ciclo de tingimento no que diz respeito ao nível e à reprodutibilidade do tingimento. Mesmo que o pH de um banho de tingimento tenha sido ajustado antes do processo de tingimento, ele pode então ser afetado por fatores como a absorção de ácido pela própria fibra, aumento da alcalinidade (pela fervura temporária de água dura) e redução da alcalinidade (pela perda de amônia onde os sais de amônio estão presentes no banho em temperaturas elevadas em sistemas de tingimento aberto, como guinchos). (Koh; Sim; Kim, 2001)

O controle do pH no tingimento de fibras de poliamida com corantes ácidos é realizado por três técnicas fundamentalmente diferentes:

- (a) a manutenção de um grau de acidez relativamente elevado;
- (b) o controle do pH dentro de tolerâncias estreitas;
- (c) o pH gradual deslizando para condições ácidas à medida que o tingimento prossegue.

A abordagem (a) é normalmente a mais simples e direta, e é usada na aplicação de corantes ácidos de nivelamento. Os agentes tradicionalmente utilizados são o ácido sulfúrico ou o ácido fórmico.

A abordagem (b) requer um conhecimento muito maior dos fatores internos que não apenas determinam o pH, mas também daqueles que o estabilizam. O pH do abastecimento de água pode variar durante o aquecimento e, portanto, é necessário um sistema tampão que resista aos efeitos de influências estranhas. Este sistema é geralmente baseado em dois produtos químicos, nomeadamente um ácido fraco e seu sal, com uma base forte, como ácido acético – acetato de sódio ou ácido fosfórico – fosfato de sódio.

A abordagem (c) é particularmente útil para corantes ácidos não migratórios em náilon. A redução controlada do pH pode ser alcançada utilizando produtos que liberam compostos mais ácidos à medida que sofrem decomposição à medida que a temperatura de tingimento aumenta. (Koh; Sim; Kim, 2001)

2.5 CORANTE

Os corantes são compostos orgânicos que podem colorir substratos têxteis e não têxteis, de modo que a cor seja resistente ao processamento leve e úmido. Podem ser produtos solúveis ou dispersíveis no meio de aplicação (água). Durante o processo de tingimento, os corantes são adsorvidos e difundidos no interior das fibras (Kadolph, 2009). Guaratini e Zanoni (1999) podem classificar os corantes de acordo com sua estrutura química (azo, antraquinona, etc.) ou pela forma como estão ancorados à fibra. Segundo Martins de Sá (2008), os corantes mais utilizados são compostos orgânicos sintéticos que se fixam e conferem cor às fibras, e são caracterizados por retenção mecânica, ligações iônicas e covalentes, forças de van der Waals ou adquire cor através de interações de hidrogênio. Estes podem ser classificados como corantes reativos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes ácidos, etc.

O *Colour Index* - publicação conjunta da Society of Dyers and Colourist (SDC) e da American Association of Textiles Chemists and Colourist (AATCC) - lista em sua última edição mais de 34.500 corantes e pigmentos produzidos em larga escala e empregados em diversos propósitos, além de mais de 11 mil produtos catalogados pelo nome comercial (*Colour Index, 2015a*). Entretanto, nas investigações de síntese pela busca de novos compostos, o foco não é o aumento da gama de cores, mas a otimização dos processos de fabricação, a economia nos métodos de aplicação, os aspectos ecológicos e a aplicação para outros tipos de substratos, como diversas fibras sintéticas. (Zanoni; Yamanaka, 2016, p. 12–347)

As moléculas de corante utilizadas para tingir têxteis são divididas em duas partes principais: o grupo cromóforo e o grupo auxocromóforo. O grupo cromóforo é a estrutura responsável pela ancoragem da fibra. Existem vários grupos de cromóforos, mas os mais comumente utilizados são aqueles pertencentes à família dos corantes azo, caracterizados por possuírem porções $-N=N-$ ligadas a um sistema aromático. Cerca de 60% dos corantes utilizados mundialmente são corantes azo (Kuns et al., 2002). Os grupos corantes auxiliares são aqueles que intensificam a cor e proporcionam uma propriedade de coloração conhecida como afinidade (Salem, 2010).

Os corantes são classificados de acordo com a fixação à fibra denominados de: corantes reativos; diretos; azóicos; ácidos; à cuba (ou Vat); enxofre; catiônicos; dispersos; pré-metalizados (mordentes); solventes; branqueadores. Estima-se que mais de 700 mil toneladas de corantes são produzidas no mundo. Os corantes têxteis podem possuir um nome comercial ou serem reconhecidos pelo número e nome no Colour Index (nome genérico), ou ainda pelo número e nome no Chemical Abstract (CAS number). Porém a forma mais usual é classificar

de acordo com seu grupo funcional ou de acordo com sua fixação à fibra. (Zanoni; Yamanaka, 2016, p. 12–347)

2.5.1 Corantes ácidos

Os corantes ácidos são aplicados às fibras de PA a partir de banhos de tingimento fracamente ácidos/neutros/ligeiramente alcalinos, sob as quais condições a afinidade do corante é aumentada devido às forças eletrostáticas de interação entre os grupos amino protonados na fibra ($-\text{NH}_3^+$) e os grupos aniônicos (comumente sulfonato, $-\text{SO}_3^-$) nas moléculas de corante. Outras forças de interação, incluindo ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, etc também contribuem (Burkinshaw, 2016, p. 427-478).

Os corantes ácidos não-metalizados variam em termos de seu comportamento de tingimento em fibras de PA. Essencialmente, representantes de alta massa molar com baixa solubilidade em água tendem a exibir alta afinidade sob condições de pH neutro e apresentam alta resistência à umidade, mas fornecem uma cobertura fraca de barré. Variantes altamente sulfonadas geralmente exibem baixa afinidade e alta capacidade de migração, mas requerem condições de aplicação ácida e têm baixa resistência à umidade em fibras de PA (Burkinshaw, 2016, p. 427-478).

A taxa de absorção de corante nas fibras de PA 6 geralmente é maior do que em suas contrapartes de PA 66 devido à maior cristalinidade e estrutura mais compacta deste último tipo de fibra. O pH utilizado para tingimento varia entre pH 4 e 8, dependendo do tipo de corante e da profundidade da tonalidade aplicada. Na prática, o controle do pH do banho de tingimento pode ser alcançado por meio de três abordagens diferentes, a saber, o uso de acidez relativamente alta, a utilização de sistemas de amortecimento para manter o pH em uma faixa estreita ou a diminuição gradual do pH do banho de tingimento à medida que o tingimento avança. Os corantes são comumente aplicados a 98 °C, embora a migração aprimorada do corante possa ser alcançada em temperaturas elevadas (PA 6: 110-115 °C; PA 66: 110-120 °C) para cobertura de barré. Agentes niveladores patenteados são comumente usados para tornar o tingimento uniforme (Burkinshaw, 2016, p. 427-478)

2.5.2 Corantes que tingem poliamida

Além dos corantes ácidos, pode-se verificar no Quadro 2 que outras classes de corantes tingem a poliamida, porém a classe mais utilizada e que garante maior reprodutibilidade de cor é o ácido.

Quadro 2 - Classificação dos corantes de acordo com o método de aplicação na fibra de poliamida.

Classe	Método de aplicação	Aspectos relevantes do tingimento
Reativos	Sítios reativos do corante reagem com grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influência do calor e pH.	Alta solubilidade; resistência à lavagem; processo de tingimento simples e cores brilhantes.
Diretos	Tingimento por adsorção via interações de Van der Waals em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais ou mordentes.	Alta solubilidade; alto rendimento do processo de tingimento, melhorado pelo uso de eletrólitos, pela planaridade da molécula ou duplas ligações conjugadas na estrutura do corante.
Dispersos	Tingimento sob a forma de fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicadas com alta temperatura/pressão usualmente com o auxílio agentes de dispersantes ou por processo de termofixação.	Custo baixo; praticamente insolúveis em água e não iônicos; ampla gama de tonalidades; resistência a lavagem e luz; apresentam moléculas pequenas.
Ácidos	A fixação do corante à fibra acontece em meio neutro ou ácido através dos sítios aniônicos do corante com os sítios catiônicos da fibra via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontes de hidrogênio.	Podem ser de 3 tipos; apresentam-se como corantes aniônicos portadores de 1 a 3 grupos sulfônicos e por esta razão solúveis em água e que conferem a carga negativa ao corantes; observa-se semelhante efeito com grupos carboxílicos; extensa gama de coloração e boa fixação.

Fonte: A autora, 2023. Adaptado Zanoni; Yamanaka, 2016.

2.5 CINÉTICA E TERMODINÂMICA DO TINGIMENTO

Em uma empresa para a realização do processo de tingimento, é importante lidar com 3 variáveis: substrato têxtil (malha, tecido, fio), máquinas e insumos (água e demais produtos auxiliares) (Woicikoski, 2010).

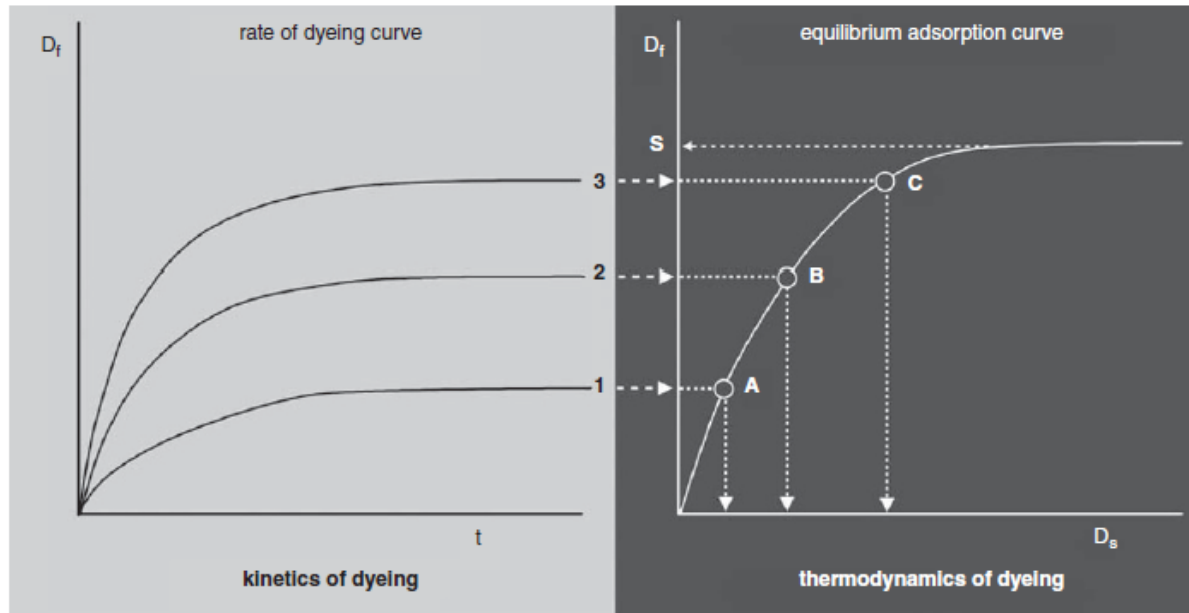
A cinética é um parâmetro de controle para alcançar um bom desenvolvimento e nivelamento da cor. Esta é a etapa que mede a taxa na qual o corante se propaga em direção à fibra, resultando em adsorção e difusão dentro da fibra. Isto é influenciado pelo ambiente, especialmente pH, concentração de pigmentos/eletrólitos, temperatura e qualidade da água. O maior problema com a coloração ocorre na fase cinética. A chave para obter um tingimento uniforme e bem igualizado é controlar a velocidade na qual o corante é adsorvido na fibra. Portanto, o estudo da cinética do tingimento é tão importante quanto a fase de equilíbrio (fase termodinâmica).

Existem duas abordagens para estudar o mecanismo do tingimento, na medida em que o sistema de tingimento é estudado:

1. Nos equilíbrios (termodinâmica do tingimento);
2. Antes que o equilíbrio seja atingido (cinética do tingimento).

A relação entre os aspectos cinéticos e termodinâmicos da adsorção de corante é ilustrada na Figura 5. O processo de tingimento aquoso é heterogêneo, na medida em que envolve duas fases. Uma fase da fibra que consiste inicialmente no substrato têxtil e uma fase aquosa que contém uma solução de corante na qual a fibra inicialmente não tingida está imersa. No tingimento, as moléculas de corante se movem ou difundem através da fase aquosa (ou seja, o banho de tingimento) para a fase de fibra, onde elas se difundem e se acumulam dentro do substrato inchado e cheio de água (Burkinshaw, 2016, p. 209-249).

Figura 5 - Representação esquemática da relação entre cinética e termodinâmica do tingimento.



Fonte: Burkinshaw, 2016.

A cinética do tingimento, que geralmente é representada em termos de uma curva de taxa de tingimento (gráfico representado na Figura 5), considera a velocidade com que o tingimento ocorre e, portanto, diz respeito à velocidade com que o corante difunde tanto na fase aquosa quanto na fase da fibra (Burkinshaw, 2016, p. 209-249).

Para os fins desta discussão inicial, é necessário considerar brevemente o que se entende pelo termo adsorção no contexto da teoria do tingimento. Geralmente, a adsorção refere-se à acumulação de moléculas solutas (por exemplo, moléculas de corante) em uma interface (por exemplo, sólido/líquido e líquido/líquido, como fibra/banho de tingimento). A adsorção ocorre devido a forças de interação operando entre o adsorbato (ou seja, a molécula de corante) e a superfície adsorvente (ou seja, a fibra têxtil) (Burkinshaw, 2016, p. 209-249).

A fase da cinética determina a influência da velocidade de migração do corante, adsorção, taxa de difusão, pH, temperatura, proporção do banho, concentração de corante e eletrólito na superfície da fibra. Na etapa termodinâmica são estudados fatores de afinidade que facilitam a fixação do corante nas fibras. A cinética consiste em três etapas:

- Transferência do corante do banho para a fibra;
- Adsorção do corante na superfície da fibra;
- Difusão do corante para o interior da fibra.

A difusão ocorre conforme a equação de Fick:

$$\frac{ds}{dt} = -D \cdot A \frac{dc}{dx}$$

Em que:

$$\frac{ds}{dt} = \text{velocidade de difusão}$$

$$\frac{dc}{dx} = \text{gradiente de concentração}$$

D = coeficiente de difusão

A = área

A velocidade de difusão depende do tamanho da estrutura molecular do corante, os grupos presentes, presença de compostos retardantes (auxiliares de igualização) e aceleradores, pH, temperatura, dentre outros (Salem 2010, Cegarras, Valldeperas e Puentes, 1981).

Após a fase cinética, o equilíbrio é estabelecido durante a coloração, que representa a fase termodinâmica. De acordo com Cegarra, Valldeperas e Puente (1981), os estágios termodinâmicos examinam a tendência de um sistema fazer a transição espontânea de um estado de alta energia para outro estado de baixa energia. Além disso, durante a coloração, existem forças agindo sobre as moléculas. O sistema em torno do corante na fibra, essa força é chamada de afinidade. Guaratini e Zanoni (1999) apontam possíveis interações entre corantes e fibras.

As forças que regem as complexas interações entre moléculas de corante e fibras têxteis desempenham um papel crucial no mecanismo de tingimento. Entre essas forças, as de Van der Waals desempenham um papel significativo, fundamentando-se na proximidade máxima dos orbitais pi das moléculas de corante e fibra, onde as moléculas de corante são fixadas sem realmente formar uma ligação.

Além das forças de Van der Waals, as ligações iônicas também desempenham um papel crucial no processo do tingimento. Essas ligações se formam por meio das interações entre os centros positivos dos grupos amino e carboxilato presentes na fibra e a carga iônica das moléculas do corante, ou vice-versa. É uma delicada interação entre cargas elétricas opostas, resultando em uma fixação sólida do corante à fibra, conferindo durabilidade e resistência à lavagem.

As interações de hidrogênio, por sua vez, proporcionam um outro nível de complexidade a essa união molecular. Essas interações ocorrem através das ligações entre átomos de hidrogênio ligados covalentemente no corante e pares de átomos doadores de elétrons livres na fibra. São pontes de hidrogênio que conectassem as moléculas de corante e a fibra, contribuindo para a estabilidade complexa de corante-fibra.

Entretanto, não podemos esquecer das interações covalentes, que surgem a partir de ligações covalentes entre moléculas de corante contendo grupos reativos e resíduos nucleofílicos da fibra. Essas ligações são mais fortes e permanentes, conferindo uma aderência mais firme do corante à fibra.

As ligações podem apontar comportamentos relacionados com a solidez do produto e intensidade colorística (Salem, 2010). A permanência do corante na fibra pode ser afetada por alguns fatores como a vibração da estrutura molecular da fibra, o constante bombardeio do corante durante o tingimento que dificulta sua fixação e o aumento da temperatura. Contudo, após estabelecido o equilíbrio, o tingimento propriamente dito é finalizado (Guaratini e Zanoni, 1999).

O principal objetivo dos processos de tingimento comerciais é obter cores uniformes com o nível de solidez desejado o mais rápido possível. Portanto, grande atenção é dada ao desenvolvimento de receitas de tingimento e parâmetros de processo para a dispersão uniforme e reprodutível de corantes em materiais têxteis específicos. Como as condições de equilíbrio raramente são alcançadas no tingimento comercial, muita atenção tem sido dada à compreensão dos aspectos cinéticos do processo de tingimento, com foco particular na taxa de difusão dos corantes nas fibras têxteis. Isso é mais comumente expresso em termos do coeficiente de difusão das moléculas de corante dentro da fibra. (Burkinshaw, 2016, p. 209-249)

3. ANÁLISES DAS TONALIDADES

3.2 Avaliação da intensidade de cor

As amostras de malha de poliamida tingidas foram analisadas em espectrofotômetro de refletância (marca Datacolor, modelo 500), quanto à intensidade de cor em termos de K/S no comprimento de onda máximo de cada cor. Todas as amostras foram analisadas quanto às suas coordenadas CIELab, a fim de ter base para as análises seguintes. A análise foi realizada com iluminante D65, abertura de 9 mm e observador 10°.

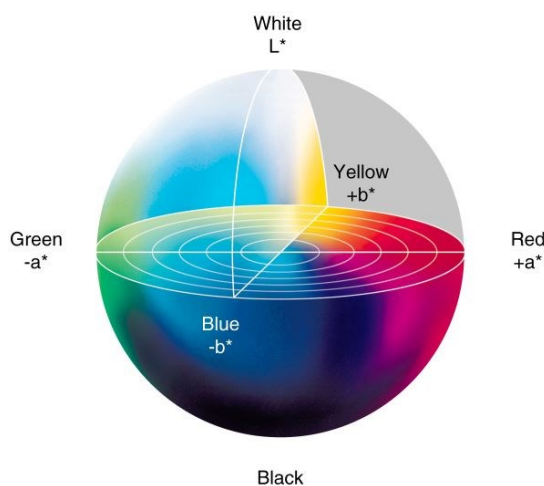
3.3 Colorimetria

A colorimetria é a tecnologia utilizada em diversos setores industriais para o desenvolvimento do controle das cores do produto (Tecnocor, 2003, p. 1). Essa ciência estuda, a partir de conceitos sobre como o ser humano percebe e distingue as cores, a maneira de traduzir a visão humana através de códigos e números, por meio de medições realizadas por aparelhos eletrônicos (Tecnocor, 2003, p. 1). O objetivo geral é transmitir a cor de maneira satisfatória e agradável para o observador (Ladchumananandasivam, 2004, p. 45).

As cores quando classificadas podem ser divididas em três elementos primários: tonalidade (hue), luminosidade (value) e saturação (chroma). A tonalidade é o atributo pelo qual se identificam as cores, ou seja, o vermelho, azul, verde, amarelo e suas respectivas misturas. A luminosidade diferencia a cor entre clara e escura. A Saturação é o atributo que define a intensidade, distinguindo as cores por cores “vivas” ou cores “foscas” (Tecnocor, 2003, p. 48).

As três características da cor – tonalidade, luminosidade e saturação – são representadas em três dimensões, como ilustrado na Figura 11. As tonalidades de cores se encontram na região exterior em torno do eixo central, enquanto a luminosidade constitui o eixo vertical e a saturação corresponde ao eixo horizontal a partir do ponto central. Se todos esses atributos fossem combinados em um sistema tridimensional, resultariam em uma representação sólida da cor.

Figura 6 - Sistema 3D das cores.



Fonte: Adaptado Ladchumananandasivam, 2004.

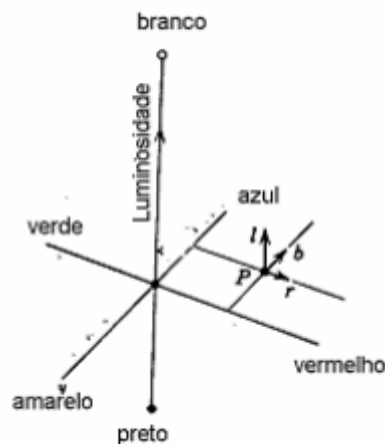
A avaliação de cor constitui um fator importante para a manutenção da qualidade de produtos já fabricados e para o desenvolvimento de novos. Esse aspecto é determinante na aceitação dos consumidores, que estão cada vez mais exigentes.

Um dos instrumentos mais utilizados na indústria para realizar a medição de cor é o espectrofotômetro. O espectrofotômetro é um equipamento que mede a transmitância e refletância de uma superfície ou amostra em função do comprimento de onda, podendo ser usado também para formulação de receitas quando associado a um software próprio (Régula, 2004, p. 28). Ele fornece o comprimento de onda de cada unidade da energia radiante de todo espectro visível e os dados da energia espectral são usados, através dos princípios dos sistemas padronizados de medição de cor, para calcular os valores de nuance, brilho e saturação de uma cor (Tecnocor, 2003, p. 72).

3.4 Espaço CIELAB

No espaço psicométrico CIELAB, as cores podem ser descritas por luminosidade (L^*), seu conteúdo de vermelho-verde (a^*) e de amarelo-azul (b^*); ou pelo uso de coordenadas cilíndricas de Luminosidade (L^*), tonalidade (h°) e croma (C^*), relacionadas diretamente com as coordenadas Munsell. (Oliveira, 2009, p. 23)

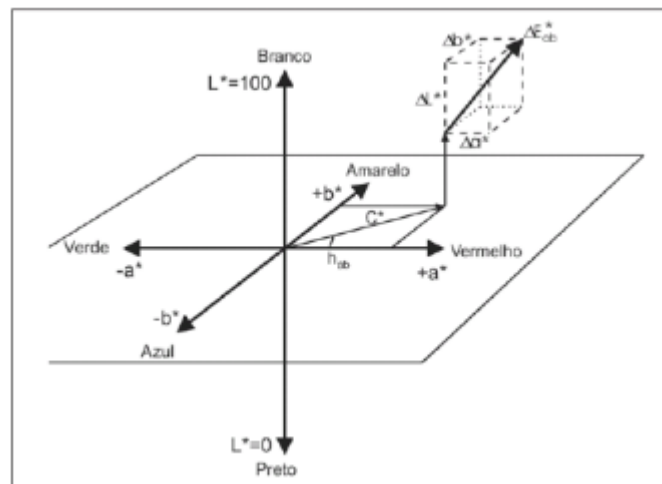
Figura 7 - Coordenadas cartesianas do espaço psicométrico CIELAB.



Fonte: Judd e Wyszecki, 1975, p. 256

Geometricamente esse conjunto de coordenadas colorimétricas pode ser representados de acordo com a figura 8.

Figura 8 - Representação das Coordenadas Colorimétricas.



Fonte: Minolta, 1998.

No espaço CIELAB pode-se quantificar as diferenças em termos psicométricos de ΔL^* , Δa^* , Δb^* entre um padrão e uma amostra. A diferença de cor ΔE é determinada pela seguinte expressão:

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Onde:

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

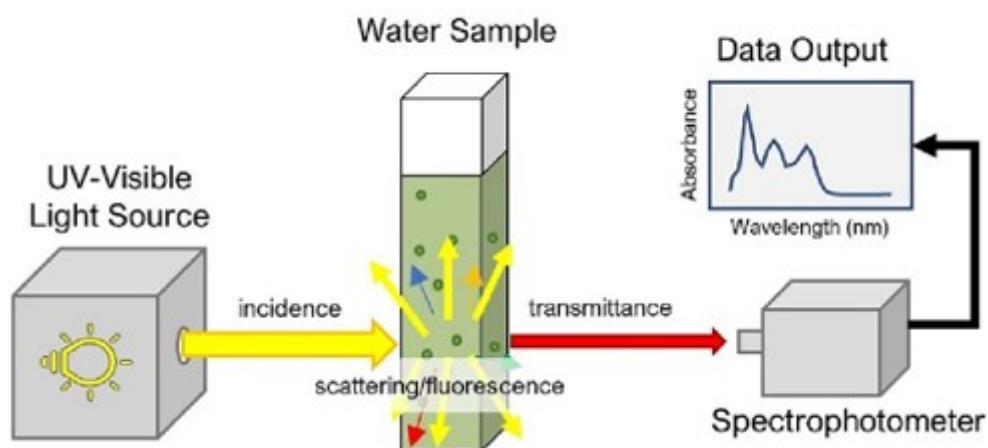
$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padr\tilde{a}o}$$

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

3.5. Espectroscopia

A espectroscopia de absorção é o estudo da absorção de luz pela matéria causada pelas presenças de n níveis de energia rotacional, vibracional e eletrônica discretos e mais elevados de moléculas que só podem ser realizados pela absorção de luz em frequências específicas que são exclusivas de diferentes tipos de moléculas. Em princípio, a espectroscopia de absorção pode ser utilizada como ferramenta para a quantificação de constituintes químicos na matéria. O comprimento de onda da luz normalmente é absorvido por moléculas que podem ser usadas para análises quantitativas e varia de ultravioleta (UV: 180-400 nm) a visível (Vis: 400-700 nm) até infravermelho próximo e de ondas curtas (NIR-SWIR: 700-2500 nm). (Mayerhöfer; Pahlow; Popp, 2020)

Figura 9 - Diagrama de espectroscopia de absorção ultravioleta-visível. O espectro de absorção de uma amostra é determinado comparando a quantidade de luz incidente (determinada usando uma referência, não mostrada) e a quantidade de luz transmitida através da am.



Fonte: Mayerhöfer; Pahlow; Popp, 2020

3. METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

O estudo utilizará o substrato têxtil malha jersey contendo em sua composição 92% de poliamida 6.6 e 8% de elastano, onde esta foi submetida a um teste de tingimento, onde houve a preparação do banho pela pipetadora automática, chamada Dosorama em 9 canecos, onde foram testados 3 tipos de corantes ácidos o amarelo, vermelho e azul (onde sua característica são segredo industrial), em pH 4,5, 6,5 e 8,5 e 3 diferentes temperaturas: 88 °C, 93 °C e 98 °C, com rampas de aquecimento de 1,0 °C/min; 1,5 °C/min e 2,0 °C/min, respectivamente. Foram realizados 9 tratamentos para cada corante, conforme Tabela 2.

3.2 MÉTODOS

O tempo de ensaio foi de um patamar de 30 minutos para todos os tingimentos realizados, seguindo processo previamente estabelecido na rotina do laboratório. Os tingimentos tiveram o acompanhamento da variação do banho de tingimento com auxílio do equipamento Smart Liquor (Mathis), para determinar a cinética de cada corante.

SMART LIQUOR® é um sistema de última geração para análise e otimização de processos de exaustão e tingimento. Ela consiste em um espectrofotômetro completo com

diversos acessórios para medições contínuas, on-line e individuais, off-line e em um poderoso pacote de software com a opção de monitorar até seis corantes simultaneamente. Sendo assim, foi realizado a leitura de cada banho após a exaustão completa do corante em três diferentes pH's 4,5; 6,5; 8,5.

Os tratamentos segundo a Tabela 2, foram realizados seguindo um planejamento experimental fatorial completo do tipo 3^2 sem repetição, como forma de comparação do comportamento tintorial dos corantes. Como resposta optou-se pelo valor de K/S obtido e a análise estatística foi feita utilizando o programa Statística e se deu por análise de variância ANOVA com 5% de significância. Os tratamentos foram comparados com a seguinte condição: temperatura de 98 °C, pH de 4,5 e gradiente de 1,5 °C/min. Esta condição está incluída no planejamento experimental proposto.

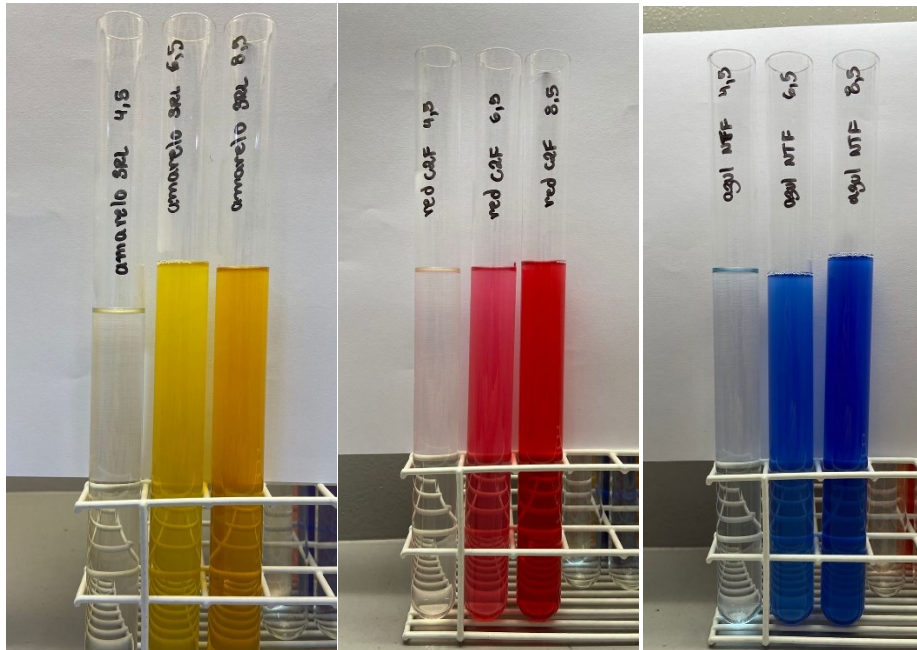
Os tingimentos foram realizados por esgotamento seguindo a metodologia já utilizada na empresa de objeto do estudo. A metodologia empregada inicia-se com a preparação do banho contendo os auxiliares de tingimento necessários, um anti-quebra; um igualizante; e um dispersante, proporcionados pela empresa de segredo industrial. Posteriormente, o banho é transferido para a pipetadora automática, que realiza essa operação de forma precisa e eficiente. A relação de banho utilizada é de 1:10, indicando uma proporção específica entre os componentes. Em seguida, os canecos contendo o banho são separados e encaminhados para a máquina de tingimento de alta temperatura (HT). Nessa etapa, ocorre o processo de tingimento, onde as condições controladas de temperatura e demais parâmetros são aplicadas para garantir resultados consistentes e uniformes. Essa sequência de passos compõe uma abordagem estruturada e detalhada para o tratamento têxtil, assegurando a qualidade e reprodutibilidade no tingimento.

Utilizou-se de uma receita determinada padrão pela empresa, onde se faz necessário utilizar auxiliares químicos, como o anti-quebra/antibarramento é um auxiliar químico que previne aparecimento de barramento na malha durante o tingimento devido a máquina jet, mais sujeitas a quebras e pregas; o igualizante que auxiliará no processo de migração do corante do banho para a fibra deixando o tingimento uniforme e dispersante o qual forma uma camada protetora ao redor das partículas de corante, prevenindo a aproximação dessas causando um aglomeração dos corantes no tingimento causando resultados desastrosos.

A medição da cinética na smart liquor se deu da seguinte forma, cada banho do corante depois de tingido foi guardado e assim fez-se a leitura na smart, onde foi possível observar os valores das cinéticas de cada corante.

Na figura 10 está representado os banhos do tingimento de cada corante após a sua exaustão nos respectivos pH's 4,5; 6,5; 8,5 a temperatura ambiente de 25°C.

Figura 6 - Banho do corante amarelo, vermelho e azul após sua exaustão nos pH's 4,5; 6,5 e 8,5.



Fonte: A autora, 2023

Tabela 2 - Variáveis de processo de tingimento de poliamida do planejamento experimental fatorial completo 3².

Tratamento	Temperaturas conforme gráfico programado de tingimento	pH
1	88	4,5
2	88	6,5
3	88	8,5
4	93	4,5
5	93	6,5
6	93	8,5
7	98	4,5
8	98	6,5
9	98	8,5

Fonte: A autora, 2023.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Análise dos dados experimentais

A análise dos dados e a avaliação dos efeitos de dos níveis de pH e temperatura estudados efetuados por meio do *Software Statistcs*. O Software forneceu todos os dados tanto numericamente, como em forma de gráficos, possibilitando a interpretação dos dados gerados e uma comparação do comportamento do tingimento de poliamida com os corantes ácidos vermelho, amarelo e azul.

Neste estudo, a avaliação do modelo se deu pela análise estatística de cor em termos de K/S dos tratamentos seguindo um planejamento fatorial do tipo 3² completo sem repetição, de variância ANOVA com 5 % de significância, cujo objetivo foi avaliar o comportamento da

formação da cor de três corantes ácidos em tingimento de poliamida 6.6 frente a variação de temperatura (88 °C, 93 °C e 98 °C) e pH (4,5; 6,5 e 8,5).

Serão apresentadas as análises estatísticas das variações de banho de tingimento com as respectivas discussões e ao final está apresentada uma comparação dos resultados obtidos com os três processos de tingimento.

A análise estatística de um planejamento 3^2 sem repetição propicia a geração de um modelo quadrático, que no caso de um estudo preliminar sem repetição torna possível uma verificação da tendência do comportamento de cada cor frente a variação de temperatura e pH. Esclarece-se que sem as repetições não é possível verificar o erro experimental.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os valores de ANOVA e os valores dos efeitos para K/S, respectivamente, para o corante vermelho.

Tabela 3 - Análise de variância ANOVA para o corante ácido vermelho. Valores em vermelho denotam significância ao nível de 5%.

ANOVA; Var.: K/S – vermelho; R-sqr = ,81812					
FACTOR	SS	df	MS	F	p
pH (L)	1,547592	1	1,547592	12,12266	0,040004
pH (Q)	0,005407	1	0,005407	0,042360	0,850116
Temperatura (L)	0,085114	1	0,085114	0,666720	0,474007
Temperatura (Q)	0,037372	1	0,037372	0,292740	0,626060
1L by 2L	0,047193	1	0,047193	0,369680	0,586121
Error	0,382983	3	0,127661		
Total SS	2,105661	8			

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 4 - Análise planejamento fatorial completo 3²

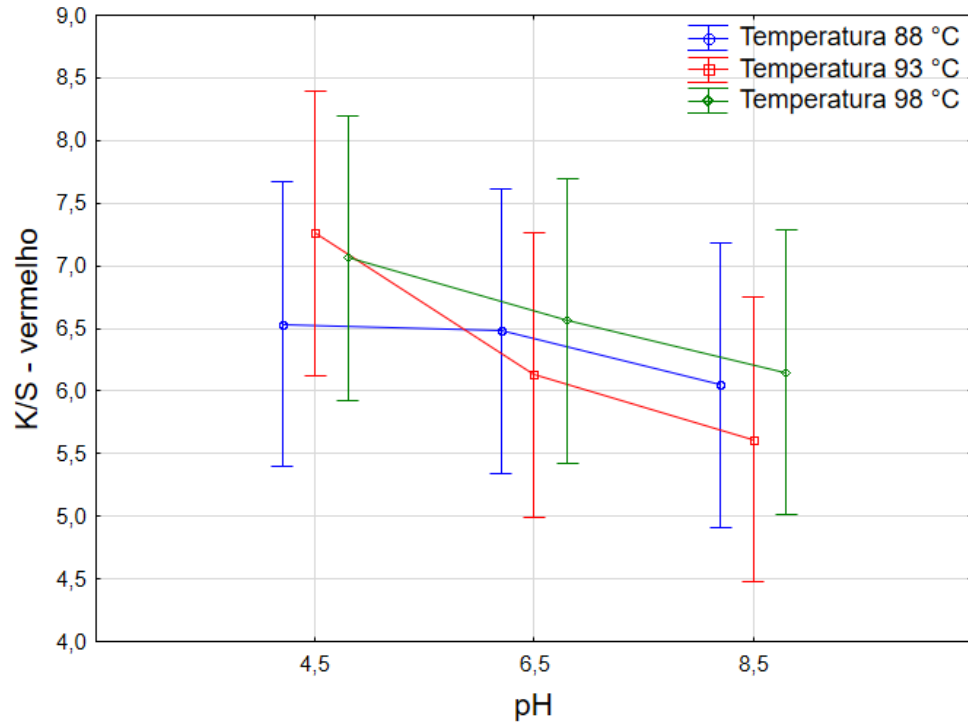
ANOVA: Var.:K/S - vermelho; R-sqr=,81812						
Factor	Effect	Std. Err.	t(3)	p	-95% Cnf. Limt.	+95% Cnf Limt
Mean/Interc.	6,42726	0,119099	53,96575	0,000014	6,04824	6,806290
pH (L)	-1,01574	0,291732	-3,48176	0,040004	-1,94416	-0,087320
pH (Q)	-0,05200	0,252647	-0,20581	-0,850116	-0,85603	0,752039
Temperatura (L)	0,23821	0,291732	0,81653	0,474007	-0,69021	1,166627
Temperatura (Q)	-0,13670	0,252647	-0,54106	0,626060	-0,94073	0,667339
1L by 2L	-0,21724	0,357297	-0,60801	0,586121	-1,35423	0,919838

Fonte: A autora, 2023.

Segundo análise estatística, verifica-se que, para o corante vermelho, somente o pH (linear) se mostrou significativo para a intensidade de cor no tingimento de poliamida, considerando apenas as variações promovidas nos fatores pH e temperatura. O R² obtido foi de 0,81812, o que significa que somente 81,8 % dos valores de K/S obtido com o corante vermelho se deve às variações provocadas no pH e temperatura nos níveis propostos neste trabalho. Efeitos não controlados demonstrados pelos 18,2% podem estar interferindo no resultado, inclusive causando ruídos que podem mascarar efeitos importantes das variáveis estudadas.

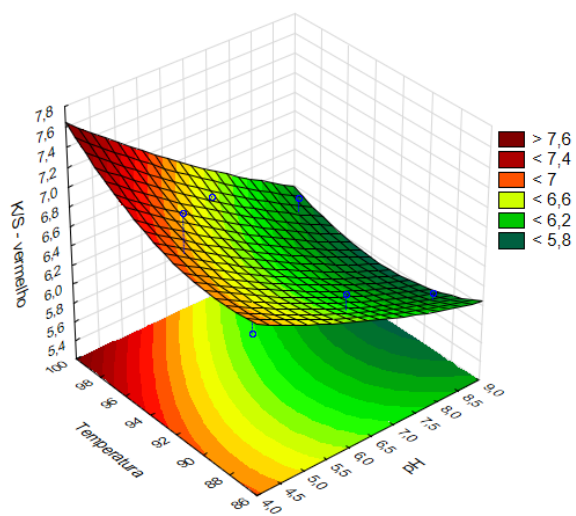
No gráfico da Figura 11, que apresenta os valores de K/S dos tratamentos realizados com o corante vermelho, pode-se verificar que há uma tendência de diminuição do K/S com o aumento do pH. A temperatura tem influência sobre o K/S. A Figura 11 é uma superfície de resposta em que a tendência de valores ótimos de pH e temperatura para o corante vermelho se dão com maiores temperaturas e pH em seu nível mais baixo, ou seja, pH de 4,5 e temperatura de 93°C.

Figura 11 - gráfico dos valores obtidos nos tratamentos do planejamento experimental 3^2 da variação de temperatura de pH do tingimento de poliamida com corante vermelho. As barras denotam os intervalos de confiança de 95%, considerando o cálculo estatístico do erro.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 12 - Gráfico de superfície de resposta que relaciona o pH e temperatura com o K/S da poliamida tingida com corante ácido vermelho.



Fonte: A autora, 2023.

A análise de variância dos tratamentos realizados com o tingimento de poliamida com corante amarelo demonstrou que os fatores pH linear, e Temperatura linear e quadrática são significativos ao nível de 5% de significância (Tabela 5). Não houve interação significativa nos ensaios realizados com corante amarelo. O R^2 obtido foi de 0,9908, demonstrando uma relação forte das características do tingimento da poliamida com os fatores estudados, o que quer dizer que mais de 99% da variação obtida na cor dos tecidos amarelos se dão em função pH e temperatura, nos níveis estudados.

Na Tabela 6, onde se verifica os efeitos, observa-se que a ordem de grandeza do efeito pH (linear) teve a mesma ordem de grandeza obtida com o corante vermelho e, da mesma forma o sinal negativo informa que pHs mais baixos são mais favoráveis para o ganho da cor na malha de poliamida. O K/S em função da temperatura se apresentou com um decréscimo à medida que o nível passou do maior para o menor, ou seja, com a redução da temperatura. A inclinação do decaimento do K/S semelhante para os três valores de pH, isso pode ser observado na Figura 17, que apresenta os valores de K/S dos tratamentos realizados com o corante amarelo.

As Tabelas 5 e 6 apresentam os valores de ANOVA e dos efeitos para K/S, respectivamente, para o corante amarelo.

Tabela 5 - Análise de variância ANOVA para o corante ácido amarelo. Valores em amarelo denotam significância ao nível de 5%.

ANOVA: Var.:K/S - amarelo ; R-sqr=,99086					
Factor	SS	df	MS	F	p
pH (L)	2,276859	1	2,276859	273,2064	0,000482
pH (Q)	0,028266	1	0,028266	3,3918	0,162766
Temperatura (L)	0,16454	1	0,16454	19,7436	0,021199
Temperatura (Q)	0,237544	1	0,237544	28,5036	0,012848
1L by 2L	0,003956	1	0,003956	0,4747	0,540321
Error	0,025002	3	0,008334		
Total SS	2,736168	8			

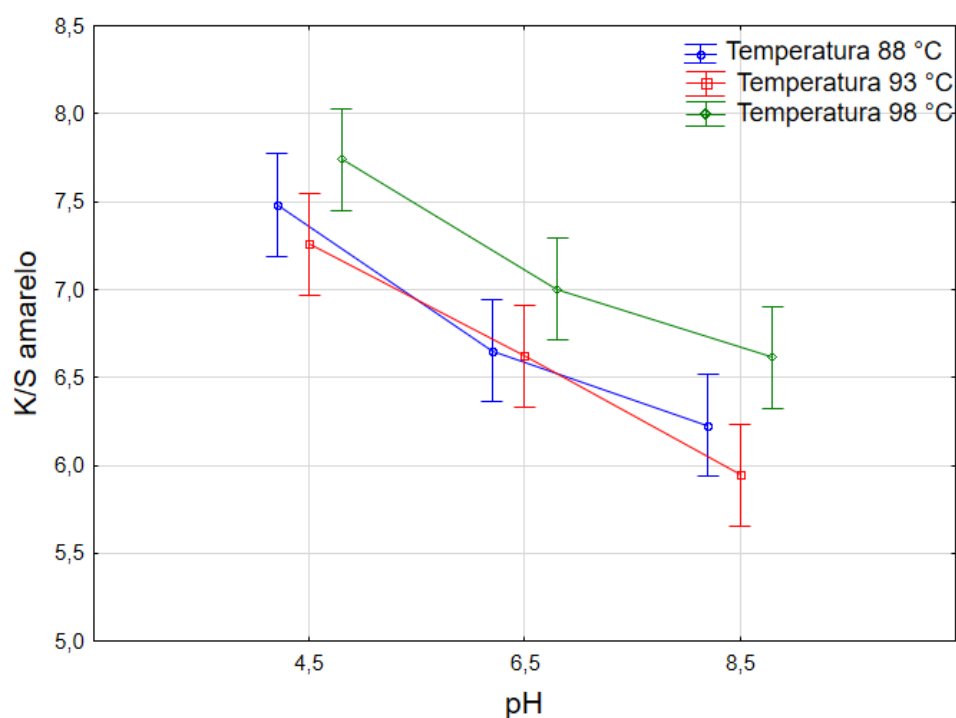
Fonte: A autora, 2023.

Tabela 6 - Análise planejamento fatorial completo 3²

ANOVA: Var.:K/S - amarelo; R-sqr=,99086						
Factor	Effect	Std. Err.	t(3)	p	-95% Cnf. Limt.	+95% Cnf Limit
Mean/Interc.	6,83766	0,030430	224,7014	0	6,74081	6,934497
pH (L)	-1,23203	0,074538	-16,529	0,000482	-1,46925	-0,994821
pH (Q)	-0,11888	0,064552	-1,8417	0,162766	-0,32432	0,086549
Temperatura (L)	0,33120	0,074538	4,4434	0,021199	0,09399	0,568413
Temperatura (Q)	-0,34463	0,064552	-5,3389	0,012848	-0,55007	-0,139201
1L by 2L	0,06290	0,091290	0,6890	0,540321	-0,22763	0,353425

Fonte: A autora, 2023.

Figura 13 - Gráfico dos valores obtidos nos tratamentos do planejamento experimental 3² da variação de temperatura de pH do tingimento de poliamida com corante amarelo. As barras denotam os intervalos de confiança de 95%, considerando o cálculo estatístico do erro.



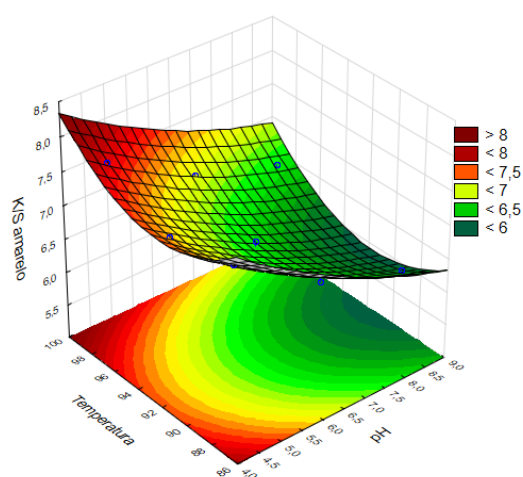
Fonte: A autora, 2023.

Pode-se observar na Figura 14 que o intervalo de confiança é reduzido, demonstrando uma menor variabilidade do processo. Verifica-se também que somente à temperatura de 98 °C é que houve o ganho significativo no valor de K/S_{amarelo} . Os tingimentos realizados a 88 °C e 93 °C não tiveram diferença significativa. Sendo a diferença entre as temperaturas de 93 °C e

98 °C de somente 5 °C é relevante observar a necessidade de maior controle de processo no que tange esse parâmetro. É possível que pequenas variações de temperatura venham a interferir negativamente na força colorística com o corante amarelo.

A Figura 14 apresenta a superfície de resposta com o comportamento do K/S_{amarelo} frente as variações de pH e temperatura.

Figura 14 - Gráfico de superfície de resposta que relaciona o pH e temperatura com o K/S da poliamida tingida com corante ácido amarelo.



Fonte: A autora, 2023.

Pela superfície de resposta, gerada pelo modelo preditivo da variação do pH e temperatura, verifica-se que em pHs mais baixo, próximos ao ponto de mínimo, o K/S é maior mesmo em temperaturas reduzidas. Esse resultado sugere que devem ser realizados estudos com novo planejamento fatorial em pHs inferiores a 4,5, considerando temperaturas utilizadas neste trabalho para observar como se comporta o K/S nessas novas condições. Pode-se obter valores de K/S interessantes com ganhos energéticos de processo.

As Tabelas 7 e 8 apresentam os resultados da análise de variância ANOVA e os efeitos obtidos pela análise do planejamento fatorial completo 3^2 para o corante azul, respectivamente.

Tabela 7 - Análise de variância ANOVA para o corante ácido azul. Valores em amarelo denotam significância ao nível de 5%.

ANOVA: Var.:K/S - azul ; R-sqr=,98882					
Factor	SS	df	MS	F	p
pH (L)	0,533957	1	0,533957	213,2382	0,000696
pH (Q)	0,012741	1	0,012741	5,0883	0,109356
Temperatura (L)	0,02419	1	0,024194	9,6618	0,052950
Temperatura (Q)	0,087167	1	0,087167	34,8106	0,009721
1L by 2L	0,006602	1	0,006602	2,6364	0,202904
Error	0,007512	3	0,002504		
Total SS	0,672173	8			

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 8 - Análise planejamento fatorial completo 3²

ANOVA: Var.:K/S - azul; R-sqr=,98882						
Factor	Effect	Std. Err.	t(3)	p	-95% Cnf. Limt.	+95% Cnf Limt
Mean/Interc.	5,027111	0,016680	301,3832	0	4,974027	5,080195
pH (L)	-0,596633	0,040858	-14,6027	0,000696	-0,726661	-0,466606
pH (Q)	-0,079817	0,035384	-2,2557	0,109356	-0,192424	0,032791
Temperatura (L)	0,127000	0,040858	3,1083	0,052950	-0,003028	0,257028
Temperatura (Q)	-0,208767	0,035384	-5,9000	0,009721	-0,321374	-0,096159
1L by 2L	0,081250	0,050040	1,6237	0,202904	-0,078001	0,240501

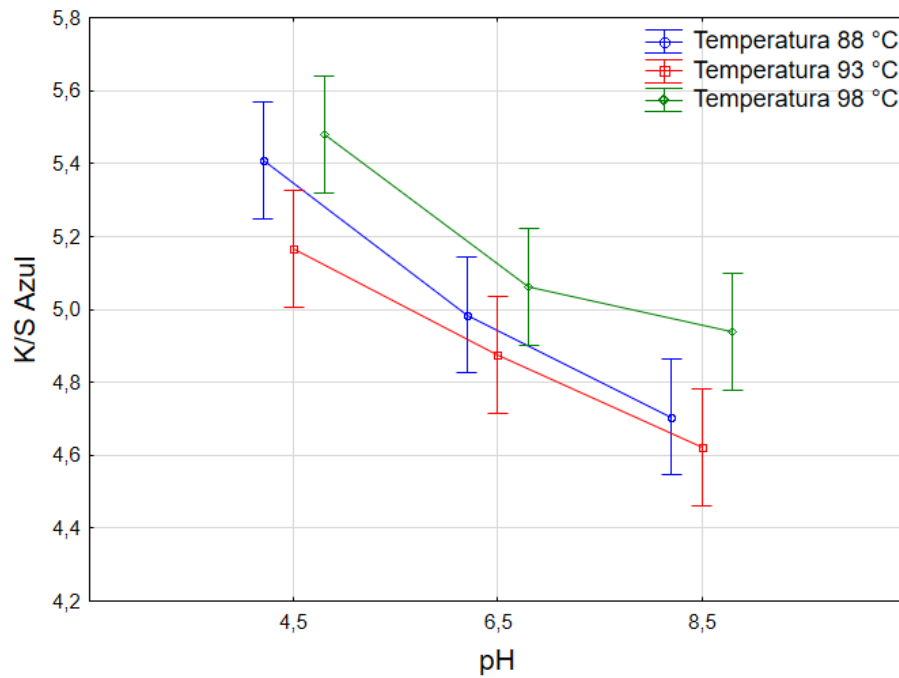
Fonte: A autora, 2023.

A análise de variância dos ensaios com o corante azul demonstrou que os fatores pH (linear) e o fator temperatura (quadrático) são significativos. Deve-se salientar que o fator temperatura linear ficou apresentou um p-value de 0,0529, ou seja, muito próximo ao limite de significância que seria menor que 0,05 (nível de significância de 5%). No caso de um estudo preliminar (sem repetição) é de considerar a importância também da temperatura linear nos resultados obtidos. O R² de 0,98882 mostra que 98,88 % da variação do K/S se deve à variação do pH nos níveis estudados neste trabalho.

Pelam Figura 15, onde se encontra o gráfico com os valores de K/S dos tratamentos realizados com o corante azul, verifica-se uma redução média em torno de 5,3 para aproximadamente 4,8 no K/S com a variação do pH e uma diferença um pouco mais

pronunciada no K/S quando o pH estava em 8,5 e a temperatura em 98 °C. Nessa condição houve um ganho de cor considerando a alteração na inclinação frente aos demais tratamentos de pH nas três temperaturas estudadas.

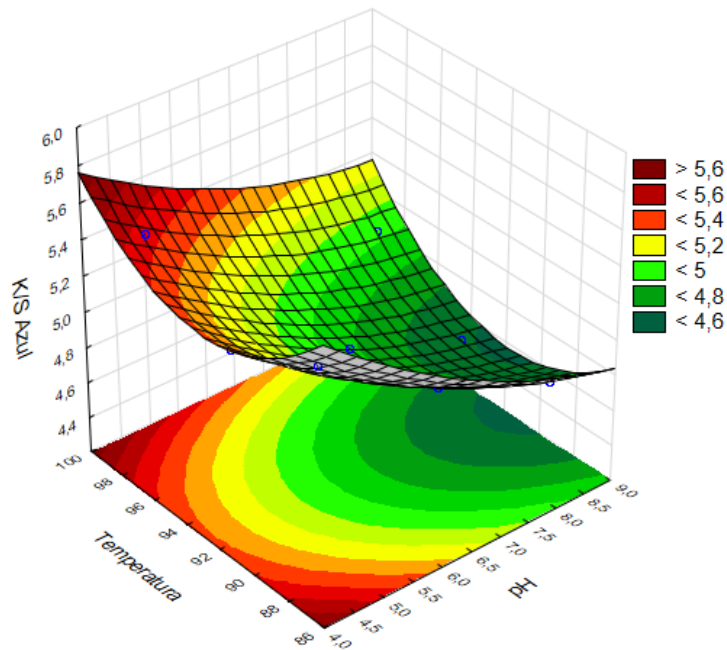
Figura 15 - gráfico dos valores obtidos nos tratamentos do planejamento experimental 32 da variação de temperatura de pH do tingimento de poliamida com corante azul. As barras denotam os intervalos de confiança de 95%, considerando o cálculo estatístico do erro.



Fonte: A autora, 2023.

A Figura 16 apresenta a superfície de resposta que representa o comportamento preditivo de K/S frente a variação de pH e temperatura.

Figura 16 - Gráfico de superfície de resposta que relaciona o pH e temperatura com o K/S da poliamida tingida com corante ácido amarelo.



Fonte: A autora, 2023.

De forma semelhante ao observado com o corante amarelo, o K/S se mostra superior em pHs baixos, mesmo em temperaturas mais baixas. Estudos em pHs inferiores devem ser conduzidos. Uma proposta seria conduzir um planejamento experimental tendo como pH mais alto no estudo, o pH de 5,0, e o nível inferior de pH de 3,0 para se ter um melhor conhecimento do comportamento do corante ácido diante das variações de pH.

Comparativamente, os corantes ácidos azul e amarelo apresentaram uma baixa variância nos resultados, donde pode se dizer que há um maior controle da formação da cor no tingimento de poliamida 6.6. Por outro lado, o corante ácido vermelho utilizado neste trabalho apresentou uma variabilidade, que segundo o R^2 obtido, pode ter outros interferentes que não foram controlados neste trabalho e que merecem estudos maiores.

O corante amarelo e o corante azul, pelo modelo preditivo demonstrou melhor ganhos relacionados a K/S, maiores necessidades de temperatura, sendo possível um K/S mais altos mesmo em pH acima do neutro, ressaltando-se a necessidade de reproduzir os experimentos

para comprovar os valores obtidos. Já o corante vermelho demonstrou a necessidade de controle maior no pH em torno do pH de 4,5.

CONCLUSÃO

O presente estudo proporcionou um panorama diferente do usual através de técnicas de fácil reprodução, sobre o comportamento do parâmetro K/S em relação às variações de cor. Através do planejamento experimental das respostas preditivas, conseguimos analisar os índices de K/S, verificar em que cenário o K/S atinge valores que são de interesse para um tingimento com bom esgotamento e como o K/S se comporta diante dos diferentes tipos de corantes utilizados. No entanto, observa-se que o corante vermelho demonstrou um comportamento ligeiramente divergente em relação ao intervalo de confiança quando comparado aos corantes azul e amarelo.

Os resultados sugerem a necessidade de realizar estudos adicionais, com corantes de mesma classe, mas com cores diferentes, a fim de aprofundar a compreensão sobre quais os cenários são de maior interesse para um valor de K/S que agregue índices satisfatórios de qualidade aos substratos. Este aprofundamento permitiria uma análise mais abrangente, para demais cenários de tricromia, das tendências observadas nos corantes vermelho, amarelo e azul.

Além disso, ao analisar os dados em relação à cor, ficou evidente que os corantes azul e amarelo apresentaram um desempenho superior, indicando que sua tonalidade pode estar mais alinhada com as expectativas de qualidade aceitas pela empresa que permitiu o andamento do estudo. Portanto, é possível concluir que a escolha dos corantes azul e amarelo pode resultar em uma melhor tonalidade, com reprodutibilidade em larga escala, refletindo positivamente na qualidade do produto final. Essas descobertas possibilitam novos e importantes métodos de produção para a indústria e apontam para a importância de considerar cuidadosamente a seleção de corantes que compõem processos de produção têxtil e que exigem níveis altos de qualidade ao reproduzir as cores de interesse nos substratos têxteis.

REFERÊNCIAS

- ACERO, E. H. et al. **Two-step enzymatic functionalisation of polyamide with phenolics**. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 79, p. 54–60, 1 jul. 2012.
- ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. **Manuel de Engenharia Têxtil**. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1984.
- AU, K. F. **Advances in knitting technology**. Oxford: Woodhead Technology, 2011. ISBN 978-1845693725
- BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. **Caracterização Mecânica de Compósitos de Poliamida/Fibra de Carbono Via Ensaios de Cisalhamento Interlaminar e de Mecânica da Fratura**. *Polímeros*, v. 12, n. 3, p. 153–163, 2002.
- BURKINSHAW, S. M. **Physico-chemical aspects of textile coloration**. Chichester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd; Bradford, West Yorkshire, United Kingdom, 2016.
- CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 8a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012
- CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes, and types of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011a. v. 1
- COLOMBI, L. B. **Polimerização da Poliamida 6,6: Uma Breve Revisão**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, jun. 2017. p. 121-129
- DEOPURA, B. L. Polyamide fibers. In: GUPTA, B. L. D. R. A. M. J. B. (Ed.). **Polyesters and polyamides**. Boca Raton: Woodhead Publishing Limited, 2008. p. 41–60.
- Eastern Europe**, v. 6, n. 120, p. 12–18, 2016.
- EICHHORN, S. J.; HEARLE, J.W.S. JAFFE, M.; KIKUTANI, T. **Handbook of Textile Fibre Structure, Volume 1: Fundamentals and Manufactured Polymer Fibers**. New York: Woodhead Publishing Limited, 2009. p. 248-269.
- EVANGELISTA, V. F. **Modelagem e simulação do processo industrial de polimerização em estado sólido do poli(tereftalato de etileno) e do nylon 66** [Tese de Doutorado em Engenharia Química]. Rio de Janeiro: COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2010.

FERRO, W. P.; SILVA, L. G. A. E; WIEBECK, H. **Uso da cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6.** *Polímeros*, v. 17, n. 3, p. 240–243, set. 2007.

FISCHER-COLBRIE, G.; HEUMANN, S.; GUEBITZ, G. Enzymes for polymer surface modification. **Modified Fibers with Medical and Specialty Applications**, p. 181–189, 2006.

FUJITA, R.; JORENTE, M. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **ModaPalavra e-periódico**, n. 15, p. 153–174, 2015.

GASHTI, M. P. et al. **Enzymatic surface hydrolysis of polyamide 6,6 with mixtures of proteolytic and lipolytic enzymes.** *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, v. 43, n. 8, p. 798–814, 2013.

GOMES, A.; COSTA, N.; MOHALLEM, N. Os Tecidos e a Nanotecnologia. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 4, 2016.

GOPI, S.; THOMAS, S.; PIUS, A. **Handbook of Chitin and Chitosan: composites and nanocomposites from chitin, chitosan, manufacturing and characterizations.** 2. ed. [S.I.]: Elsevier, 2020.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, V. B. **Corantes Têxteis.** *Química Nova*, Araraquara, v. 31, n. 42, p. 71-78, Março de 1999.

HAUSER, P. J. **Textile Dyeing.** 1a ed. Rijeka: InTech, 2011. v. I

KALDOPH, S. **Textiles.** Estados Unidos: Pearson, 2009.

KOH, J.; SIM, G.; KIM, J. **ph control in the dyeing of polyamide with acid dyes.** *Coloration Technology*, Korea, 2001.

KUNS, A; ZAMORA, P.P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes.** *Química Nova*, vol. 25, p. 78-82, 2002.

LADCHUMANANANDASIVAM, Rasiah. **Ciência da cor. In: Série Processos Químicos Têxteis**, vol. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Têxtil. Natal, 2004. Disponível em: Acesso em: 16 out. 23.

LAVADO, F. E. L. **La industria textil y su control de calidad: fibras textiles.** Barcelona, v. 2, 2013.

- LAVADO, F. E. L. **La industria textil y su control de calidad: tintorería**. Barcelona, v. 5, 2012.
- LEWIN, M. **Handbook of Fiber Chemistry**. 3a ed. New York: CRC Press, 1998.
- MARTINS DE SÁ, M. M. A. **Aplicação de β -Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis**. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química Têxtil, Universidade do Minho, 2008.
- MATHER, R. R.; WARDMAN, R. H. **The Chemistry of Textile Fibres**. 2a ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. v. 2
- MATHER, R. R.; WARDMAN, R. H. **The Chemistry of Textile Fibres**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011. v. 1
- MAYERHOFER, T. G.; PAHLOW, S.; POPP, J. **The Bouguer-Beer-Lambert Law: shining light on the obscure**. *ChemPhysChem*, v. 21, n. 18, 14 jul. 2020.
- McINTYRE, J. Eric. **Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin**. Woodhead Publishing, 2004.
- OLIVEIRA, F. **Tingimento da poliamida 6.6 com corantes ácidos, reativos e diretos após modificação superficial com descarga plasmática de Dupla Barreira Dielétrica (DBD)**. Tese de Mestrado. Universidade do Minho: Escola de Engenharia.
- OZIPEK, B.; KARAKAS, H. **Wet spinning of synthetic polymer fibers**. *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, [S.L.], p. 174-186, 2014.
- PETERS, R. H. **Textile Chemistry: The Physical Chemistry of Dyeing**, v.. 3. Amsterdam : Elsevier, 1975.
- PITA, P. **Fibras Têxteis**. 2.ed. Rio de Janeiro: SENAI/CETIQT, 1996.
- RADICI NOVACIPS. **Polyamides, Properties and Resistance to Chemicals Agents**, Bergamo, Italy, 2001.
- RICHARDS, A. F. **Nylon Fibers**. In: J. E. MCINTYRE. **Synthetic Fibers: nylon, polyester, acrylic, polyolefin**. Textile Intitute. Manchester, England: CRC Press, 2005. Cap. 2. p. 20-88.
- SALEM, Vidal. **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. São Paulo: Blucher, 2010. 299 p.

SANTOS, P. A. et al. **Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6.** *Polímeros*, v. 19, p. 31–39, 2009.

TECNOCOR Serviços. **Curso sobre aplicações em colorimetria e aparência na indústria.** Elaboração de Celso Farkas. [s.l.], 2003.

WESOŁOWSKI, J.; PŁACHTA, K. The Polyamide Market. **FIBRES & TEXTILES in**

WOICIKOSKI, S. W.; AMARAL, M. D. D. S. **Beneficiamento - Tingimento e Acabamento.** [s.l: s.n.] 2010.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** 1. ed. São Paulo: [s.n.], p. 12–347