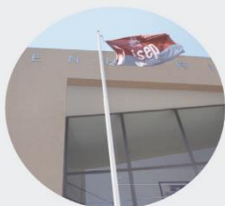




## Avaliação do impacto da qualidade da água no comportamento tintorial dos corantes

**RAQUEL BARBOSA**

Julho de 2021



# Avaliação do impacto da qualidade da água no comportamento tintorial dos corantes

RAQUEL PEREIRA BARBOSA

Julho de 2021

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, ramo opcional Energia e Biorrefinaria

## Orientação:

Engenheira Branca Marta - AQUITEX

Engenheira Margarida Ribeiro - ISEP

Engenheira Teresa Sena Esteves - ISEP



## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostava de agradecer à AQUITEX pela oportunidade, pela forma como me receberam e acolheram e por tudo o que me permitiram aprender e ajudaram.

Um especial obrigado ao engenheiro Jorge Faria, à engenheira Branca Marta, à Matilde Faria, à Soraia, à Sónia, à Andreia Laroca, à Andreia Marques e à Inês. Agradeço por tudo o que me ensinaram, ajudaram e por todas as partilhas, era impensável chegar a este ponto sem a ajuda deles. Gostaria também de agradecer ao restantes colaboradores da AQUITEX pela ajuda que me facultaram ao longo destes meses na integração e no trabalho desenvolvido.

Obrigada também às engenheiras Margarida Ribeiro e Teresa Sena Esteves, pelo acompanhamento, aconselhamento e tempo disponibilizado. Queria também agradecer à engenheira Sónia Figueiredo e ao engenheiro Paulo Silva, por toda a ajuda que me deram, foram muito importantes para conseguir perceber vários dos assuntos que analisei e estudei.

Gostaria também de agradecer ao Marco, por todo o apoio, incentivo e amor, por nunca me deixar desistir, me mostrar que existe sempre outro caminho e por ser um dos meus maiores pilares. Obrigada também às minhas amigas Ana, Sara, Catarina, Graça e Joana que me acompanharam nesta etapa, principalmente à Andreia Teixeira e à Ana Fontoura que viveram de perto esta experiência comigo.

Por fim, mas não menos importante agradeço aos meus pais e à minha irmã, por toda a paciência, incentivo e apoio, por serem também os meus pilares e os principais causadores de ter chegado onde estou agora.



## Resumo

A presente dissertação teve como objetivo avaliar o impacto da qualidade da água no comportamento tintorial nos corantes reativos e dispersos. Para isso, foram realizados ensaios com alterações na água relativamente à concentração de ferro, cobre e nitratos.

Inicialmente foi analisada a interferência destes iões no tingimento com os corantes unitários reativos (amarelo, vermelho e dois corantes azuis) para 0,25, 0,55, 2,05 e 20,05 ppm de  $\text{Fe}^{3+}$  no tingimento com 0,05% e 0,2% de corante. Neste caso os corantes mais afetados foram os azuis, sofrendo alterações a partir dos 0,25 ppm. Para 0,60 e 20,10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , para 0,05% e 3% dos mesmos corantes, o mais afetado foi o vermelho, verificando-se alterações no tingimento a partir dos 0,60 ppm. No caso dos nitratos, analisaram-se concentrações de 8,45, 10,4 e 12,4 ppm, para 0,05% e 0,2% dos mesmos corantes, sendo que o corante mais afetado foi o amarelo, com alterações a partir dos 8,45 ppm, tendo os restantes apresentado interferência a partir dos 12,4 ppm.

Nos ensaios com as tricromias com os corantes reativos, verificou-se que, com o ferro ocorrem alterações a partir dos 0,09 ppm e a maior alteração foi no corante amarelo. Com a alteração de cobre, o corante mais afetado foi o vermelho e a partir de 0,12 ppm verificam-se alterações no tingimento. Nos ensaios com nitratos, verificaram-se alterações a partir dos 8,45 ppm e os corantes mais afetados foram o amarelo e o vermelho. Para as tricromias com corantes dispersos, as alterações ocorreram predominantemente no corante amarelo e foi possível concluir, em todos os corantes, que o tingimento é afetado a partir de 20,10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  e de 16,4 ppm de  $\text{NO}_3^-$ . Para o ferro os resultados obtidos foram inconclusivos.

Nos ensaios com sequestrantes, foi possível verificar que, no caso do ferro, o corante mais afetado foi o azul (reativo) e que o Toxesperse 60 apresenta melhor desempenho para 2,05 ppm  $\text{Fe}^{3+}$ , o Toxesperse AP50 para 1,05 ppm  $\text{Fe}^{3+}$  e o Toxal 3115 para o tingimento com corantes dispersos. Verificou-se também que a quantidade de sequestrante utilizada está diretamente relacionada com o desempenho do mesmo no tingimento e na interferência da cor.

**Palavras-chave:** Tingimento, corantes reativos, corantes dispersos, metais e sequestrantes de iões.



## Abstract

The present dissertation aimed to evaluate the impact of water quality on dyeing behavior in reactive and disperse dyes. For this purpose, tests were performed with water changes regarding iron, copper and nitrate concentration.

Initially, the interference of these ions in dyeing with the reactive unitary dyes (yellow, red and two blue dyes) was analyzed for 0,25, 0,55, 2,05 and 20,05 ppm of  $\text{Fe}^{3+}$  in dyeing with 0,05% and 0,2% dye. In this case the most affected dyes were the blue dyes, suffering changes starting at 0,25 ppm. For 0,60 and 20,10 ppm of  $\text{Cu}^{2+}$ , for 0,05% and 3% the same dyes, the most affected dye was red and it was possible to observe changes starting at 0,60 ppm. For nitrates, concentrations of 8,45, 10,4 and 1,4 ppm were analyzed, for 0,05% and 0,2% the same dyes, and the most affected dye was yellow, with changes starting at 8,45 ppm, with the others showing interference starting at 12,4 ppm.

In the trichrome tests with the reactive dyes, it was found that with iron changes start to occur at 0,09 ppm and the greatest change was in the yellow dye. With the copper alteration, the most affected dye was red and it was possible to observe changes starting from 0,12 ppm. In the nitrate tests, changes started to occur at 8,45 ppm and the most influenced dyes were yellow and red.

For the trichromes with dispersed dyes, the changes took place predominantly in the yellow dye and it was possible to conclude, in all dyes, that the dyeing is affected from 20,10 ppm of  $\text{Cu}^{2+}$  and 16,4 ppm of  $\text{NO}_3^-$ . For iron, the results obtained were inconclusive.

In the tests with sequestrants, it was possible to verify, in case of iron, that the most affected dye was blue (reactive) and that Toxesperse 60 presents better performance for 2,05 ppm  $\text{Fe}^{3+}$ , Toxesperse AP50 for the 1,05 ppm  $\text{Fe}^{3+}$ , and Toxal 3115 for dyeing with disperse dyes. It was also found that the amount of sequestrant used is directly related to its performance in dyeing and color interference.

**Keywords:** Dyeing, reactive dyes, disperse dyes, metals, ion sequestrants.



## Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Apresentação da empresa .....	1
1.3. Tema e objetivos do estágio .....	1
1.4. Estrutura da dissertação.....	2
2. Estado da arte .....	3
2.1. Fibras têxteis .....	3
2.1.1. Fibras naturais.....	4
2.1.2. Fibras fabricadas artificiais.....	5
2.1.3. Fibras fabricadas sintéticas.....	6
2.2. Corantes e a formação da cor.....	7
2.2.1. Corantes reativos.....	12
2.2.2. Corantes dispersos.....	19
2.3. Métodos para avaliação da cor.....	20
2.4. Processos de pré-tratamento da fibra têxtil.....	22
2.4.1. Gasagem .....	23
2.4.2. Desencolagem .....	24
2.4.3. Mercerização .....	24
2.4.4. <i>Eco preparation</i> e <i>Eco bleaching</i> .....	25
2.5. Processo de tingimento da fibra têxtil.....	25
2.5.1. Parâmetros do tingimento.....	26
2.5.2. Processo físico e químico do tingimento .....	27
2.5.3. Tipos de processos de tingimento.....	29
2.5.4. Tingimento com corantes reativos.....	30
2.5.5. Tingimento com corantes dispersos .....	32
2.5.6. Agentes auxiliares .....	33
3. Considerações dos iões metálicos no tingimento têxtil.....	37
3.1. Formação de complexos metálicos.....	37
3.2. Interferência dos metais nos vários corantes.....	45
3.3. A água de consumo na indústria têxtil.....	46
4. Materiais e métodos.....	49

4.1.Materiais.....	49
4.2.Métodos de análise .....	52
4.3.Análise do banho de tingimento .....	54
5.Resultados e discussão .....	55
5.1.Influência dos metais, ferro e cobre, e nitratos nos corantes unitários reativos .....	55
5.2.Influência dos metais, ferro e cobre, e nitratos nas tricromias de corantes reativos .....	59
5.3.Influência dos metais, ferro e cobre, e nitratos nas tricromias de corantes dispersos ....	64
5.4.Influência dos sequestrantes na inibição da interferência do metal ferro nas tricromias de corantes reativos e dispersos .....	68
5.4.1.Influência dos sequestrantes nos corantes reativos.....	68
5.4.2.Influência dos sequestrantes nos corantes dispersos .....	75
5.4.3.Influência da concentração de sequestrante nas tricromias com corantes dispersos .....	78
5.4.4.Influência dos sequestrantes para corantes dispersos com diferentes tamanhos da molécula .....	80
5.5.Considerações finais para a discussão de resultados .....	81
6.Conclusões e propostas de trabalho futuro .....	83
Bibliografia.....	87
Anexos.....	91
Anexo A. Exemplos de estruturas de complexos corante/metal do tipo azo.....	91
Anexo B. Parâmetros e respetiva tolerância para a qualidade da água .....	92
Anexo C. Exemplo de cálculo para as soluções dos metais .....	93
Anexo D. Registo das leituras do espectrofotómetro.....	94

## Índice de figuras

<b>Figura 2.1</b> - Classificação das fibras têxteis. (Adaptada de Max, 2009) .....	4
<b>Figura 2.2</b> - Níveis de energia eletrónica molecular. (Adaptado de Allen, 1971).....	9
<b>Figura 2.3</b> - Grupos cromóforos: a) azo ou diazeno; b) carbonilo; c) arilmetano; Grupos cromóforos pendentes: d) nitrilo; e) nitroso. (J. Gomes, 2000a). .....	10
<b>Figura 2.4</b> - Auxocromos (J. Gomes, 2000a). .....	11
<b>Figura 2.5</b> - Influência do auxocromo: a) diazobenzeno; b) Corante C.I Solvente Yellow 2; c) Corante C.I Disperse Orange 2 (J. Gomes, 2000a). .....	11
<b>Figura 2.6</b> - Estruturas: a) Grupo cromóforo azo; b) Grupo cromóforo antraquinona - corante incolor; b) Grupo cromóforo antraquinona C.I Disperse Red 60; d) Grupo cromóforo arilmetano (J. Gomes, 2000a; Klaus Hunger et al., 2004).....	12
<b>Figura 2.7</b> – Estrutura química dos grupos reativos (Castro, 2019). .....	13
<b>Figura 2.8</b> - Mecanismo de substituição nucleofílica do corante com a fibra (Vidart, 2013). .....	15
<b>Figura 2.9</b> - Mecanismo de substituição nucleofílica do corante com a água (Vidart, 2013). .....	16
<b>Figura 2.10</b> - Mecanismo de adição nucleofílica do corante com a fibra (R. Gonçalves, 2017).....	16
<b>Figura 2.11</b> - Mecanismo de adição nucleofílica do corante com a água (Vidart, 2013). .....	16
<b>Figura 2.12</b> - Ligações covalentes, entre o grupo reativo do corante e resíduos nucleofílicos da fibra de algodão (Pinto, 2017). .....	17
<b>Figura 2.13</b> - Corante disperso solubilizado por hidrólise (Sousa, 2016). .....	19
<b>Figura 2.14</b> – Cores complementares do espectro do visível (J. Santos, 2019a).....	21
<b>Figura 2.15</b> - Significado geográfico das coordenadas: Lab e LCh (Lopes, 1913).....	22
<b>Figura 2.16</b> – Tolerância da cor (Hiller, 2019).....	22
<b>Figura 2.17</b> - Etapas do processo de tingimento (B. Ferreira, 2017).....	27
<b>Figura 2.18</b> - Representação das quatro fases da etapa cinética (B. Ferreira, 2017). .....	28
<b>Figura 2.19</b> - Esquema do processo de pad batch (TeksR, 2019). .....	30
<b>Figura 2.20</b> – Influência da razão de banho na percentagem de esgotamento. Adaptado de Cegarra, 1981. .....	31
<b>Figura 3.1</b> - Tipos de quelatos existentes; M – metal; L- Ligante monodentado; X-X- Ligante bidentado; X-X-X- Ligante tridentado; X-X-X-X- Ligante tetradentado e X-X-X-X-X- Ligante pentadentado (K Hunger, 2002).....	38
<b>Figura 3.2</b> - a) Reação entre os íons metálicos e o corante (Technical Information.Pdf, n.d.); Estrutura representativa de um: b) complexo com um corante do tipo azo com relação 1:2 (Met=metal) (Edwards & Freeman, 2005) e c) complexo com um corante do tipo antraquinona com relação 1:2 (M=metal) (Räisänen et al., 2001). .....	38
<b>Figura 3.3</b> - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante C.I. Reactive Yellow 145; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro. ....	40
<b>Figura 3.4</b> - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante C.I. Reactive Red 195; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro. ....	40
<b>Figura 3.5</b> - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante C.I. Reactive Blue 221; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro. ....	41
<b>Figura 3.6</b> - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante C.I. Disperse Brown 19; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro. ....	42
<b>Figura 3.7</b> - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante C.I. Disperse Red 311; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro. ....	42

<b>Figura 3.8</b> - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante C.I. Disperse Blue 284; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro. ....	43
<b>Figura 3.9</b> - Reação de um sequestrante com um corante reativo (Technical Information.Pdf, n.d.). ....	43
<b>Figura 4.1</b> - Processo de tingimento de fibras 100% CO com corantes reativos e da fibra PES com corantes dispersos. ....	52
<b>Figura 4.2</b> -Esquema do processo de tingimento com corantes reativos. ....	53
<b>Figura 4.3</b> - Esquema do processo de tingimento com corantes dispersos. ....	53
<b>Figura 5.1</b> - $\Delta E$ entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de ferro e de corante. ....	55
<b>Figura 5.2</b> - $\Delta E$ entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de cobre e de corante. ....	57
<b>Figura 5.3</b> - $\Delta E$ entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de nitratos e de corante. ....	58
<b>Figura 5.4</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de ferro nas tricromias com corantes reativos. ....	59
<b>Figura 5.5</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de cobre nas tricromias com corantes reativos. ....	61
<b>Figura 5.6</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de nitratos nas tricromias com corantes reativos. ....	63
<b>Figura 5.7</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de ferro nas tricromias com corantes dispersos. ....	64
<b>Figura 5.8</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de cobre nas tricromias com corantes dispersos. ....	66
<b>Figura 5.9</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de nitratos nas tricromias com corantes dispersos. ....	67
<b>Figura 5.10</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Bege LX. ....	69
<b>Figura 5.11</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Bege C-BRF. ....	70
<b>Figura 5.12</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Cinza LX. ....	72
<b>Figura 5.13</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Cinza C-BRF. ....	73
<b>Figura 5.14</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Bege. ....	76
<b>Figura 5.15</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Marinho. ....	77
<b>Figura 5.16</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras com diferentes quantidades de Toxesperse 60 para as tricromias Bege e Marinho dos corantes dispersos. ....	79
<b>Figura 5.17</b> - Registo do $\Delta E$ entre o padrão e as amostras com diferentes sequestrantes para a tricromia Bege dos corantes dispersos com molécula pequena. ....	80

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1-</b> Grupos reativos, reatividade que apresentam e temperatura de tingimento a que são utilizados (Castro, 2019).....	14
<b>Tabela 2.2</b> - Comprimento de onda de absorção da luz e cor observada nos corantes (Marcano, 2018)...	20
<b>Tabela 2.3</b> – Tensioativos utilizados na indústria têxtil. Adaptado de Valencia, 2005. ....	35
<b>Tabela 3.1-</b> Poder dos vários sequestrantes de acordo com a constante de estabilidade $\beta$ (Valencia, 2005). .....	44
<b>Tabela 3.2</b> – Formação de quelatos (Schwarz, 2013).....	44
<b>Tabela 3.3</b> – Interferência do ferro e do cobre nos corantes reativos em estudo.....	45
<b>Tabela 3.4</b> - Estabilidade dos corantes dispersos relativamente ao ferro e ao cobre. ....	45
<b>Tabela 3.5</b> - Tolerância de cada um dos parâmetros presentes na água para ser usada nos processos da indústria têxtil (Twardokus, 2004). ....	46
<b>Tabela 4.1</b> - Parâmetros de análise da água e respetivos valores limite para não interferirem com o rendimento colorístico para várias combinações de iões.....	49
<b>Tabela 4.2</b> - Corantes reativos. ....	50
<b>Tabela 4.3</b> - Corantes dispersos.....	50
<b>Tabela 4.4</b> – Formulações das tricromias com corantes reativos.....	51
<b>Tabela 4.5</b> - Formulações das tricromias com corantes dispersos. ....	51
<b>Tabela 4.6</b> - Registo dos parâmetros analisados pelo Centro de Estudos de Águas.....	54
<b>Tabela 4.7</b> - Concentrações usadas para os vários contaminantes da água. ....	54
<b>Tabela 5.1</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes reativos para as alterações de ferro. ....	60
<b>Tabela 5.2</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes reativos para as diferentes concentrações de cobre usadas. ....	62
<b>Tabela 5.3</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes reativos para as alterações de nitratos. ....	63
<b>Tabela 5.4</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes dispersos para as alterações de ferro. ....	65
<b>Tabela 5.5</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes dispersos para as alterações de cobre. ....	66
<b>Tabela 5.6</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes dispersos para as alterações de nitratos. ....	68
<b>Tabela 5.7</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege LX com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm $Fe^{3+}$ . ....	69
<b>Tabela 5.8</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege LX com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm $Fe^{3+}$ . ....	69
<b>Tabela 5.9</b> – Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege C-BRF com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm $Fe^{3+}$ . ....	71
<b>Tabela 5.10</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege C-BRF com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm $Fe^{3+}$ . ....	71
<b>Tabela 5.11</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Cinza LX com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm $Fe^{3+}$ . ....	72
<b>Tabela 5.12</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Cinza LX com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm $Fe^{3+}$ . ....	73

<b>Tabela 5.13</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Cinza C-BRF com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm Fe <sup>3+</sup> . .....	74
<b>Tabela 5.14</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Cinza C-BRF com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm Fe <sup>3+</sup> . .....	74
<b>Tabela 5.15</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm Fe <sup>3+</sup> . .....	76
<b>Tabela 5.16</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm Fe <sup>3+</sup> . .....	76
<b>Tabela 5.17</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Marinho com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm Fe <sup>3+</sup> . .....	77
<b>Tabela 5.18</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Marinho com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm Fe <sup>3+</sup> . .....	78
<b>Tabela 5.19</b> – Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege com as várias quantidades de Toxesperse 60 para as alterações de 2,05 ppm Fe <sup>3+</sup> . .....	79
<b>Tabela 5.20</b> - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege com as várias quantidades de Toxesperse 60 para as alterações de 2,05 ppm Fe <sup>3+</sup> . .....	80
<b>Tabela 5.21</b> - Dados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de bege com molécula pequena com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm Fe <sup>3+</sup> . .....	81

## 1. Introdução

O presente estágio foi realizado no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio do 2º ano do plano de estudo do Mestrado de Engenharia Química ramo opcional Energia e Biorrefinaria pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto, com o objetivo de conceder aos alunos a possibilidade de contactar e participar de forma ativa no mercado de trabalho.

### 1.1. Enquadramento

O presente estágio foi realizado no laboratório na empresa AQUITEX, teve uma duração de seis meses, sendo realizado de 9 de março a 12 de julho de 2021, cumprindo o horário dos restantes trabalhadores/colaboradores da empresa, ou seja, das 8h30 às 17h30, cinco dias por semana.

### 1.2. Apresentação da empresa

A AQUITEX iniciou a sua atividade em 1963, conta já com mais de 50 anos de experiência na comercialização e fabrico de produtos químicos para a indústria têxtil e cerâmica. As instalações da mesma situam-se em Pedrouços, Maia. Possui um laboratório têxtil e um laboratório de cerâmica, apresenta uma vasta gama de produtos relacionados com o têxtil, cerâmica, detergentes e cosmética.

A AQUITEX é certificada segundo diversas normas e foca-se na melhoria contínua sendo por isto que se compromete a manter um sistema de gestão contínua, apostar na formação e melhorias das competências dos colaboradores, minimizar o impacto ambiental, procurando novos produtos e técnicas que sejam mais amigas do ambiente. Com base nestes princípios, tem sempre em linha de conta a satisfação de todas as partes interessadas, a AQUITEX garante a qualidade do produto final.

### 1.3. Tema e objetivos do estágio

O tema do presente estágio foi a avaliação do impacto da qualidade da água no comportamento tintorial dos corantes reativos e dispersos no laboratório da empresa e teve como objetivos:

- Acompanhar o dia-a-dia e o funcionamento da empresa;
- Executar diferentes exemplos de tingimentos reativos e dispersos;

- Produzir amostras de água, com características variáveis em termos de metais (ferro e cobre) e nitratos;
- Realizar tingimentos com corantes reativos e dispersos usando as diferentes amostras de água e comparar com resultados de tingimento em condições *standard*;
- Sistematizar e interpretar resultados.

#### 1.4. Estrutura da dissertação

Este relatório está dividido em seis capítulos. No primeiro capítulo está descrito o enquadramento do estágio, a apresentação da empresa e os objetivos da presente dissertação de mestrado.

No segundo capítulo são abordados vários fundamentos teóricos, com o intuito de dar a conhecer os tipos de fibras, os produtos e os processos utilizados na indústria têxtil.

No terceiro capítulo apresentam-se as considerações dos iões metálicos no tingimento do têxtil, e também a interferência dos metais utilizados nos corantes e informações sobre a água de consumo na indústria têxtil.

No quarto capítulo apresenta-se a metodologia utilizado no trabalho desenvolvido.

No quinto capítulo, é feita a análise dos resultados obtidos para as diferentes alterações na água.

No sexto e último capítulo apresentam-se as conclusões relativas ao trabalho desenvolvido ao longo do estágio curricular e propostas de trabalho futuro.

## 2. Estado da arte

### 2.1. Fibras têxteis

As fibras têxteis variam de acordo com a sua origem, podendo ser naturais ou fabricadas, sendo que correspondem à matéria fibrosa a partir das quais são fabricados os tecidos utilizados na indústria têxtil. O elemento predominante nas fibras é o carbono que se liga a outros elementos, tais como, oxigénio, hidrogénio, azoto, entre outros. As fibras são constituídas maioritariamente por zonas cristalinas, mas também apresentam zonas amorfas, o que acaba por facilitar a adsorção do corante ou da água (R. Gonçalves, 2017).

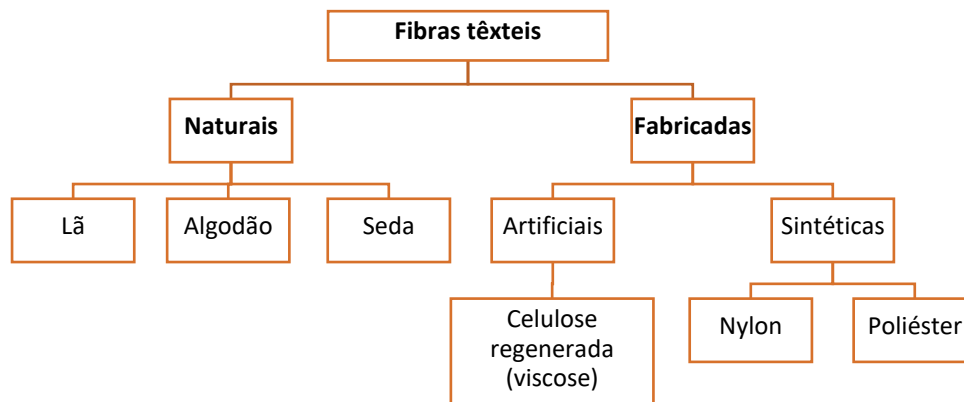
As fibras têxteis têm aplicações diferentes devido às suas propriedades distintas, nomeadamente dimensão das cadeias moleculares, cristalinidade, cor, massa específica, ponto de fusão, elasticidade, entre outras. Assim sendo, é importante conhecer as propriedades das fibras têxteis e os seus aspetos técnicos de modo a selecionar a fibra, o corante e o processo mais adequado à finalidade pretendida (Piccoli, 2008).

Estas fibras são caracterizadas por apresentarem um comprimento de pelo menos 100 vezes o seu diâmetro e uma forma que permite que as mesmas sejam fiadas ou transformadas numa peça têxtil por vários métodos, definindo assim o seu tipo de malha ou tecido. As fibras diferem entre si devido à estrutura química, cor, comprimento e largura (Max, 2009).

Relativamente ao seu comprimento as fibras podem ser classificadas como filamentos ou fibras descontínuas. Os filamentos são um tipo de fibras com comprimento indefinido ou extremamente comprido, como são exemplo as fibras sintéticas que podem ser feitas com qualquer comprimento, sendo que a seda é o único filamento natural. As fibras descontínuas são fibras naturais ou filamentos cortados, com cerca de 4 a 20 centímetros de comprimento (Max, 2009).

Tal como já foi referido as fibras têxteis podem ser naturais ou fabricadas. As fibras naturais são todas as fibras que existem na natureza, como por exemplo o algodão, a lã e a seda. As fibras fabricadas são produzidas através do processamento de polímeros orgânicos naturais ou sintéticos, numa substância que permite a formação de fibras, e podem ser classificadas como artificiais, que tem como origem a celulose, ou sintéticas. As fibras celulósicas são produzidas através de polímeros celulósicos (fibrosos) regenerados ou derivados, como por

exemplo o algodão e a madeira. As fibras sintéticas são fabricadas por produtos químicos submetidos a reações, como por exemplo o nylon e o poliéster (Max, 2009). Na Figura 2.1, encontra-se um esquema com alguns dos tipos de fibras têxteis existentes.



**Figura 2.1** - Classificação das fibras têxteis. (Adaptada de Max, 2009)

### 2.1.1. Fibras naturais

Das fibras naturais a mais utilizada é o algodão e será sobre o mesmo que recairá uma maior atenção neste trabalho. A principal vantagem das fibras naturais é o facto de se apresentarem em abundância na natureza e muitas vezes apresentarem propriedades únicas e superiores às que são criadas pelo Homem nas fibras sintéticas. As fibras naturais são também muito utilizadas pelo facto de adsorverem facilmente a humidade e a transpiração, proporcionando conforto corporal, e por não produzirem qualquer tipo de efeito dermatológico nocivo na pele humana. Ao nível da indústria têxtil as fibras naturais são de fácil manuseamento (Murthy, 2016).

Quanto às suas desvantagens, quando comparadas com as fibras sintéticas, as naturais apresentam uma baixa tenacidade e possuem um baixo grau de resiliência. Outra desvantagem deste tipo de fibras é o facto de não ser possível controlar a sua qualidade e quantidade, porque como se tratam de fibras naturais estão dependentes do meio que as rodeia e das condições atmosféricas de cada ano. Estas variações refletem-se sobretudo no preço das mesmas (Murthy, 2016).

O algodão representa uma grande parte das fibras têxteis do mundo. As qualidades do algodão variam principalmente na cor e no comprimento, que estão relacionados com o local onde o mesmo é cultivado. Esta fibra pode apresentar cores diferentes como branco, bege,

verde e castanho. Quanto ao seu tamanho pode ir dos 25 mm até aos 64 mm, aproximadamente (Murthy, 2016).

O algodão é constituído principalmente por celulose, ceras naturais e proteínas. A celulose acaba por ser considerada o constituinte mais importante nas fibras de algodão, uma vez que influencia as propriedades físicas e químicas do produto final, promovendo a adsorção da água e do corante, fornecendo-lhe assim uma elevada capacidade de adsorção (R. Gonçalves, 2017). A celulose é uma cadeia linear longa, apresentando como unidade base a glucose que é constituída por elementos químicos de carbono, oxigénio e hidrogénio. O comprimento desta cadeia linear influencia a resistência da fibra. A reatividade química deste tipo de fibras, está relacionado com os três grupos hidroxilo (-OH) presentes na sua constituição, estes grupos reagem facilmente com a água e com os corantes. Existem alguns produtos químicos que afetam a cadeia molecular da celulose, como por exemplo, os branqueadores que provocam a decomposição da mesma, através do ataque nos átomos de oxigénio, levando à sua rutura (Valencia, 2005).

O algodão pode ser definido como uma fibra hidrofílica devido ao elevado número de grupos hidroxilo que apresenta. Isto faz com que haja uma adsorção nas zonas amorfas, pela possibilidade de ligações de hidrogénio entre o grupo hidroxilo (-OH) presente na água e na celulose, permitindo a acessibilidade dos corantes (R. Gonçalves, 2017; Piccoli, 2008).

### 2.1.2. Fibras fabricadas artificiais

As fibras fabricadas artificiais são obtidas pelo processo de fabrico de moléculas ou macromoléculas que existem na natureza e através de uma transformação química. Exemplo deste tipo de fibras são as celulosas regeneradas, designadas por viscose (Vidart, 2013). A viscose é produzida através da celulose extraída da polpa de xantano da madeira (Murthy, 2016; Sousa, 2016). É um polímero linear de celulose, a sua estrutura molecular é semelhante à do algodão, exceto que esta (estrutura da celulose) não apresenta uma configuração em espiral, sendo também mais curta. A principal desvantagem deste tipo de fibras é o facto de apresentarem uma resistência à humidade baixa, e uma baixa capacidade de recuperação perante pequenas deformações, sendo este o motivo por possuírem pouca estabilidade dimensional. As suas propriedades químicas são semelhantes às do algodão, principalmente

na afinidade com o corante. Comparativamente com o algodão, não é tão resistente ao ataque de oxidantes fortes (Murthy, 2016).

### 2.1.3. Fibras fabricadas sintéticas

A produção de fibras fabricadas sintéticas foi criada pelo Homem para imitar as fibras naturais, mas com menos custos e de forma a que fosse possível controlar a sua qualidade e quantidade.

Uma das principais vantagens das fibras sintéticas é o facto de ser possível produzi-las conferindo-lhes as propriedades necessárias para a sua utilização e também por não ser necessário efetuar uma limpeza tão abrasiva depois de prontas como acontece nas fibras naturais. Com o avanço do conhecimento na química dos polímeros, foram descobertas fibras elásticas de polímeros que apresentam maior tingibilidade e resistência à flexão (Murthy, 2016).

Muita das fibras sintéticas tem potencial de criar alergias cutâneas, devido à ação dermatológica, restringindo de certa forma a sua utilização e representando uma desvantagem. Outro inconveniente é que este tipo de fibras, normalmente hidrofóbicas, não adsorvem a transpiração e causam um certo desconforto na pele de quem as está a usar. Na indústria têxtil, a principal desvantagem destas fibras quando comparadas com as fibras naturais é a dificuldade em manter as costuras. Esta desvantagem acaba por ser compensada pela durabilidade e pela resistência às lavagens e desgaste (Murthy, 2016).

Para serem obtidas melhorias no desempenho e a nível económico e/ou variações na estética e custo, muitas vezes as fibras sintéticas são misturadas com fibras naturais (Murthy, 2016).

A fibra fabricada sintética mais utilizada na indústria têxtil é o poliéster, um polímero de condensação que resulta de uma reação entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol, na presença de catalisadores que facilitam a reação, numa atmosfera de azoto e à pressão atmosférica (R. Gonçalves, 2017; Murthy, 2016). A fibra poliéster é caracterizada por apresentar uma boa resistência à radiação ultravioleta e a componentes ácidos, ser insolúvel à maior parte dos solventes orgânicos e por apresentar uma boa adsorção da humidade. A mesma apresenta uma boa estabilidade dimensional devido à sua estrutura cristalina e compacta, o que é uma vantagem quando submetido a altas temperaturas. Comparativamente e ao contrário do

algodão, estas fibras apresentam uma resistência seletiva a ácidos, bases, agentes redutores e ainda alguns solventes orgânicos e também resistência ao desgaste e à tração. Estas fibras podem ser usadas separadamente ou em misturas com o algodão (R. Gonçalves, 2017).

Para que o corante penetre na fibra a mesma tem de estar no estado pseudo-plástico, ou seja a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea. A esta temperatura, a velocidade de tingimento aumenta e por isso é necessário que o processo seja controlado, de forma a garantir que o tingimento seja uniforme (Cegarra, 1981). Os tecidos de poliéster apresentam uma termofixação na gama de 150 a 230 °C, o que lhes permite estabilizar a sua forma e dimensões, evitando assim problemas na confeção e uso do tecido/malha (R. Gonçalves, 2017).

A desvantagem do poliéster é que como se trata de uma fibra hidrofóbica e apresenta uma estrutura cristalina, não permite o acesso do corante à fibra. Não pode assim ser tratada com corantes solúveis, uma vez que dariam origem a uma reação adversa entre a fibra e o corante, não permitindo o tingimento da mesma (Piccoli, 2008).

## 2.2. Corantes e a formação da cor

Em 1856 foi descoberto o primeiro corante sintético e em 1857 foi fundada a indústria destes corantes por W. H. Perkin, em Greenford Green. A tendência para o uso de corantes sintéticos aumentou e hoje em dia são poucas as utilizações de corantes naturais. Os corantes sintéticos são produzidos principalmente a partir de hidrocarbonetos, benzeno, tolueno, naftaleno e antraceno (S. Santos, 2009).

Os corantes podem ser orgânicos ou inorgânicos e são responsáveis por conferir cor a um determinado material (R. Gonçalves, 2017), são classificados de acordo com a sua estrutura ou conforme o método como são aplicados ao substrato. Os mesmos são produzidos para apresentarem características, tais como, alta estabilidade, resistência à luz, a agente químicos e biológicos. Embora sejam projetados para apresentarem as características referidas anteriormente, são moléculas grandes e complexas e nem sempre são conhecidas as suas propriedades e estruturas (S. Santos, 2009).

Os corantes devem apresentar cinco características que são fundamentais: cor intensa, solubilidade em solução aquosa, substantividade, reatividade e solidez (R. Gonçalves, 2017).

Os mesmos dividem-se em dois grandes grupos, os insolúveis (corantes de cuba, sulfurosos e dispersos) e os solúveis em água (corantes ácidos, metalizados, reativos e catiónicos) (S. Santos, 2009).

Um dos parâmetros que mais se tem em conta no uso dos corantes para tingimento é o seu grau de fixação, que em regra não é total. Este fator depende principalmente da combinação corante/fibra, mas também das condições do tingimento, como por exemplo, método de aplicação e razão do banho (S. Santos, 2009).

Desde o aparecimento dos corantes sintéticos que foram realizados vários estudos e apresentadas várias teorias para a formação da cor dos mesmos. Inicialmente sugeriu-se que a cor estava relacionada com a estrutura dos corantes, posteriormente foi relacionada com as insaturações presentes nas moléculas dos corantes. Mais tarde, foi associada à presença de certos grupos, designados cromóforos. Constatou-se também que a cor era aprofundada pela adição de substituintes, denominados auxocromos e que este efeito era, praticamente, proporcional ao aumento do peso molecular. Outra grande descoberta, foi o facto de os corantes serem representados por anéis benzénicos, sugerindo-se que este tipo de estruturas conferia cor aos corantes, embora não tenha sido explicado o porquê. Verificou-se que nos corantes do tipo azo, a cor se tornava mais intensa com o aumento da cadeia de ligações duplas alternadas com ligações simples. Foi também apresentada a hipótese de que a absorção da luz que caracteriza os corantes se deve à associação do grupo cromóforo e da ressonância da molécula, e que é necessário um auxocromo para permitir a ressonância. O mesmo também pode servir para provocar uma mudança na banda de absorção do ultravioleta para a zona visível do espectro, atribuindo cor a uma substância incolor. A molécula do corante, torna-se excitada pela absorção da luz com o aumento da energia eletrónica e a diferença dos níveis de energia determina o comprimento de onda absorvido e a cor que se observa é a complementar desta (Allen, 1971).

Uma molécula é constituída por vários níveis de energia que podem absorver ou perder energia na diferença entre os vários níveis. A cada átomo estão associadas orbitais e a energia do eletrão determina qual é que pode ocupar, de acordo com o princípio de exclusão Pauli permite que cada uma seja ocupada no máximo por dois eletrões (Allen, 1971), estas orbitais são apresentadas na Figura 2.2.



**Figura 2.2** - Níveis de energia eletrónica molecular. (Adaptado de Allen, 1971)

Existem três tipos de orbitais, as ligantes (ligações simples e duplas), as não ligantes, que se obtêm no estado fundamental ( $E_0$ ), e as orbitais antiligantes, que estão associadas ao estado excitado ( $E_1$ ) da molécula. No  $E_0$ , as orbitais ligantes e as não ligantes estão totalmente ocupadas e as orbitais antiligantes estão vazias. Um salto energético de um comprimento de onda na zona visível faz com uma ligação  $\sigma$ ,  $\pi$  ou  $n$  seja promovida a uma orbital antiligante vazia, promovendo assim ao estado excitado (Allen, 1971). Isto é possível, uma vez que todos os compostos orgânicos são capazes de absorver radiação eletromagnética, porque apresentam eletrões de valência que podem ser excitados para níveis de energia superiores (Skoog & Holler, 1998).

No caso dos corantes, a situação é complexa uma vez que apresentam tantos níveis  $\pi$  como átomos conjugados (Allen, 1971). A energia de excitação de uma transição  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  é muito elevada, e por isso não é apresentada na zona do visível, mas sim no ultravioleta (J. Gomes, 2000b; Skoog & Holler, 1998). O espectro de moléculas orgânicas que contém grupos cromóforos, são complexos devido à sobreposição de transições vibracionais e transições eletrónicas, resultando numa banda larga (Skoog & Holler, 1998).

As transições  $n \rightarrow \sigma^*$  são efetuados por compostos saturados que contém átomos com pares de eletrões não compartilhados e podem ser produzidas por radiação na região entre 150 a 250 nm. As transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  necessitam de energia na zona dos 200 a 700 nm, representando por isso a maioria dos compostos orgânicos, nomeadamente os corantes que apresentam o grupo cromóforo que lhes confere a orbital  $\pi$ , devido ao grupo funcional insaturado que apresentam (Skoog & Holler, 1998).

No método dos eletrões livres, que consiste numa abordagem mais simples e que se foca no sistema  $\pi$  conjugado (considerado como o principal responsável pela cor dos corantes),

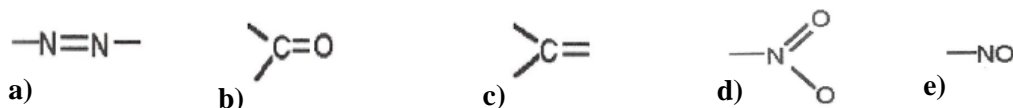
assume que os eletrões se movimentam livremente no sistema conjugado, podendo determinar-se o comprimento de onda ( $\lambda$ ) máximo pela Equação 2.1 (Allen, 1971).

$$\lambda = \frac{8 \times m \times c \times L^2}{h(n+1)} \quad (\text{Equação 2.1})$$

Sendo que: m – massa do eletrão; c – velocidade da luz no vazio; L – comprimento da cadeia conjugada; h – constante de Planck; n – número de eletrões  $\pi$ .

A formação de complexos, corante/metálico e sequestrante/metálico (casos em estudo), pode levar à alteração dos níveis de energia e das orbitais dos cátions metálicos, e o mesmo pode passar a exibir cor ou ter uma cor diferente. O desdobramento das orbitais do nível do cátion metálico pode ser descrito pela teoria do campo de cristal. Esta teoria consiste num modelo para a ligação entre metais de transição e ligantes, descrevendo o efeito de atração entre a carga positiva do metal e a carga negativa dos eletrões não ligados dos ligantes, bem como a ligação metal/ligante. Esta teoria é responsável por algumas propriedades magnéticas e cores dos complexos de metais de transição (Keppler, 2018). As ligações estabelecidas entre os grupos cromóforos e os metais, pode ser outra justificação para a alteração da cor, uma vez que as mesmas podem alterar a energia das orbitais dos grupos cromóforos e assim perturbar a cor.

Os corantes na sua maioria são constituídos por anéis aromáticos ligados entre si pelo grupo cromóforo (J. Gomes, 2000a). Na Figura 2.3 (a), (b) e (c)), apresentam-se os três principais tipos de grupos cromóforos. Podem também ser considerados como grupos cromóforos, grupos existentes nos anéis aromáticos que, devido ao seu efeito mesomérico, aumentam a deslocalização dos eletrões, intensificando a cor obtida. Estes grupos designam-se por cromóforos pendentes, por se encontram no extremo da molécula do corante Azo e os mais usuais são o nitrilo e o nitroso, presentes na Figura 2.3 (c) e d)) (J. Gomes, 2000a).



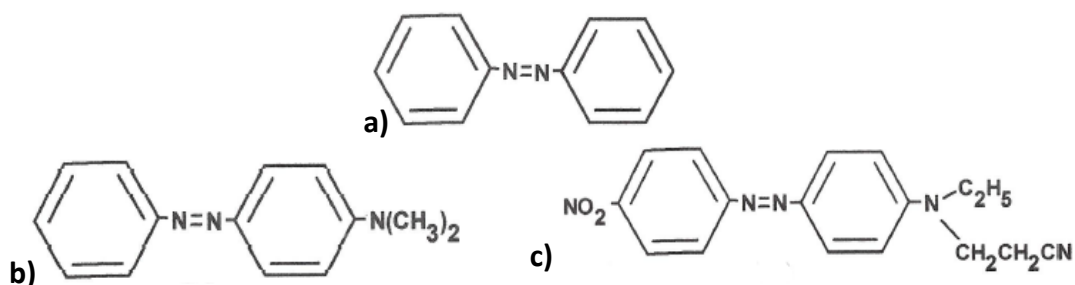
**Figura 2.3** - Grupos cromóforos: a) azo ou diazeno; b) carbonilo; c) arilmetano; Grupos cromóforos pendentes: d) nitrilo; e) nitroso. (J. Gomes, 2000a).

Para além do grupo cromóforo, os corantes podem ainda apresentar auxocromos, que são auxiliares da cor e complementam a ação dos cromóforos por serem doadores de elétrons presentes no extremo oposto da molécula. Para além disto, aumentam também a afinidade do corante com a fibra (J. Gomes, 2000a). Na Figura 2.4, apresentam-se os auxocromos existentes.

- NH <sub>2</sub>	- NHR	- NR <sub>2</sub>	- OH	- OCH <sub>3</sub>	- SO <sub>3</sub> H	- COOH
Amino	Alquilamino	Dialquilamino	Hidroxiilo	Metoxilo	Sulfónico	Carboxilo

**Figura 2.4** - Auxocromos (J. Gomes, 2000a).

O conjunto grupo cromóforo mais o auxocromo, designa-se por cromogénio. De acordo com a Figura 2.5 pode verificar-se que com a adição de diferentes auxocromos, se podem obter cores diferentes a partir do mesmo tipo de corante (J. Gomes, 2000a).



**Figura 2.5** - Influência do auxocromo: a) diazobenzeno; b) Corante C.I Solvente Yellow 2; c) Corante C.I Disperse Orange 2 (J. Gomes, 2000a).

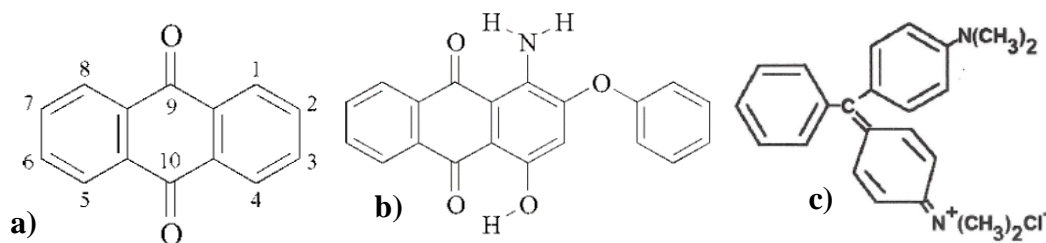
Os dois tipos de corantes enunciados na Figura 2.5 b) e c), partem do corante diazobenzeno que não emite cor na zona do visível, Figura 2.5 a), a única diferença é que no corante da Figura 2.5 b), foi adicionado um auxocromo dialquilamino, conferindo-lhe uma cor amarela, num comprimento de onda de cerca de 460 nm, enquanto que o corante da Figura 2.5 c), foi adicionado um auxocromo dialquilamino e um grupo cromóforo pendente nitrilo, conferindo uma cor laranja ao corante, aumentando o comprimento de onda do mesmo para cerca de 630 nm.

Aborda-se de seguida cada um dos três tipos de corantes (Figura 2.3 (a), b) e c)) mais utilizados nos corantes sintéticos.

- **Corantes azo** - São os mais utilizados na indústria têxtil. Na mesma molécula pode existir mais do que um grupo azo, sendo depois denominado, monoazo, diazo, triazo

ou poliazos. Este tipo de corante, permite obter uma grande variedade de tonalidades, nomeadamente, amarelo, laranja, vermelho, marinho, violeta e preto, sendo que os monoazos são os que apresentam cores mais vivas. Na Figura 2.5 a) está presente um exemplo de corante azo (J. Gomes, 2000a).

- **Corantes antraquinona** - Estes corantes são constituídos por grupos carbonilo associados a um sistema conjugado de dois anéis de benzeno, como se pode observar na Figura 2.6 a) (Klaus Hunger et al., 2004). Estes corantes abrangem muitas tonalidades, sendo as mais relevantes os azuis, que servem para complementar os amarelos e vermelhos, para desenvolver as tricromias (J. Gomes, 2000a). Os auxocromos devem ser colocados nas posições  $\alpha$ , posição 1, 4, 5 e 8 do anel aromático, como se pode verificar na Figura 2.6 a) (J. Gomes, 2000a; Klaus Hunger et al., 2004). O corante apresentado na Figura 2.6 a), é incolor, mas a adição de três auxocromo faz com que o corante passe a apresentar uma cor vermelha, Figura 2.7 b).
- **Corantes arilmetano** – A estrutura química, deste tipo de corantes, consiste num grupo cromóforo ligado a três anéis aromáticos, conforme se pode observar na Figura 2.6 c). Estes corantes apresentam cores vivas e intensas, as suas cores principais são o vermelho, o violeta, o azul e o verde e são muito utilizados em corantes catiónicos, ácidos e diretos (J. Gomes, 2000a).



**Figura 2.6** - Estruturas: a) Grupo cromóforo azo; b) Grupo cromóforo antraquinona - corante incolor; c) Grupo cromóforo antraquinona *C.I Disperse Red 60*; d) Grupo cromóforo arilmetano (J. Gomes, 2000a; Klaus Hunger et al., 2004).

### 2.2.1. Corantes reativos

Os corantes reativos foram inventados por Rattee e Stephen em 1995 (M. Gonçalves, 2019). A principal diferença entre estes corantes e os restantes é que formam ligações covalentes com as fibras, o que leva à obtenção de elevada solidez aos tratamentos húmidos. Os corantes reativos apresentam um grupo reativo ligado ao grupo cromóforo. O grupo cromóforo

existente na sua estrutura, bem como um ou mais grupos reativos e grupos sulfónicos ( $\text{SO}_3^-$ ), são responsáveis pela sua solubilidade em água. A ligação do corante com a fibra deve apresentar uma estabilidade adequada, de modo a resistir às lavagens posteriores a que é submetido durante a sua vida útil (M. Gonçalves, 2019; R. Gonçalves, 2017).

A estrutura molecular dos corantes reativos é composta por quatro constituintes fundamentais, que são (M. Gonçalves, 2019; R. Gonçalves, 2017):

- **Grupo de ligação** - é responsável por fazer a ligação entre o grupo cromóforo e o grupo reativo.
- **Grupo cromóforo** - que tem como função a formação da cor e é o principal responsável da afinidade do corante com as fibras. Normalmente são estruturas azo ou antraquinona, como demonstrado anteriormente (Castro, 2019).
- **Grupos solubilizantes** - são grupos sulfónicos presentes no grupo cromóforo e apresentam como função o aumento da solubilidade do corante na água.
- **Grupo reativo** - caracteriza este grupo de corantes e confere-lhes a capacidade de reagir com a fibra, através da formação de ligações covalentes. Sendo também este grupo que confere a reatividade ao corante (Piccoli, 2008). O grupo reativo deve apresentar reatividade adequada com a celulose, e ao mesmo tempo uma baixa reatividade com a água, pelo facto de esta o poder desativar por hidrólise (M. Gonçalves, 2019; R. Gonçalves, 2017). Estes grupos podem ser de diferentes tipos e reatividades, encontrando-se presentes na Figura 2.7.

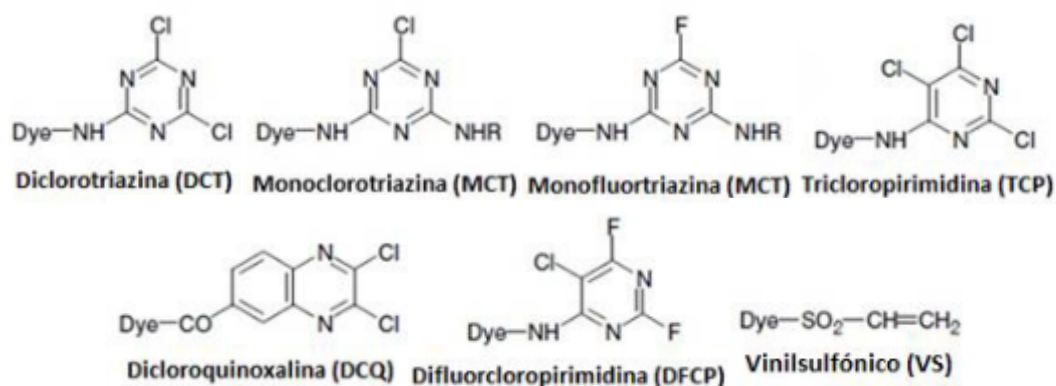


Figura 2.7 – Estrutura química dos grupos reativos (Castro, 2019).

Como referido anteriormente alguns grupos reativos são mais reativos que outros e vice versa, estas diferenças provocam alterações nas suas condições de aplicação, principalmente em relação à temperatura de tingimento, mas também podem influenciar as quantidades e o tipo de agentes alcalinos usados no processo de tingimento (Castro, 2019). Os grupos de corantes mais reativos, são designados corantes a frio e são utilizados em tingimento por esgotamento a temperaturas entre os 30 e os 80 °C. Os corantes menos reativos são conhecidos por corantes a quente e são utilizados no tingimento por esgotamento a temperaturas acima dos 80 °C (Piccoli, 2008).

O facto de existir esta distinção de corantes, mais ou menos reativos, não quer dizer que os mesmos sejam melhores ou piores. A escolha do corante depende de vários fatores, nomeadamente, do substrato a tratar, dos equipamentos e do processo utilizado. Assim sendo é importante que se conheça a reatividade dentro de uma gama de corantes reativos, para se definirem corretamente as condições de trabalho. É possível que dentro da mesma gama, para o mesmo grupo reativo, existam variações na reatividade dos corantes. Na Tabela 2.1, podem observar-se os tipos de grupos reativos, a sua reatividade e a gama de temperaturas a que são utilizados (Castro, 2019).

**Tabela 2.1-** Grupos reativos, reatividade que apresentam e temperatura de tingimento a que são utilizados (Castro, 2019).

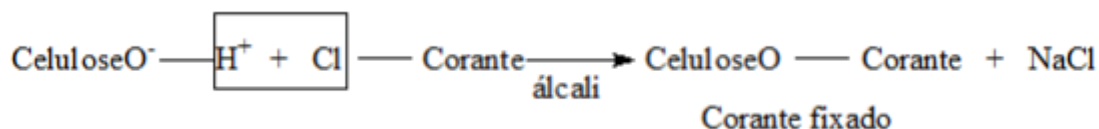
<b>Grupo reativo</b>	<b>Reatividade</b>	<b>Temperaturas de tingimento</b>
Tricloropirimidina	Baixa	80 - 95
Monoclorotriazina	Baixa	60 - 80
Dicloroquinoxalina	Baixa	50 - 70
Vinilsulfónico	Moderada	40 - 60
Monofluortriazina	Moderada	40 - 60
Difluorcloropirimidina	Moderada/ Alta	30 - 50
Diclorotriazina	Alta	25 - 40

Os corantes reativos são os mais utilizados a nível mundial. A principal desvantagem do seu uso é o baixo grau de fixação, que se estabelece entre 50 a 90% dependendo do tipo de corante e de processo utilizado. Esta desvantagem provém da capacidade que estes corantes apresentam de reagir com a água em meio alcalino, originando corantes hidrolisados, que já

não apresentam as características necessárias para formar ligações covalentes com as fibras (M. Gonçalves, 2019).

O baixo grau de fixação dos corantes reativos para com as fibras, é verificado principalmente em fibras celulósicas. Isto acontece porque os corantes reativos, entre todos, são os que apresentam graus de fixação mais baixos. Este tingimento ocorre em pH alcalino entre 8 a 11 e a temperaturas entre 20 a 100 °C, o que proporciona ligações covalentes entre a celulose e o grupo reativo presente no corante. Sucede-se também a hidrólise do corante, uma reação secundária que impede que o mesmo se ligue covalentemente à fibra, levando à perda do corante em grandes quantidades em cada tingimento (S. Santos, 2009).

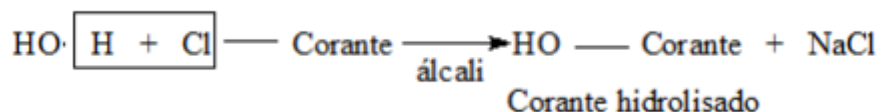
No processo de tingimento podem ocorrer, como já foi referido, dois tipos de reações, aquelas que são desejáveis, corante com a fibra e a indesejável, corante com a água, podendo ocorrer por substituição ou adição nucleofílica (Vidart, 2013). Ocorrem por substituição quando o grupo reativo apresenta um ou mais átomos de cloro ou de flúor, como por exemplo no uso de corantes monoclorotriazina, diclorotriazina, triclopirimidina, representado na Figura 2.8 (Vidart, 2013).



**Figura 2.8** - Mecanismo de substituição nucleofílica do corante com a fibra (Vidart, 2013).

Nesta substituição nucleofílica, quando o corante reage com a fibra, resulta um corante fixado. Neste mecanismo o H<sup>+</sup> presente na celulose sai e o oxigénio da mesma fica livre então liga-se ao cloro presente no corante, quebrando uma ligação dupla, presente entre o azoto e o cloro no próprio corante. Devido aos agentes alcalinos adicionados ao processo o cloro presente no corante liga-se ao sódio, formando cloreto de sódio (NaCl) e forma-se uma ligação dupla entre o azoto e o oxigénio da celulose. O O<sup>-</sup> presente na celulose liga-se ao corante, originando o corante fixado.

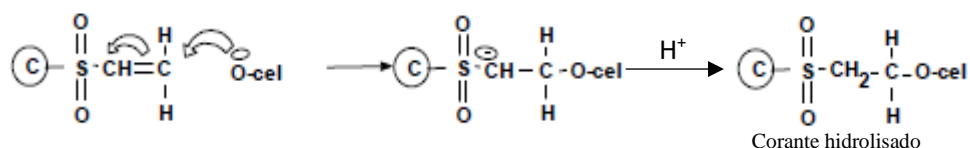
Pode ainda ocorrer uma substituição nucleofílica do corante com a água conforme se representa na Figura 2.9.



**Figura 2.9** - Mecanismo de substituição nucleofílica do corante com a água (Vidart, 2013).

Quando o corante reage com a água forma-se um corante hidrolisado, porque o mesmo não se ligou à fibra, resultando por isso efluentes com uma maior quantidade de corante. Há a perda de um hidrogénio da água e tal como acontece na reação entre o corante e a fibra, o cloro do corante reage com os agentes alcalinos, formando cloreto de sódio. Com a perda do hidrogénio e do cloro, tanto a água como o corante ficam com uma ligação livre, então o OH<sup>-</sup> da água liga-se ao corante originando o corante hidrolisado.

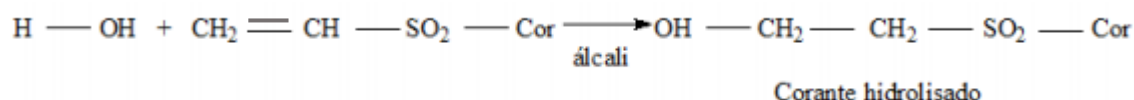
A reação de adição nucleofílica representada na Figura 2.10, ocorre quando se tem um corante de vinil sulfónico (Castro, 2019; R. Gonçalves, 2017).



**Figura 2.10** - Mecanismo de adição nucleofílica do corante com a fibra (R. Gonçalves, 2017).

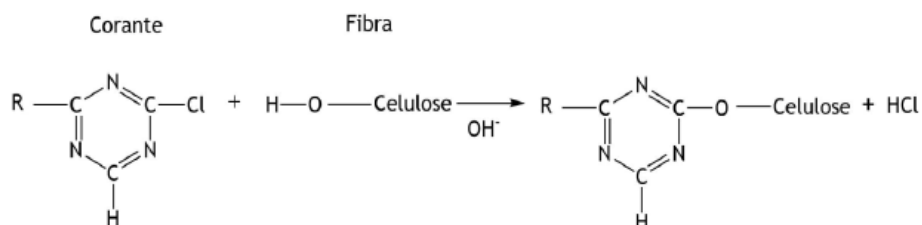
Na adição nucleofílica como se pode observar na Figura 2.10, tal como aconteceu nas reações explicadas anteriormente a celulose perde o H<sup>+</sup>, deixando o O<sup>-</sup> com uma ligação livre, que se vai ligar ao último carbono do corante, fazendo com que haja a quebra de uma ligação dupla, deixando o enxofre com uma ligação livre. Em seguida, existe um H<sup>+</sup> que se liga ao CH presente no corante, originando um corante fixado.

Analisando a Figura 2.11, que diz respeito à adição nucleofílica do corante com a água, existe novamente a perda do hidrogénio presente na água, deixando o OH<sup>-</sup> com uma ligação livre. Tal como acontece na reação entre o corante e a fibra, o OH<sup>-</sup> quebra a ligação dupla presente na vinil sulfona e dá origem ao corante hidrolisado.



**Figura 2.11**- Mecanismo de adição nucleofílica do corante com a água (Vidart, 2013).

A principal ligação que ocorre entre os corantes reativos e as fibras de algodão é a ligação covalente, e resulta da reação do grupo reativo do corante com resíduos nucleófilos presentes na fibra, como se pode observar na Figura 2.12 para o grupo reativo monoclorotriazina (Pinto, 2017).



**Figura 2.12** - Ligações covalentes, entre o grupo reativo do corante e resíduos nucleofílicos da fibra de algodão (Pinto, 2017).

Em meio alcalino, a reação que ocorre entre o corante e a água é a mais prejudicial uma vez que apresenta iões hidróxido em solução, que levam à hidrólise do corante desativando o seu grupo reativo, resultando um corante hidrolisado que não se pode ligar à fibra por ligações covalentes, apenas por ligações de Van der Waals e pontes de hidrogénio. Este tipo de ligações são o motivo para o corante sair facilmente nas lavagens domésticas, por isso é que no final do processo o produto acabado passa por sucessivas lavagens para retirar este corante que não se fixou à fibra (R. Gonçalves, 2017).

Abordando agora cada um dos grupos reativos presentes na Figura 2.7.

- **Diclorotriazina** - O grupo diclorotriazina, normalmente, é pequeno para que a difusão entre o corante e a fibra seja facilitada na fase de esgotamento. Apresenta estabilidade em meio neutro à temperatura ambiente, mas em meios alcalinos é sujeito ao ataque de grupos alcalinos e em meios ácidos pode sofrer hidrólise. É um grupo muito reativo e pode ligar-se à fibra mesmo a baixas temperaturas, sendo a sua temperatura de tingimento entre os 25 e os 40 °C (M. Gonçalves, 2019; R. Gonçalves, 2017).
- **Monoclorotriazina** - O grupo monoclorotriazina, necessita de condições reacionais mais energéticas que o grupo anterior para que se estabeleçam as ligações covalentes com a fibra, por este motivo quando o mesmo está presente as temperaturas de tingimento andam à volta dos 80 °C e o seu pH tem de ser cerca de 11 para que ocorra a fixação do corante à fibra (M. Gonçalves, 2019; R. Gonçalves, 2017).

- **Monofluortriazina** - O flúor apresenta uma maior eletronegatividade que o cloro, e por este motivo os grupos reativos que apresentam flúor na sua composição são mais reativos como é o caso do grupo monofluortriazina. Sendo também por isso que é mais reativo que o grupo referido anteriormente. A sua temperatura de tingimento ronda os 40 a 60 °C e a sua substantividade e solubilidade podem ser alteradas pela adição de substituintes no grupo cromóforo ou na ponte de ligação (M. Gonçalves, 2019; R. Gonçalves, 2017).
- **Tricloropirimidina** - O grupo tricloropirimidina, apresenta uma baixa reatividade e a sua temperatura de tingimento é entre os 80 e os 95 °C. O anel dizina apresenta maior estabilidade de ligação corante/fibra do que corantes que apresentam um sistema de triazina (M. Gonçalves, 2019; R. Gonçalves, 2017).
- **Dicloroquinoxalina** - A dicloroquinoxalina, apresenta uma reatividade semelhante ao dos grupos diclorotriazina e difluorcloropirimidina, apresentando uma temperatura de tingimento de cerca de 60 °C (M. Gonçalves, 2019). Este grupo reativo quando exposto à luz ou calor na presença de peróxidos, sofre degradação oxidativa (R. Gonçalves, 2017).
- **Difluorcloropirimidina** - O grupo difluorcloropirimidina apresenta uma ligação corante/fibra estável em meio ácido mais estável do que os corantes reativos com o grupo diclorotriazina, mas por outro lado são mais sensíveis à degradação oxidativa, quando exposto à luz e na presença de perboratos. A sua temperatura de tingimento está compreendida entre 40 e 50 °C (M. Gonçalves, 2019; R. Gonçalves, 2017).
- **Vinil sulfónico** - Todos os grupos reativos apresentados até agora possuem anéis heterocíclicos halogenados, sendo esta uma das diferenças comparativamente com o grupo vinil sulfónico. A outra diferença é que este grupo é o único que reage com as fibras por adição nucleofílica, sendo que os restantes são apenas por substituição nucleofílica, como descrito anteriormente. O grupo vinil sulfónico é usado em muitos processos de esgotamento e impregnação, com uma temperatura de tingimento de cerca de 60 °C, uma vez que se trata de um corante com elevada reatividade. A sua ligação corante/fibra é mais vulnerável em meios alcalinos, mas quando comparado com o grupo triazina apresenta uma maior estabilidade em meio ácido (M. Gonçalves,

2019; R. Gonçalves, 2017). Este grupo reativo tem uma substantividade com a fibra inferior, pois apresenta pouca afinidade com a fibra, quando comparado com os grupos reativos apresentados anteriormente, isto acaba por ser uma vantagem uma vez que é mais fácil retirar o corante que não se fixou à fibra, no final do processo (R. Gonçalves, 2017).

### 2.2.2. Corantes dispersos

Os corantes dispersos foram desenvolvidos em 1920, com o intuito de tingir as novas fibras sintéticas que surgiram, uma vez que, como estas são hidrofóbicas, os corantes desenvolvidos até então não tinham a capacidade necessária para as tingir (B. Ferreira, 2017). Este tipo de corantes podem apresentar moléculas de tamanho diferente (grandes ou pequenas) normalmente, apresentam grupos azo ou antraquinona, por serem aniônicos e insolúveis em água, mas apresentam substantividade com fibras hidrofóbicas, como é exemplo o poliéster (Alonso, 2008; B. Ferreira, 2017; Sousa, 2016). São usados principalmente neste tipo de fibras porque como as mesmas não apresentam grupos polares, são os únicos que lhes conferem um tingimento completo (Pinto, 2017). Os corantes dispersos apresentam uma baixa solubilidade em água fria, mas com o aumento da temperatura a sua solubilidade também aumenta (Pinto, 2017). No tingimento por esgotamento, as partículas menores dissolvem-se, mas as partículas maiores devido à transferência do corante da solução saturada para os cristais do corante aumentam e não se dissolvem. Para atenuar este efeito podem ser utilizados agentes dispersantes. (R. Gomes, n.d.).

Originalmente estes corantes são insolúveis, mas devido à hidrólise que sofrem no tingimento, precipitam na forma dispersa sobre o acetato de celulose. Este processo pode ocorrer na presença de agentes dispersantes que estabilizam a suspensão do corante e facilitam o contacto entre o corante e a fibra (Sousa, 2016). Na Figura 2.13, encontra-se representado um corante disperso solubilizado por hidrólise.

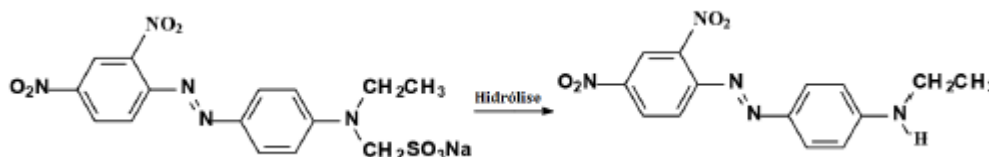


Figura 2.13 - Corante disperso solubilizado por hidrólise (Sousa, 2016).

Estes tipos de corantes não apresentam grupos químicos que lhes confirmam uma boa solubilidade em água, como por exemplo  $\text{SO}_3\text{Na}$  ou  $\text{COONa}$ . Em contrapartida, possuem grupos polares, por exemplo,  $\text{NH}_2$  e  $\text{NO}_2$ , que lhes permitem estabelecer ligações dipolo-dipolo e pontes de hidrogénio com a água, que lhes confere uma ligeira solubilidade na mesma (J. Santos, 2019c).

### 2.3. Métodos para avaliação da cor

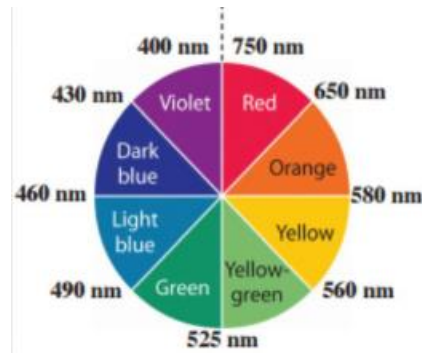
Para comparação de materiais similares, por exemplo, amostras coradas, usa-se o método colorimétrico, que consiste na medição espectrofotométrica da refletância e/ou transmitância, com o auxílio de um espectrofotómetro. A principal vantagem deste método é a simplicidade e os principais erros devem-se à reflexão da amostra. Relativamente à interação da luz com o objeto, as principais interações entre o iluminante e o substrato a analisar são a absorção e a dispersão. Sendo que a absorção é seletiva numa zona do visível e é responsável pela cor (Marcano, 2018).

Para medir a quantidade de luz refletida, podem ser usados colorímetros ou espectrofotómetros, sendo que a principal diferença entre eles é que o colorímetro utiliza comprimentos de onda fixos na zona do visível e o espectrofotómetro considera uma gama mais alargada de comprimentos de onda (Marcano, 2018). A cor observada é diferente da cor absorvida como se pode verificar pela Tabela 2.2.

**Tabela 2.2** - Comprimento de onda de absorção da luz e cor observada nos corantes (Marcano, 2018).

Comprimento de onda absorvido	Cor absorvida	Cor observada
400-435	Violeta	Amarelo-Verde
435-480	Azul	Amarelo
480-490	Verde-Azul	Laranja
490-500	Azul-Verde	Vermelho
500-560	Verde	Roxo
560-580	Amarelo-Verde	Violeta
580-595	Amarelo	Azul
595-605	Laranja	Verde-Azul
605-700	Vermelho	Azul -Verde

Isto acontece pelo facto de as cores serem complementares umas das outras sendo as mesmas definidas pelas diagonais do círculo apresentado na Figura 2.14. Assim, o vermelho é complementar do verde, o laranja do azul claro, o amarelo do azul escuro e assim por diante (J. Santos, 2019a).



**Figura 2.14** – Cores complementares do espectro do visível (J. Santos, 2019a).

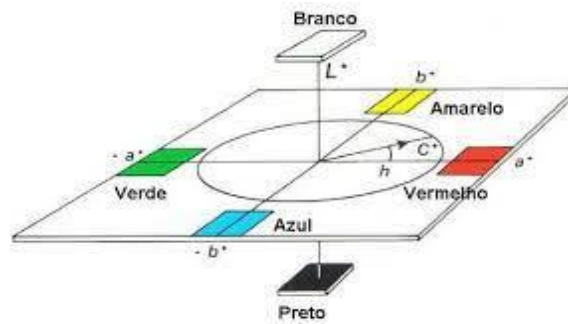
O sistema CIELab é um dos mais utilizados na avaliação e comparação da cor. Este sistema pode considerar as coordenadas perpendiculares L, a e b ou as coordenadas cilíndricas L, C e h. A partir da diferença destas coordenadas, é possível calcular a variação entre o padrão e a amostra, com o auxílio das Equações 2.2 (coordenadas perpendiculares) e 2.3, (coordenadas cilíndricas) (Hiller, 2019). Todas as variações apresentadas nas Equações 2.2 e 2.3, representam a diferença entre a amostra e o padrão.

$$\Delta E = \sqrt{dL^2 + da^2 + db^2} \quad (\text{Equação 2.2})$$

$$\Delta E = \sqrt{dL^2 + dC^2 + dH^2} \quad (\text{Equação 2.3})$$

Sendo que:  $\Delta E$  - variação da cor;  $dL$  - variação da luminosidade;  $da$  - variação vermelho-verde;  $db$  - variação amarelo-azul;  $dC$  - variação da saturação;  $dH$  - variação do tom em graus.

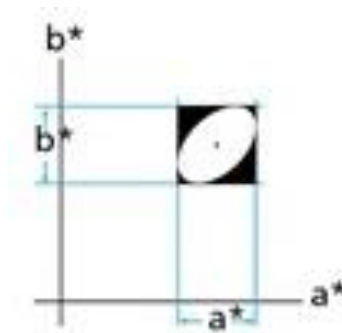
Na Figura 2.15, é apresentado um esquema com as coordenadas perpendiculares e cilíndricas deste sistema.



**Figura 2.15** - Significado geográfico das coordenadas: Lab e LCh (Lopes, 1913).

Como se pode observar pela Figura 2.15, um valor positivo do parâmetro  $a$  significa que a cor é mais vermelha, mas se o mesmo for negativo, significa que a cor está mais verde, parâmetro  $b$  positivo significa cor mais amarelo e  $b$  negativo mais azul, o mesmo acontece para o valor de  $L$ : se for positivo indica que a cor é clara e se for negativo que a cor é mais escura. O amarelo, o vermelho e o azul, são designadas de cores fundamentais, uma vez que a partir das mesmas se consegue obter todas as outras (Hiller, 2019).

Para a comparação entre o padrão e a amostra, tem de ser definida a tolerância para as várias coordenadas, os valores designados criam um retângulo em torno do padrão (Figura 2.16), e se a amostra estiver dentro do mesmo quer dizer que é aprovada, caso contrário é reprovada.



**Figura 2.16** – Tolerância da cor (Hiller, 2019).

## 2.4. Processos de pré-tratamento da fibra têxtil

Antes de se iniciar o processo de tingimento é necessário fazer uma preparação do substrato uma vez que este apresenta muitas impurezas que se não forem retiradas vão afetar o mesmo. Abordando pormenorizadamente o algodão, como se trata de uma fibra natural, a sua composição varia de acordo com a sua origem, maturidade e condições climáticas e apresenta restos de cascas, folhas e resíduos de sementes. Para além destas impurezas podem

ainda conter agentes auxiliares nas fibras em cru, como por exemplo, encolantes, agentes de preparação e óleos (AQUITEX, n.d.-b).

De entre todos os constituintes do algodão os mais difíceis de eliminar são as ceras, que consistem em álcoois gordos (C24-C30), ácidos gordos, ésteres e hidrocarbonetos. Que conferem à fibra em cru um carácter hidrófobo. Será de salientar que também não é vantajoso que a sua eliminação seja total, uma vez que conferem toque macio à fibra (AQUITEX, n.d.-b).

O tratamento prévio é constituído por cinco processos, distintos e como finalidades também diferentes. Para se removerem as substâncias que estão nas fibras celulósicas, efetua-se a descolagem (no caso dos tecidos), a fervura e o branqueio e para melhorar a estrutura do tecido, pode realizar-se a gasagem e a mercerização. Devido à crescente preocupação com o meio ambiente, foram desenvolvidas novas técnicas que não utilizam soda cáustica nem carbonato de sódio, sendo processos mais ecológicos, de base enzimática, e que de certa forma vieram substituir a fervura e o branqueio (AQUITEX, n.d.-b). No caso dos processos desenvolvidos pela AQUITEX estes processos designam-se por *Eco preparation* e *Eco bleaching* (AQUITEX, n.d.-a).

#### 2.4.1. Gasagem

A gasagem tem como principal finalidade obter substratos (tecidos) com superfícies lisas e límpidas com menor capacidade de se sujarem e de formarem *pilling*. Isto é possível através da ação de uma chama que elimina fibras soltas ou que não estejam bem ligadas ao substrato.

O processo depende do substrato em causa, no caso das fibras naturais e pela sua insensibilidade à ação térmica, a chama pode ser usada na intensidade máxima. No caso das fibras sintéticas é necessário ter em atenção o tempo de contacto, a temperatura e intensidade da chama, que não podem ser tão elevados como nas fibras naturais. Quando se tratam de misturas, o processo é realizado de acordo com as características da fibra mais sensível.

De modo a garantir-se a boa qualidade da gasagem é necessário ter-se alguns cuidados, tais como, regular a intensidade da chama, garantir que os queimadores operam todos à mesma intensidade e em toda a largura, manter constante a distância entre o tecido e a chama e manter constante a velocidade de gasagem (AQUITEX, n.d.-b).

### 2.4.2. Desencolagem

Antes da desencolagem é necessário realizar-se uma encolagem que tem como objetivo aumentar a eficácia da tecelagem e a qualidade do fio produzido, diminuindo assim as quebras do mesmo. Isto é possível através da impregnação ou revestimento dos fios da teia com uma substância coloidal adesiva e filmogénea. É de salientar que este processo apenas é realizado nos tecidos.

Para a encolagem podem ser usados produtos hidrossolúveis em água que são facilmente eliminados por fervura alcalina com detergente, ou os insolúveis, como por exemplo o amido que se não for devidamente eliminado pode afetar negativamente o tingimento e o acabamento.

A desencolagem tem como finalidade eliminar os produtos da encolagem, uma vez que estes não permitem a adsorção da água e dos produtos que são adicionados, no tingimento, por exemplo. Antes de se realizar a mesma é necessário averiguar que tipo de encolagem se pretende eliminar, uma vez que os produtos de encolagem se comportam de forma diferente.

O amido por ser insolúvel em água, é mais difícil de eliminar e a sua eliminação, pode ser realizada por tratamentos oxidativos ou enzimáticos. O tratamento oxidativo realiza-se com um oxidante, por exemplo o peróxido de hidrogénio, que causa uma elevada degradação na celulose, mas é pouco sensível a variações de temperatura e pH e é muito difícil de controlar. O tratamento enzimático é mais eficaz e recorre ao uso de enzimas, nomeadamente a  $\alpha$ -amílase que degrada o amido sem danificar a celulose. A  $\alpha$ -amílase consegue este efeito pela transformação do amido em dextrinas e como estas são solúveis em água, são fáceis de eliminar por lavagem (AQUITEX, n.d.-b).

### 2.4.3. Mercerização

A mercerização tem como finalidade aumentar o brilho, o rendimento colorístico, a adsorção de corantes e a resistência à tração. Para que se confirmem estas propriedades ao algodão o mesmo é mergulhado numa solução concentrada de soda cáustica, sob tensão a frio, controlando a concentração de soda cáustica, a temperatura, a duração do tratamento e a tensão exercida. É adicionado um molhante para que a penetração da solução seja mais fácil,

uma vez que o mesmo diminui o ângulo de contacto entre a fibra e a água para cerca de 0°, melhorando a molhabilidade da fibra (AQUITEX, n.d.-b).

#### 2.4.4. *Eco preparation e Eco bleaching*

Tal como foi referido anteriormente devido à crescente preocupação ambiental foram desenvolvidos processos semelhantes à fervura e ao branqueio mais amigos do ambiente, designados por *Eco preparation* e *Eco bleaching*, respetivamente (AQUITEX, n.d.-a).

A fervura é vista como um processo tradicional e utiliza um alcali, que normalmente é a soda cáustica, um detergente e um sequestrante. No branqueio são utilizados agentes oxidantes, como por exemplo, peróxido de hidrogénio (mais utilizado), hipoclorito de sódio e clorito de sódio (AQUITEX, n.d.-b).

A *Eco preparation* e o *Eco bleaching* consistem no uso de enzimas em substratos 100% algodão, e tal como na fervura e no branqueio, estes processos conferem ao substrato um bom carácter hidrofílico, um toque suave e reduzem o tempo de operação, o consumo de água e de energia, sendo estas as principais vantagens destes novos processos quando comparados com os processos tradicionais (AQUITEX, n.d.-a).

A *Eco preparation* confere ao produto final uma cor natural com os corantes, tingimento de cores médias e escuras, boa hidrofiliidade e um toque suave. O *Eco bleaching* proporciona ao produto final tingimento de cores médias e claras, excelente hidrofiliidade, toque ainda mais agradável que o anterior, grau de branco que é possível reproduzir e evita vincos (AQUITEX, n.d.-a).

#### 2.5. Processo de tingimento da fibra têxtil

O tingimento é um dos processos fundamentais na indústria têxtil, consiste na modificação física ou química do substrato, por ação de um corante, que dá cor de forma uniforme à massa de fibras, que constituem o tecido/malha, através da reflexão da luz (R. Gonçalves, 2017; Piccoli, 2008). O pretendido é que no final do tingimento, para além da cor da peça, apresente também um elevado grau de solidez em relação à luz, às lavagens e à transpiração, no início e a longo prazo. Para que isto seja possível, é necessário que os corantes apresentem elevada afinidade com a fibra, coloração uniforme, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e serem economicamente viáveis (Sousa, 2016).

O tingimento das fibras celulósicas consiste em coloca-las, num banho constituído por corante, agentes auxiliares, alcali, sal e água. As condições do tingimento variam de acordo com a fibra que se pretende tingir e existem dois tipos de processos, que serão apresentados posteriormente, na secção 2.5.3 (AQUITEX, n.d.-c). Estes processos ocorrem em meio aquoso, possibilitando que as zonas amorfas da fibra inchem, permitindo que o corante se movimente livremente pela mesma, ocorrendo a adsorção do corante no interior da fibra (Cegarra, 1981).

### 2.5.1. Parâmetros do tingimento

Antes de se apresentarem os processos de tingimento e para se compreender o tingimento é necessário que se percebam alguns parâmetros importantes para que o mesmo ocorra da melhor forma, como é exemplo a substantividade, a afinidade entre o corante e a fibra, as interações do corante com a água e o rendimento da própria reação.

- **Substantividade** - A substantividade pode ser definida com a extensão da atração entre o corante e a fibra. Quando se coloca a fibra no banho em que está o corante, ocorre a adsorção do mesmo para a superfície da fibra, o que faz com que a concentração do corante no banho diminua. Depois de estarem na fibra, as moléculas do corante podem mover-se pelos canais das zonas cristalinas da mesma e serem adsorvidas no interior desta. Podem ocorrer dois tipos de adsorção, em que a principal diferença são as reações que ocorrem. Na adsorção física as ligações que ocorrem são de Van der Waals, electrostáticas, pontes de hidrogénio e interações hidrofóbicas, enquanto que na adsorção química, ocorrem ligações covalentes entre o corante e a fibra, no caso dos corantes reativos (R. Gonçalves, 2017). Este parâmetro também contabiliza a resistência que o corante apresenta à desorção quando submetido a lavagens (Cegarra, 1981).
- **Afinidade** - A afinidade é caracterizada pela tendência que um corpo apresenta em interagir quimicamente com outro. Um corante apresenta afinidade com uma fibra quando durante o tingimento o corante é atraído e adsorvido pela mesma. Este fator depende da intensidade, tipo e extensão das interações entre o corante e a fibra (R. Gonçalves, 2017).

- **Interações com a água** - Para além da interação corante/fibra, também pode existir a interação fibra/água. Este tipo de interação acontece de forma diferente nas fibras hidrofílicas e hidrofóbicas. No caso do algodão, como se trata de uma fibra hidrofílica, atrai a água que se difunde nas zonas amorfas, quebrando as pontes de hidrogénio, fazendo com que a própria fibra inche. Isto faz com que seja mais fácil a adsorção do corante no interior da fibra. Este processo é acelerado pelo aumento da temperatura, por isso é que quando a temperatura aumenta há um aumento da velocidade de tingimento. Por outro lado as fibras hidrofóbicas não incham com a água e assim neste caso a água tem como principal função dissolver os corantes, antes destes entrarem em contacto com a fibra (R. Gonçalves, 2017).
- **Rendimento da reação** - O rendimento da reação pode ser definido como a parte de corante que é adsorvido pela fibra e fica retido na mesma após as lavagens finais. Também se pode afirmar que o rendimento depende do grau de fixação do corante na fibra (R. Gonçalves, 2017).

### 2.5.2. Processo físico e químico do tingimento

No processo de tingimento ocorrem duas fases a cinética e a termodinâmica (Figura 2.17). No caso dos corantes reativos a fase cinética é constituída por quatro etapas e no caso dos corantes dispersos é constituída apenas por três. Tal como referido anteriormente o processo de tingimento depende de vários fatores, por isso o corante e o método para tingir os tecidos/malhas devem ser escolhidos tendo em conta estes fatores e o objetivo do produto final.

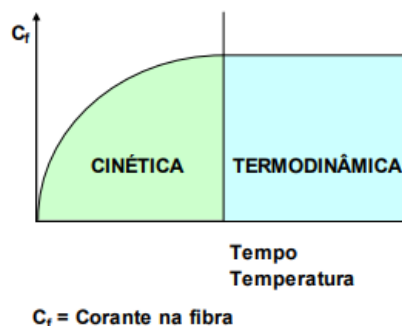
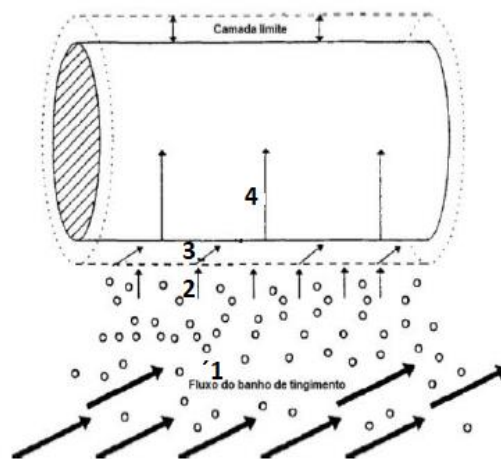


Figura 2.17- Etapas do processo de tingimento (B. Ferreira, 2017).

Como se pode observar na Figura 2.17, o corante na fibra tende a aumentar durante a fase cinética. Nesta fase, a partir do momento em que a fibra é mergulhada no banho, ocorrem

quatro fases distintas, como se pode observar na Figura 2.18 (B. Ferreira, 2017). Na primeira fase (1) ocorre a dissolução do corante no meio aquoso (AQUITEX, n.d.-c) e a velocidade de difusão depende da agitação do banho e da quantidade de grupos solubilizantes presentes no corante (Castro, 2019). Na segunda fase (2), as partículas do corante deslocam-se para a superfície da fibra (AQUITEX, n.d.-c) e a velocidade de adsorção depende do tipo de cargas que se desenvolvem na superfície da fibra (Castro, 2019). A terceira fase (3) é a mais lenta do processo, sendo a que mais afeta a velocidade global do tingimento. Nesta fase o corante presente na superfície da fibra migra para o seu interior, distribuindo-se até que se atinja o equilíbrio da reação (Castro, 2019). Para se obter um tingimento uniforme é necessário o controlo da velocidade de adsorção do corante pela fibra (Piccoli, 2008). A última etapa (4), que se adequa apenas aos corantes reativos, é onde ocorre a ligação química entre o corante e a fibra, através de ligações covalentes (AQUITEX, n.d.-c).



**Figura 2.18** - Representação das quatro fases da etapa cinética (B. Ferreira, 2017).

Na fase termodinâmica estuda-se a afinidade do corante com a fibra, através do seu grau de fixação (Piccoli, 2008). Analisando, novamente, a Figura 2.17 verifica-se que nesta fase a concentração do corante na fibra se mantém constante ao longo do tempo e da temperatura. Isto acontece porque após a fase cinética, o corante entra em equilíbrio com a fibra e o banho (Vidart, 2013). É necessário determinar o equilíbrio, para que não ocorram ilusões, em que o tecido/malha aparentemente está tingido, mas na realidade apenas a sua superfície está tingida e não o seu interior. Esta análise é ainda mais importante em fibras cristalinas e processos a baixas temperaturas. Como se define o equilíbrio do banho pela concentração de corante no mesmo, o equilíbrio do processo nas condições referidas anteriormente seria

errado. Por isto é que os processos de tingimento são realizados a temperaturas entre 60 e 120 °C (Cegarra, 1981).

A permanência das ligações covalentes formadas na etapa (4) dependem de vários fatores, nomeadamente, vibração das moléculas da fibra e agitação do banho. A força responsável por esta permanência é a afinidade do corante com a fibra (Cegarra, 1981).

### 2.5.3. Tipos de processos de tingimento

Em seguida são abordados em detalhe os processos de tingimento mais utilizados na indústria têxtil. A etapa do tingimento é afetada por vários fatores, tais como, condições do processo, tipo de corante a ser utilizado e tipos de equipamentos disponíveis. O tingimento ocorre maioritariamente por dois processos, processo descontínuo como é o caso do tingimento por esgotamento e processo contínuo ou semi-contínuo, como é exemplo o tingimento por impregnação (R. Gonçalves, 2017).

- *Processo de tingimento por esgotamento*

Neste processo o corante está completamente ou parcialmente dissolvido no banho de tingimento e o substrato deve ser completamente mergulhado na solução de modo a garantir a igualdade de acesso do corante à superfície da fibra. O transporte do corante para a superfície da fibra é realizado pelo movimento do banho e/ou do substrato a ser tingido (M. Gonçalves, 2019; R. Gonçalves, 2017).

No tingimento por esgotamento, normalmente usam-se soluções diluídas de corantes, com razões entre fibra e banho de 1:5 e 1:20, tal como já foi explicado anteriormente, primeiro o corante é difundido pela superfície da fibra e só posteriormente é que é adsorvido para o interior da mesma (R. Gonçalves, 2017). A temperatura a que o processo ocorre, no caso dos corantes reativos, está relacionado com a reatividade dos mesmos, mas as temperaturas normalmente variam entre 60°C para os mais reativos e 80°C para os menos reativos.

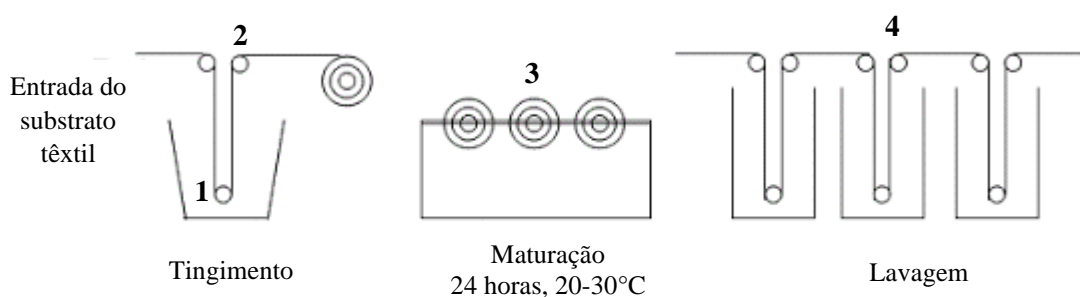
De modo a obter uma boa distribuição do corante entre a solução de tingimento e o substrato, são adicionados ao banho diferentes agentes auxiliares (R. Gonçalves, 2017).

- *Processo de tingimento por impregnação*

O processo de tingimento por impregnação, Figura 2.19, como foi referido anteriormente, pode ser realizado por processo contínuo ou semi-contínuo. Para qualquer um deles o processo por impregnação compreende duas etapas. Na primeira etapa o substrato passa pelo banho (1) e em seguida passa entre dois ou mais rolos espremedores (2) que removem o excesso de solução e uniformizam a distribuição da solução pelo substrato (M. Gonçalves, 2019; R. Gonçalves, 2017). Após esta fase, muitas vezes é necessária uma pré-secagem, onde o corante está depositado no substrato e não fixado. Em seguida promove-se a fixação do corante nas fibras (3), de acordo com a temperatura e o tempo. As condições desta etapa dependem do corante e da fibra em questão (R. Gonçalves, 2017). Posteriormente o substrato têxtil, passa por lavagens sucessivas (4), de modo a retirar o corante que não se fixou.

No tingimento em processos contínuos o corante está fixado nas fibras do substrato no momento em que o tecido/malha abandona a máquina de impregnação. Desta forma, evita-se a necessidade de efetuar uma fase de maturação, onde se processa a fixação do corante. Este passo ocorre sempre nos processos semi-contínuos (R. Gonçalves, 2017).

O processo de impregnação é adequado quando se pretende efetuar o tingimento de grandes lotes na mesma cor (M. Gonçalves, 2019).



**Figura 2.19** - Esquema do processo de pad batch (TeksR, 2019).

#### 2.5.4. Tingimento com corantes reativos

O tingimento com corantes reativos, compreende as quatro etapas enunciados anteriormente, inicialmente em meio neutro e, após a adição do eletrólito (sal), ocorre a difusão e a adsorção do corante/fibra. Apenas no interior da fibra é que são estabelecidas reações e só uma pequena parte do corante é adsorvido permanecendo o restante no banho (Cegarra, 1981).

Em seguida, em meio alcalino, obtido e pela adição do alcali (soda cáustica e/ou carbonato de sódio), ocorre a fixação do corante à fibra por ligações covalentes. É nesta etapa e devido ao pH que ocorre a reação de substituição ou adição nucleofílica, dependendo do grupo do corante reativo e não a reação de hidrólise entre o corante e a água. Nesta fase ocorre também a adsorção e este ponto pode ser afetado por vários parâmetros, tais como, natureza do corante, razão do banho, concentração do eletrólito, pH, temperatura e tipo de fibra. Por fim, é realizada a eliminação do corante que não se fixou à fibra (Cegarra, 1981).

Os parâmetros referidos anteriormente podem estar relacionados entre si, como é o caso da influência da concentração do eletrólito que varia com a temperatura, com a afinidade do corante, com a razão de banho e com o tipo de fibra. No caso de se alterar a temperatura a mesma pode afetar a afinidade. O pH e a temperatura podem afetar a própria reação e consequentemente o rendimento colorístico (Cegarra, 1981).

Aborda-se seguidamente cada um dos parâmetros referidos anteriormente. Relativamente à **natureza dos corantes**, embora estes apresentem uma baixa afinidade, apresentam um elevado coeficiente de difusividade. A baixa afinidade deve-se à possibilidade de hidrólise entre o corante e a água, isto acaba por ser uma vantagem, uma vez que quanto maior a afinidade maior é a quantidade de corante hidrolisado na fibra. Uma baixa quantidade do mesmo é mais fácil de eliminar e não existe um risco tão grande de tingir outras peças quando sujeito a lavagens. Quantidades elevadas de corante hidrolisado são difíceis de eliminar devido à força das ligações secundárias que se estabelecem com a celulose (Cegarra, 1981).

A influência da **razão do banho** encontra-se representada na Figura 2.20, sendo feita uma relação entre a percentagem de esgotamento e a razão do banho (Cegarra, 1981).

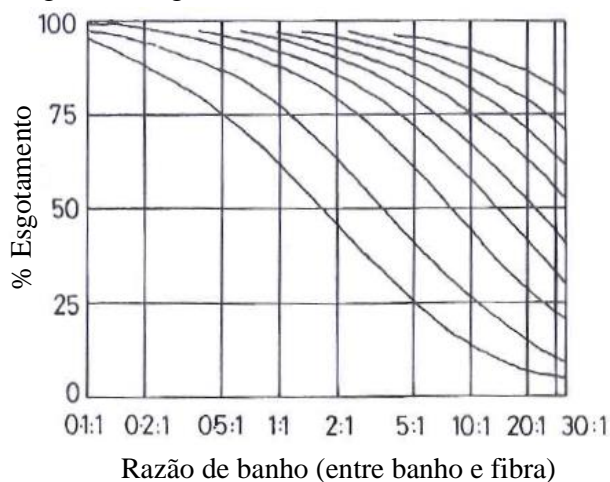


Figura 2.20 – Influência da razão de banho na percentagem de esgotamento. Adaptado de Cegarra, 1981.

Através da Figura 2.20, pode verificar-se que os corantes que apresentam uma elevada afinidade (curvas superiores) praticamente não são afetados pelo aumento da razão do banho, acontecendo exatamente o oposto no caso dos corantes com baixa afinidade (curvas inferiores) que são fortemente afetados pelo aumento da razão do banho. A reação de hidrólise também é afetada pelo aumento da razão do banho e para que a mesma não ocorra com tanta extensão é mais vantajoso que os processos sejam realizados com razões de banho menores (Cegarra, 1981).

O **eletrólito (sal)** é adicionado ao banho para neutralizar o carácter eletronegativo da fibra para que o corante se possa aproximar da mesma. As quantidades a adicionar do eletrólito, dependem da quantidade de corante e da razão do banho, quanto menores forem estes dois parâmetros menor será a quantidade de eletrólito necessária ao tingimento (Cegarra, 1981).

O **pH** na fase de adsorção é de aproximadamente 7, o aumento do mesmo provoca a reação do corante com a fibra ou com a água e no caso de este ainda não ter sido adsorvido pela fibra aumenta a hidrólise. Por este motivo é que no tingimento com corantes reativos, nos processos por esgotamento, inicialmente se adiciona apenas o corante a água e o sal e só posteriormente o álcali (Cegarra, 1981).

Como referido anteriormente, o baixo **coeficiente de difusão** dos corantes reativos, permite que os mesmos sejam utilizados em processos a frio, como por exemplo, os corantes que apresentam o grupo reativo diclorotriazina, como são muito reativos podem ser utilizados em processos à temperatura ambiente. Enquanto que se se utilizar, por exemplo, um corante menos reativo, como é o caso do grupo reativo monoclorotriazina, é necessário aumentar a temperatura (Cegarra, 1981).

No caso da **influência da fibra**, quando se tratam de fibras com zonas mais amorfas apresentam um esgotamento do corante maior do que fibras com mais zonas cristalinas (Cegarra, 1981).

#### 2.5.5. Tingimento com corantes dispersos

O tingimento com corantes dispersos é realizado em cinco etapas e posteriormente é realizado um tratamento redutivo, também denominado por lavagem redutora.

A primeira etapa consiste na dissolução das partículas de corante em dispersão, dando origem a moléculas de corante dissolvidas no estado monomolecular. Em seguida, ocorre a difusão do corante dissolvido na solução de tingimento até à superfície da fibra. Chegada a este ponto as moléculas do corante tem de atravessar a camada difusa na superfície da fibra. Na quarta etapa, ocorre a difusão das moléculas na superfície da fibra e por último ocorre a adsorção para o interior da mesma (J. Santos, 2019b).

Através deste tipo de tingimento apenas se conseguiam cores muito pálidas, então considerou-se que o mesmo se devia ao facto de a difusão dos corantes dispersos ser lenta. Por este motivo o processo em si foi desenvolvido de modo a aumentar a velocidade de difusão adicionando-se ao banho agentes auxiliares, denominados *carriers*, outra forma de aumentar a velocidade de difusão é aumentar a temperatura de tingimento, sendo que quando o tingimento é realizado por esgotamento a temperatura é cerca de 130°C (Alonso, 2008).

Devido à elevada afinidade entre os corantes dispersos e as fibras de poliéster, existe uma rápida deslocação do corante para a superfície da fibra, mas a adsorção do corante para o interior da mesma ocorre lentamente. Considera-se que o aumento da velocidade de tingimento, resultado do aumento da temperatura está relacionado com variações na estrutura da fibra, que consistem num aumento de mobilidade do corante nas zonas amorfas da fibra (Alonso, 2008).

Tem de se ter em conta que a altas temperaturas podem ocorrer dois tipos de problemas, a adsorção não uniforme do corante e a agregação do corante. Ambos os problemas podem ser minimizados pelas adição de agentes auxiliares, como por exemplo, um dispersante e um igualizador (R. Gomes, n.d.).

No final do processo é realizado um tratamento redutivo, para que se remova o corante que não se difundiu na totalidade para o interior da fibra, ficando depositado na superfície da mesma. Este tratamento é realizado com o auxílio de um agente redutor que destrói o corante em meio alcalino (R. Gomes, n.d.).

#### 2.5.6. Agentes auxiliares

No banho de tingimento para além da água e do corante são adicionados agente auxiliares, que entre muitas outras funções, permitem aumentar o rendimento de fixação do corante à

fibra e a dissolução do corante no banho e conseqüentemente na fibra, levando à uniformização do tingimento. Alguns dos agentes auxiliares são formulações à base de tensoativos, que são todas as substâncias que se dissolvem na água e que apresentam propriedades para reduzir a tensão superficial dos líquidos. Estes agentes são constituídos por uma parte polar que também é hidrofílica e uma parte apolar que é hidrofóbica (Cegarra, 1997; B. Ferreira, 2017; Twardokus, 2004).

Os tensoativos hidrofílicos, apresentam como principal função conferir solubilidade, podendo ser aniónicos, catiónicos, não iónico ou anfotéricos. E os tensoativos hidrofóbicos, podem apresentar estruturas alifáticas ou aromáticas, saturados ou insaturados e ainda apresentarem cadeias lineares ou ramificadas (Valencia, 2005).

Um tensoativo é catiónico quando a parte hidrofóbica apresenta carga positiva, geralmente são constituídos por cadeia longa com 8 a 25 átomos de carbono derivados de um ácido gordo e apresentam uma forte ação contra bactérias. Os tensoativos aniónicos, são constituídos por uma cadeia longa com um composto hidrófobo como por exemplo, carboxilato, sulfato ou sulfonato e por um catião, que normalmente é o sódio ou o potássio. De acordo com o seu número de carbonos, podem ser classificados como hidratantes (8 a 12 carbonos) e detergentes (12 a 18 carbonos). Com o aumento do número de carbonos na cadeia a solubilidade diminui. Os tensoativos não iónicos apresentam os mesmos tipos de compostos hidrófobos que os aniónicos e catiónicos, mas com uma maior solubilidade e propriedades surfactantes, devido à presença do óxido de etileno. Comparativamente com os tipos de tensoativos explicitados anteriormente, os não iónicos apresentam como vantagens, o facto de serem estáveis perante quase todos os produtos químicos e como não ionizam na água, não formam sais pela reação com os iões metálicos e são eficazes em águas macias e duras. Por último, existem os tensoativos anfotéricos que apresentam comportamento positivo e negativo, dependendo do pH da solução (Valencia, 2005).

Na Tabela 2.3 são apresentados os tipos de tensoativos utilizados nas várias etapas realizadas no processo de tingimento, bem como o objetivo dos mesmos e o seu carácter iónico (Valencia, 2005)

**Tabela 2.3** – Tensioativos utilizados na indústria têxtil. Adaptado de Valencia, 2005.

Processo	Tensioativo	Carácter iónico	Função
<b>Preparação</b>	Molhante Emulsionador Dispersante	Não iónico Catiónico	Baixa a tensão superficial de modo a favorecer a penetração dos agentes de preparação; apresenta uma ação detergente para conferir hidrofiliidade ao substrato.
<b>Tingimento</b>	Igualizador Retardador Dispersante	Catiónico Aniónico Não iónico	Dependendo do corante que se está a utilizar, proporciona uma boa ação dispersante, igualizadora ou retardante do corante
<b>Ensaboamento</b>	Emulsionador Dispersante	Não iónico Aniónico	Permite a remoção do corante não fixado à fibra, mantendo o mesmo em suspensão juntamente com o corante hidrolisado

Os vários tipos de agentes auxiliares são os seguintes:

- **Anti-espumas** – reagem com a estrutura da espuma, fazendo com que a mesma perca a sua elasticidade e se rompa (Twardokus, 2004);
- **Carriers** – são adicionados para aumentar a adsorção do corante disperso (B. Ferreira, 2017);
- **Detergentes** – são tensioativos que tem como principal função diminuir a tensão superficial da água, facilitando a remoção das impurezas do substrato para a água, não permitindo que as mesmas se aglomerem e retornem à superfície das fibras (Tomasino, 1992; Twardokus, 2004);
- **Dispersantes** – são utilizados nas soluções para corantes insolúveis e mantêm os iões de cálcio e de magnésio em suspensão nos banhos; tem também como função não permitir que os sólidos se aglomerem e permitem a distribuição uniforme do banho (B. Ferreira, 2017; Piccoli, 2008; Tomasino, 1992; Twardokus, 2004);
- **Igualizadores e retardadores** – são específicos para fibras e corantes e podem apresentar três tipos de ações distintas, afinidade com o corante, afinidade com a fibra e alteração da tensão superficial, não apresentando afinidade nem com o corante nem com a fibra (Twardokus, 2004). Estes agentes permitem que se obtenha um

tingimento uniforme pela adsorção, do corante pela fibra (B. Ferreira, 2017; Piccoli, 2008);

- **Sais** – são adicionados para conferir adsorção do corante na fibra (B. Ferreira, 2017);
- **Ácidos e bases** – controlam o pH e regulam a cinética da adsorção do corante na fibra (B. Ferreira, 2017; Twardokus, 2004);
- **Sequestrantes de iões** – eliminam os iões que conferem, por exemplo, dureza à água do tingimento (B. Ferreira, 2017);
- **Agentes oxidantes** – removem o corante que não reagiu (Twardokus, 2004) ou então se se considerar o peróxido como exemplo o mesmo é utilizado para branquear;
- **Molhantes** – tem como objetivo proporcionar à fibra uma melhor adsorção do banho sem afetar o tingimento. Devem ser aniónicos ou não iónicos de modo a não reagir com os corantes reativos, por exemplo, uma vez que estes também são aniónicos. Estes agentes devem se usados com moderação, pois em excesso diminuem o rendimento do processo e o grau de esgotamento (AQUITEX, n.d.-c). Os tecidos/malhas apresentam ar aprisionado nos espaços vazios formados e antes de o líquido entrar o ar tem de sair e o molhante facilita este processo (Tomasino, 1992);
- **Antivincos** – são adicionados aos processos para, tal como o nome indica, evitar a formação de vincos durante o tingimento, de modo a que se obtenha uma boa igualização (AQUITEX, n.d.-c);
- **Agente redutores** – podem converter os corantes insolúveis em corantes solúveis (B. Ferreira, 2017) e também auxiliam na redução das próprias moléculas, no caso dos corantes dispersos.

### 3. Considerações dos iões metálicos no tingimento têxtil

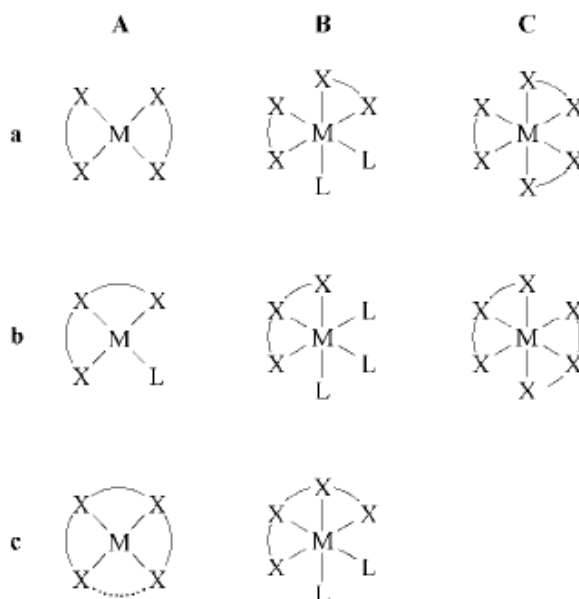
#### 3.1. Formação de complexos metálicos

No decorrer do presente trabalho, deparou-se com a possível formação de complexos corante/metal e sequestrante/metal, os quais tem um impacto na etapa de tingimento. Os complexos metálicos são formados a partir da ligação química, denominada ligação dativa, entre o ião metálico e o ligante, através de uma interação ácido-base de Lewis. O ião metálico, funciona como ácido e como átomo central, pois é capaz de aceitar um par de eletrões, enquanto que o ligante é designado por base de Lewis, por apresentar a capacidade de doar um par de eletrões (Tomasino, 1992; Valencia, 2005). Neste caso os iões metálicos são o ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e o cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e os ligantes são os corantes e os sequestrantes em estudo. O metal e os seus constituintes são designados por quelatos metálicos, uma vez que ao mesmo átomo (metal) é possível ligar dois ou mais átomos (ligantes) (Valencia, 2005).

Os complexos corante/metal podem apresentar uma relação de 1:1 (uma molécula de metal e uma de corante) e de 1:2 (uma molécula de metal e duas de corante) (Chakraborty, 2020). O número de ligações ao metal é determinado de acordo com o número de coordenação do átomo metálico. No caso do cobre, como é um ião divalente, apresenta número de coordenação 4. O ferro é uma exceção, uma vez que o número de coordenação 6 se aplica às formas di e trivalentes (K Hunger, 2002). Os complexos formados podem ser das formas apresentadas na Figura 3.1, onde se apresentam os complexos para número de coordenação 4 (coluna A) e 6 (coluna B e C), bem como os vários tipos de ligantes (linhas a, b e c) (Grychtol & Mennicke, 2012; K Hunger, 2002).

Como se demonstra na Figura 3.1, os ligantes são designados de acordo com o número de átomos dadores que possuem, ou seja, um ligante, denominado monodentado, significa que apresenta apenas 1 átomo dador, no caso de ser bidentado, possui 2 átomos dadores e assim sucessivamente. Existem dois tipos de ligantes, os que pertencem à mesma molécula (X) e exemplo disso são as representações Aa, Ac e Ca, e os ligantes monodentados que não pertencem ao mesmo conjunto (L), mas que se ligam ao metal para completar o número de coordenação do mesmo, os exemplos são as representações Ab, Ba, Bb e Bc (K Hunger, 2002). Estes últimos tipos de ligantes são nucleófilos, como por exemplo, a água (Grychtol & Mennicke, 2012). É também de acordo com o número de coordenação que se determina o

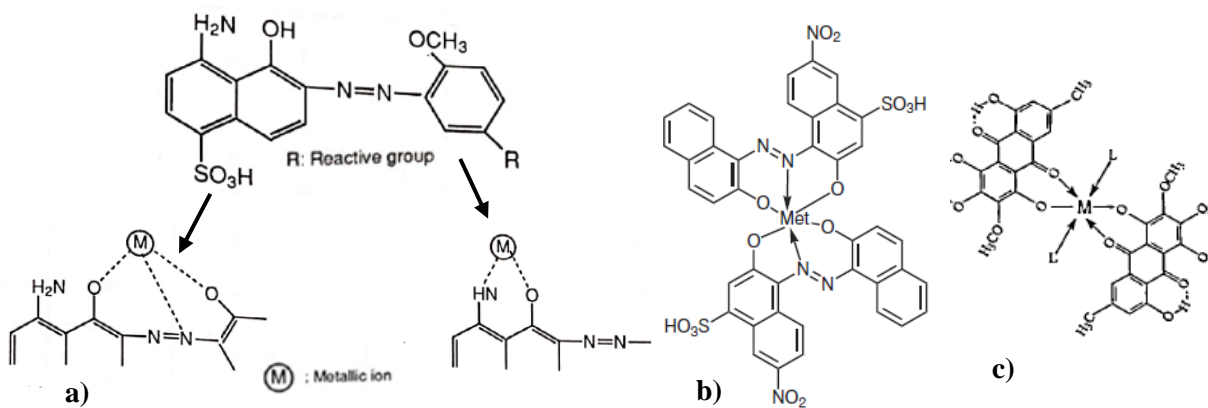
tipo de estruturas que são formadas nos complexos, no caso de metais com número de coordenação 4, têm tendência a formar uma geometria tetraédrica ou planar quadrada.



**Figura 3.1** - Tipos de quelatos existentes; M – metal; L- Ligante monodentado; X-X- Ligante bidentado; X-X-X- Ligante tridentado; X-X-X-X- Ligante tetradentado e X-X-X-X-X- Ligante pentadentado (K Hunger, 2002)

Enquanto que os metais com número de coordenação 6, formam estruturas com geometria octaédrica (Grychtol & Mennicke, 2012).

Na Figura 3.2, estão presentes as possíveis reações entre o metal e o corante no banho de tingimento, Figura 3.2 a), e dois exemplos de estruturas gerais para os corantes do tipo azo, Figura 3.2 b) e do tipo antraquinona, Figura 3.2 c).



**Figura 3.2** - a) Reação entre os iões metálicos e o corante (Technical Information.Pdf, n.d.); Estrutura representativa de um: b) complexo com um corante do tipo azo com relação 1:2 (Met=metal) (Edwards & Freeman, 2005) e c) complexo com um corante do tipo antraquinona com relação 1:2 (M=metal) (Räisänen et al., 2001).

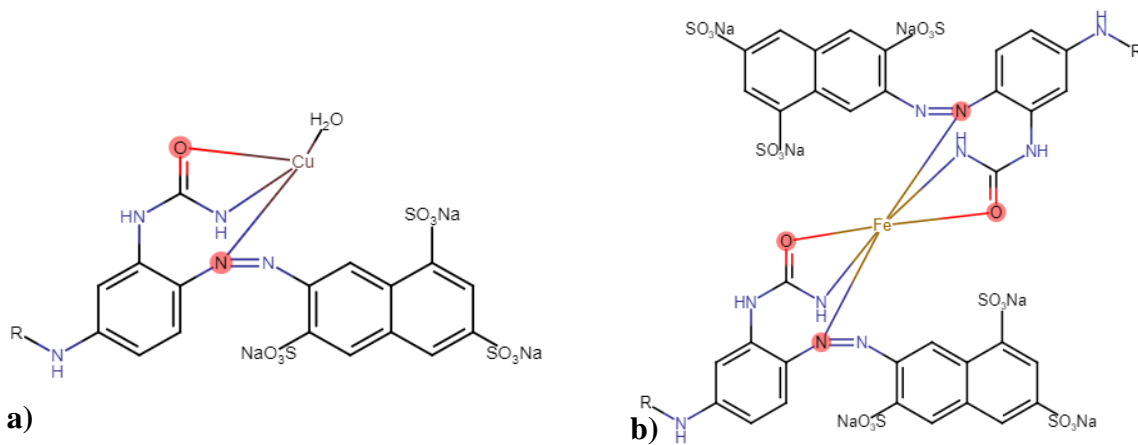
No Anexo A, constam alguns exemplos de complexos corante/metál para os corantes do tipo azo.

A presença de uma determinada quantidade de iões metálicos na água interfere com o rendimento colorístico dos corantes, isto porque os mesmos afetam o equilíbrio entre o grupo cromóforo e o auxocromo. No caso dos corantes reativos, apresentam um baixo peso molecular e são formados com base no equilíbrio entre o grupo cromóforo e o auxocromo. Quando esta estabilidade é afetada não se obtém a tonalidade pretendida (Technical Information.Pdf, n.d.). Como demonstrado na Figura 3.1 a), os metais podem ligar-se ao azoto do grupo azo, ou aos átomos de azoto e de oxigénio presentes na molécula do corante. Estas ligações químicas alteram os níveis de energia das orbitais e conseqüentemente a cor do corante. Esta alteração pode ocorrer devido à alteração do nível de energia das orbitais do ligante ou do próprio metal e pela criação de novas ligações entre o metal e o ligante.

Em seguida serão abordados os corantes em análise e as estruturas propostas para os complexos corante/metál. Os corantes em estudo que funcionam como ligantes são monodentados, bidentados e tridentados. Em todas as estruturas propostas o R representa o grupo reativo de cada corante. Em alguns casos foi necessário adicionar moléculas de água para completar o número de coordenação do metal. Para a elaboração destas estruturas teve-se em consideração as relações mais comuns na formação de complexos metálicos com corantes (1:1 e 1:2), o número de coordenação do metal e o tipo de ligante. De notar que as representações apresentadas são hipóteses criadas com base na informação bibliográfica disponível e na observação dos resultados dos trabalhos práticos, de referir também que a geometria apresentada pode não ser a correta, para tal seriam precisas estruturas em 3D.

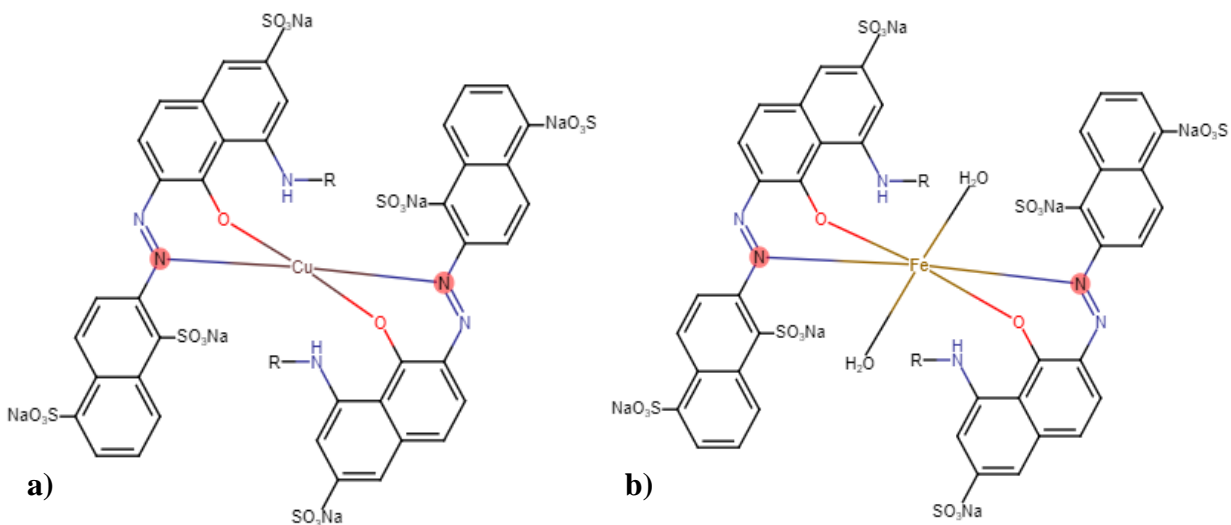
Para o corante *C.I. Reactive Yellow 145* que é um corante tridentado, =N, =O e -NH, estabeleceram-se ligações entre os mesmos e os metais, no caso do cobre estabeleceu-se uma relação 1:1. No caso do ferro estabeleceu-se uma relação 1:2, porque como o corante é tridentado apresenta 3 átomos dadores. Foi possível estabelecer ligações entre os metais e os átomos mencionados anteriormente, porque os mesmos se apresentam todos no mesmo plano. Embora a ligação entre os metais e o azoto pertencente ao grupo azo pareça muito próxima das restantes, esta era a única forma de realizar a mesma, uma vez que o oxigénio está perpendicular à molécula e está muito afastado do outro azoto pertencente ao grupo azo.

As estruturas propostas para os complexos cobre/corante e ferro/corante são apresentadas na Figura 3.3 a) e b), respetivamente.



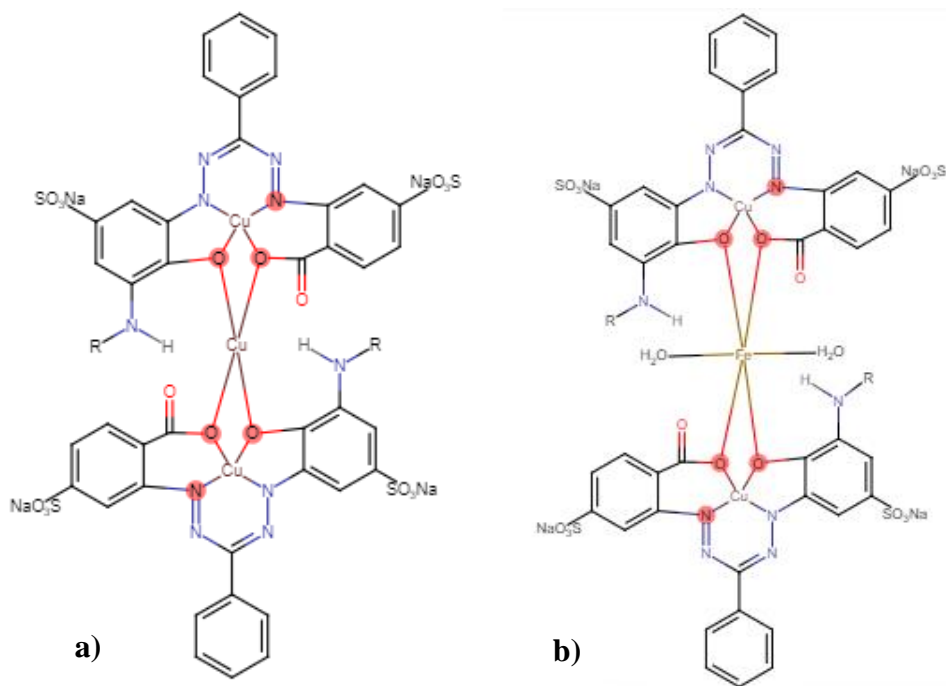
**Figura 3.3** - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante *C.I. Reactive Yellow 145*; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro.

O corante *C.I. Reactive Red 195* é bidentado, =N e -OH, neste caso foi possível estabelecer relação 1:2 para os dois metais. Neste caso a ligação ao metal foi realizada pelo azoto que não pertence ao mesmo anel que o oxigénio, uma vez que este apresenta mais espaço disponível para estabelecer ligações com outros compostos. As estruturas para estes complexos apresentam-se na Figura 3.4 a) e b).



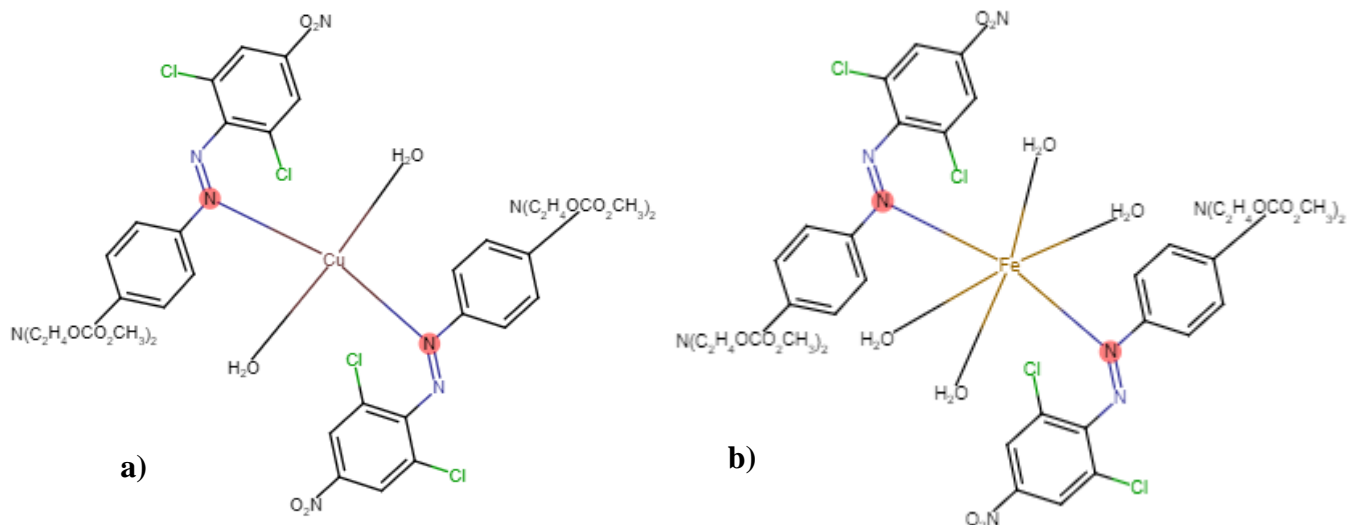
**Figura 3.4** - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante *C.I. Reactive Red 195*; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro.

Para o último corante reativo, o *C.I. Reactive Blue 221*, os complexos elaborados encontram-se na Figura 3.5 a) e b). Este corante é bidentado, pelos dois oxigénios ligados ao cobre já existente na estrutura do corante. As relações estabelecidas foram de 1:2.



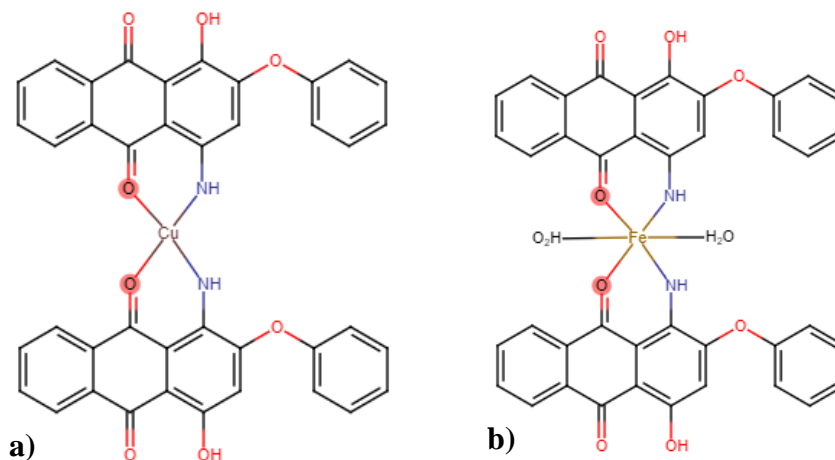
**Figura 3.5** - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante *C.I. Reactive Blue 221*; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro.

Relativamente aos corantes dispersos. O corante *C.I. Disperse Brown 19* é um corante monodentado, =N, e por isso para ambos os metais foram estabelecidas relações de 1:2, como se pode observar na Figura 3.6 a) e b). Optou-se por estabelecer a ligação a este azoto devido à presença do cloro como substituinte de um dos anéis aromáticos, isto porque o cloro é um composto grande e não apresentava tanto espaço para se estabelecer a ligação azoto/metálico.



**Figura 3.6** - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante *C.I. Disperse Brown 19*; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro.

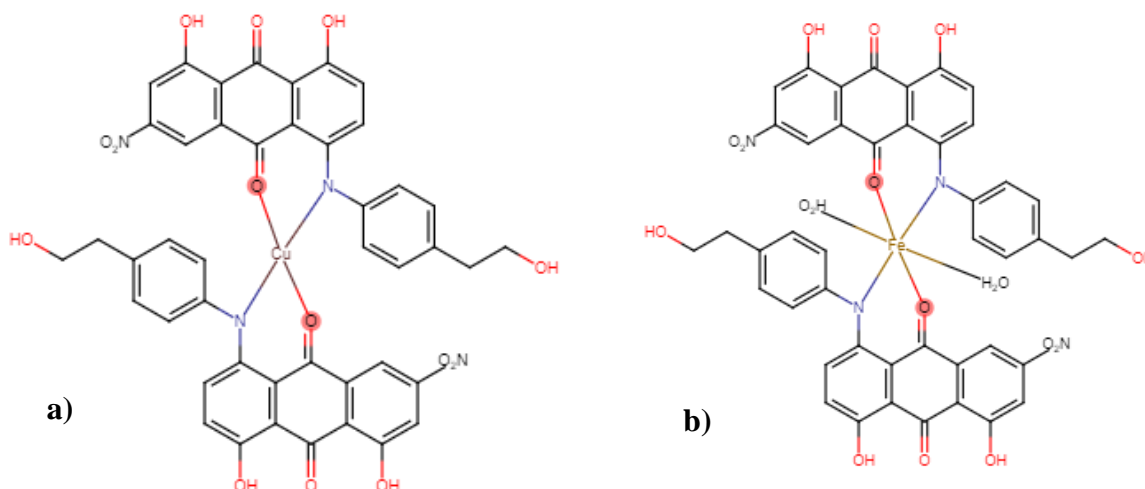
O corante *C.I. Disperse Red 311* é bidentado e existem, pelo menos, duas estruturas possíveis, -OH, =O e -NH<sub>2</sub>, =O. Optou-se pelas ligações com -NH<sub>2</sub> e =O, uma vez que o azoto apresenta mais espaço para estabelecer ligações e também porque como o oxigénio é mais eletronegativo e apresenta uma menor capacidade para partilhar eletrões. As estruturas propostas apresentam-se na Figura 3.7 a) e b).



**Figura 3.7** - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante *C.I. Disperse Red 311*; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro.

O corante *C.I. Disperse Blue 284*, é bidentado, -NH e =O, sendo que também é possível estabelecer ligações dativas com =O e -OH. Neste caso as ligações com os oxigénios apresentavam menor impedimento estérico, mas devido à afinidade do azoto para com o

cobre, optou-se por estabelecer ligações dativas com -NH e =O, com uma relação 1:2. As estruturas propostas apresentam-se na Figura 3.8 a) e b).

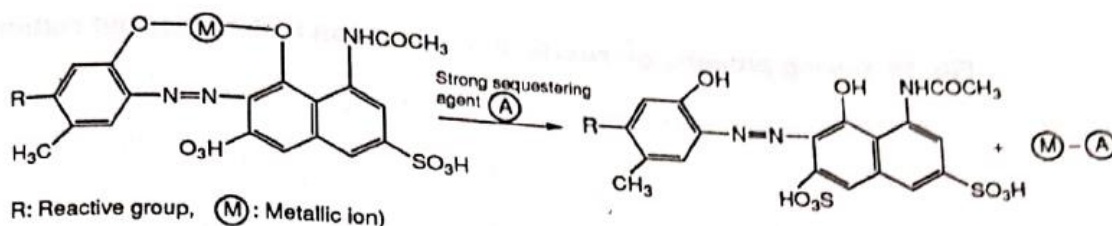


**Figura 3.8** - Estruturas propostas para os complexos metálicos com o corante *C.I. Disperse Blue 284*; a) complexo com cobre e b) complexo com ferro.

Os sequestrantes são ligantes multidentados capazes de formar quelatos com os iões metálicos, levando à formação de complexos solúveis em água. Após a formação destes complexos, o ião é praticamente removido da solução. A forma como o metal é eliminado da solução pode ser descrito pela Equação 3.4 (Valencia, 2005), considerando que  $M^{n+}$  é o ião metálico, que o  $S^{m-}$  é o agente sequestrante, tem-se que (Valencia, 2005):



Na Figura 3.9, encontra-se representada a reação entre um sequestrante e um corante reativo.



**Figura 3.9** - Reação de um sequestrante com um corante reativo (Technical Information.Pdf, n.d.).

De acordo com a Figura 3.9, o ião metálico (M) encontrava-se ligado aos dois átomos de oxigénio presentes no corante reativo, com a adição do sequestrante (A) estas ligações foram quebradas, restabelecendo-se a estrutura inicial do corante, originando um complexo sequestrante/metal.

A ação dos sequestrantes pode ser avaliada de acordo com a constante de estabilidade ( $\beta$ ), sendo que a mesma é dada por  $\beta = \log(K_s)$ . Quanto maior for a estabilidade, mais eficaz será o sequestrante (Tomasino, 1992). Na Tabela 3.1, estão presentes os valores de  $\beta$  para os vários tipos de sequestrantes de iões.

**Tabela 3.1-** Poder dos vários sequestrantes de acordo com a constante de estabilidade  $\beta$  (Valencia, 2005).

Sequestrantes	Ferro	Cobre	Referência
<b>Toxesperse 60</b>	33	19	(Valencia, 2005)
	21,6	19	(Tomasino, 1992)
<b>Toxesperse AP50</b>	28,9	13	(Valencia, 2005)
	14,6	17,4	(Tomasino, 1992)
<b>Toxal 3115</b>	19,6	18,95	(Valencia, 2005)
	19,6	23,2	(Salem, 2007)
<b>Toxal 5012/ Toxal 17N</b>	---	19,47	(Valencia, 2005)

Outra forma de avaliar os sequestrantes é de acordo com a facilidade com que formam quelatos com determinado metal, como se pode observar na Tabela 3.2. Quanto maior o número de pontos associado a cada metal, maior é a facilidade de o sequestrante formar quelato com o mesmo.

**Tabela 3.2 –** Formação de quelatos (Schwarz, 2013).

Sequestrantes	Toxesperse 60	Toxesperse AP50	Toxal 3115	Toxal 5012 e Toxal 17N
Fe	●●●●●	●●●	●●●●	●●●●●
Cu	●●	●●●●	●●●●●	●●●●●

Existem três tipos de sequestrantes: os orgânicos, fosfonatos e inorgânicos (Valencia, 2005). Os sequestrantes apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2, são do tipo fosfonatos, derivados do ácido fosforoso. Estes caracterizam-se por formarem complexos solúveis com iões metálicos, inibirem a corrosão, possuírem resistência à hidrólise e por apresentarem um efeito estabilizador das suspensões coloidais (Valencia, 2005). Os fosfonatos, para além de fixarem o átomo metálico em forma de quelato, evitam reações de outros átomos metálicos presentes, designando-se esta característica por efeito *threshold*. Uma das características mais importantes dos fosfonatos é este efeito, que consiste na estabilização de uma solução sobressaturada pela adição de pequenas quantidades de eletrólitos que atuam como inibidores

(Valencia, 2005). A ação deste efeito não é tão estável como o complexo formado, e por isso é necessária uma pequena quantidade de fosfonatos no processo de preparação para manter os minerais alcalino terrosos em solução nos banhos alcalinos. A pH entre 10 e 12 atinge-se o efeito máximo, mas o mesmo diminui muito quando o pH atinge os 14 (Wurster & Tubingrn, 1995).

Para a escolha do sequestrante é necessário ter-se em conta, os metais que se pretendem eliminar, as condições do processo (pH e temperatura), resistência à oxidação, efeito nos metais dos corantes no caso da tinturaria, e a solubilidade do complexo perante eletrólitos com elevada concentração (Valencia, 2005).

### 3.2. Interferência dos metais nos vários corantes

Por parte dos fabricantes de corantes, existe informação sobre a sensibilidade dos corantes ao ferro e ao cobre, na Tabela 3.3 apresentam-se os valores da interferência do ferro e do cobre nos corantes reativos em análise. Para esta classificação, utiliza-se uma escala de 1-5, sendo que o 1 é o que apresenta maior interferência e o 5 o que apresenta menor.

**Tabela 3.3** – Interferência do ferro e do cobre nos corantes reativos em estudo.

Corante	<i>C.I. Reactive Yellow 145</i>	<i>C.I. Reactive Red 195</i>	“Azul”	<i>C.I. Reactive Blue 221</i>	Referências
<b>Ferro</b>	4-5	4-5	4	4	(Wang, 2017)
<b>Cobre</b>	4	1-2	4-5	4-5	

Os valores registados na Tabela 3.3, significam que quanto menor o valor atribuído ao corante maior será a alteração do mesmo na presença do metal. Assim sendo para o ferro os corantes que apresentam maior sensibilidade são o “Azul” e o *C.I. Reactive Blue 221*. Para o cobre o que apresenta mais interferência é o *C.I. Reactive Red 195*.

Na Tabela 3.4, encontra-se a informação dos fabricantes dos corantes dispersos, sobre a interferência do ferro e do cobre nos mesmos.

**Tabela 3.4** - Estabilidade dos corantes dispersos relativamente ao ferro e ao cobre.

Estabilidade	<i>C.I. Disperse Brown 19</i>	<i>C.I. Disperse Red 311</i>	<i>Marino</i>
<b>Ferro</b>	Moderada	Muito boa	Boa
<b>Cobre</b>	Moderada	Moderada	Moderada
Referência	(Huntsman, 2007a)	(Huntsman, 2007b)	(Huntsman, 2007c)

De acordo com a Tabela 3.4, verifica-se que os corantes dispersos apresentam a mesma estabilidade para o cobre e que o *C.I. Disperse Red 311* é o que apresenta melhor estabilidade para o ferro.

### 3.3. A água de consumo na indústria têxtil

A água é um bem essencial à vida e em muitos países é um bem escasso devido às secas, resultantes da sua localização geográfica. As características da água proveniente da rede variam com a localização, em algumas zonas é considerada dura e noutra macia, devido à quantidade de sais dissolvidos que apresenta, por exemplo cálcio e magnésio. A presença dos mesmos facilita o depósito de calcário nos equipamentos (ERSAR, 2013).

Pode também acontecer a água apresentar uma tonalidade castanha ou avermelhada proveniente da presença de minerais como o ferro e/ou o manganês. Esta cor resulta de alterações na pressão ou na temperatura e velocidade da água, fazendo com que a mesma arraste consigo depósitos de ferro das tubagens metálicas (ERSAR, 2013). O ferro e o manganês podem ser encontrados na água sob a forma de bicarbonatos ou sulfatos e são prejudiciais para a indústria têxtil. No caso do tingimento a presença destes metais pode originar precipitações do corante e alteração na tonalidade e na solidez do tingimento (Cegarra, 1997).

Na indústria têxtil a água é utilizada para transportar os produtos químicos e para remover produtos indesejados presentes no substrato têxtil (S. Santos, 2009). Normalmente, antes de se utilizar a água, a mesma é tratada para que se eliminem, por exemplo o cálcio e o magnésio, para permitir uma uniformidade no tingimento (I. Ferreira, 2019). Na Tabela 3.5, apresenta-se a tolerância de alguns dos parâmetros para serem utilizados nos processos têxteis (Twardokus, 2004). A tabela completa apresenta-se no Anexo B.

**Tabela 3.5** - Tolerância de cada um dos parâmetros presentes na água para ser usada nos processos da indústria têxtil (Twardokus, 2004).

<b>Substância</b>	<b>Tolerância (mg/L)</b>
Dureza	<70 como CaCO <sub>3</sub>
Ferro	<0,3
Manganês	<0,05
Cobre	<0,01
Chumbo e metais pesados	<0,01

A água da indústria têxtil deve ser isenta dos constituintes, por exemplo do ferro, do cobre, manganês, metais pesados e dos restantes constituintes presentes na Tabela B.1, do Anexo B, uma vez que a presença dos mesmos, por exemplo no tingimento, pode levar à precipitação dos diferentes tipos de corantes. No caso dos corantes dispersos, estes podem não permitir que os mesmos se dissolvam ou então rotura das dispersões (Cegarra, 1997).



## 4. Materiais e métodos

No presente capítulo serão abordados os materiais e métodos utilizados para as análises da interferência dos constituintes da água no rendimento colorístico do tingimento com corantes reativos e corantes dispersos em algodão e poliéster, respetivamente. Estes constituintes, ferro, nitratos e cobre, e os respetivos valores de concentração, segundo diversos autores, encontram-se na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Parâmetros de análise da água e respetivos valores limite para não interferirem com o rendimento colorístico para várias combinações de iões.

<b>Ferro (ppm)</b>	< 0,02	0,3	0,05	< 0,05
<b>Nitratos (ppm)</b>	< 4	---	---	---
<b>Cobre (ppm)</b>	---	< 0,01	---	< 0,01
Referências	(Beleza, n.d.)	(Little, 1975)	(Beleza, n.d.)	(Twardokus, 2004)

### 4.1. Materiais

Para a avaliação da qualidade da água no comportamento tintorial dos corantes, foram analisados corantes reativos (100% algodão (CO)) e dispersos (poliéster (PES)), mais utilizados na indústria têxtil e que são mais sensíveis a variações, causando maiores problemas no tingimento.

Os corantes analisados, reativos e dispersos, encontram-se nas Tabelas 4.2 e 4.3, respetivamente, identificando a estrutura molecular, o nome de acordo com o *Colour Index* e o tipo de corante.

Na Tabela 4.2 e 4.3 não são apresentadas as estruturas químicas de dois corantes, um corante reativo, que será designado por “Azul” e um disperso designado por *Marino*. Ambos são misturas de corantes e como as suas formulações não são conhecidas não é possível determinar a sua estrutura química. Sabe-se apenas que o corante *Marino* é uma mistura dos três corantes apresentados na Tabela 4.3 e o corante “Azul”, como não se conhece nada, o estudo do mesmo será feito por aproximação ao corante *C.I. Reactive Blue 221*.

Tabela 4.2 - Corantes reativos.

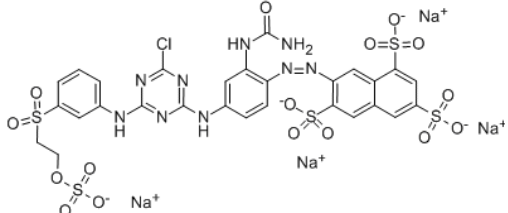
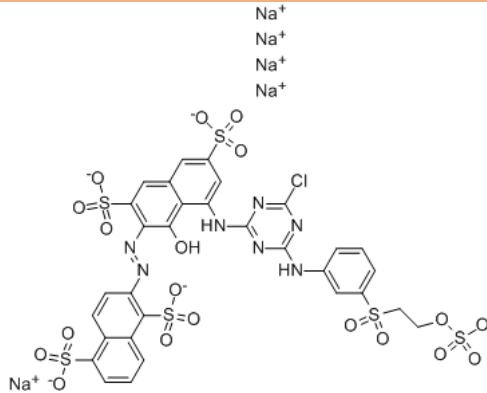
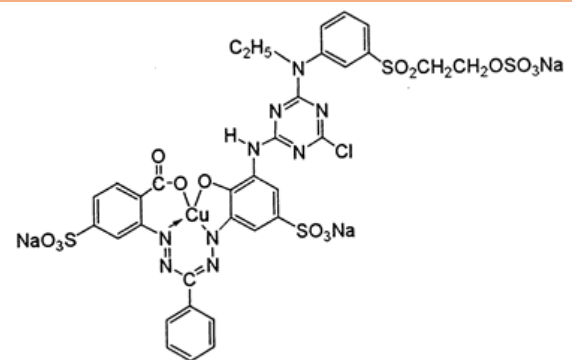
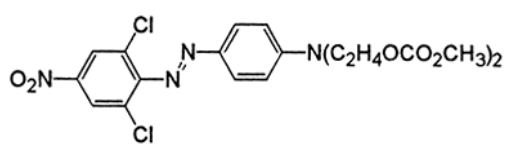
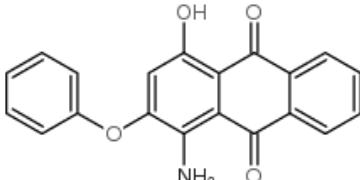
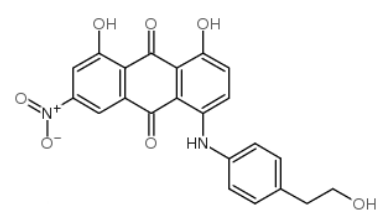
Colour Index	<i>C.I. Reactive Yellow 145</i>	<i>C.I. Reactive Red 195</i>	<i>C.I. Reactive Blue 221</i>
Fórmula química			
Tipo de corante	Azo	Azo	Azo metálico

Tabela 4.3 - Corantes dispersos.

Colour Index	<i>C.I. Disperse Brown 19</i>	<i>C.I. Disperse Red 311</i>	<i>C.I. Disperse Blue 284</i>
Fórmula química			
Tipo de corante	Azo	Antraquinona	Antraquinona

Para as tricromias, nos corantes reativos, foram criadas duas em bege e duas em cinza. Os corantes *C.I. Reactive Yellow 145* e o *C.I. Reactive Red 195* são comuns a todas elas, diferem apenas nos azuis utilizados, a tricromia bege utiliza o corante “Azul” e a tricromia cinza utiliza o corante *C.I. Reactive Blue 221*. Teve-se o cuidado de as tricromias da mesma cor apresentarem uma cor muito semelhante entre si. As formulações são apresentadas na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** – Formulações das tricromias com corantes reativos.

	<b>Bege LX</b>	<b>Bege C-BRF</b>	<b>Cinza LX</b>	<b>Cinza C-BRF</b>
<i>C.I. Reactive Yellow 145</i>	0,12%	0,12%	0,044%	0,044%
<i>C.I. Reactive Red 195</i>	0,04%	0,04%	0,0376%	0,036%
“Azul”	0,14%	---	0,152%	---
<i>C.I. Reactive Blue 221</i>	---	0,092%	---	0,10%

Nos corantes dispersos, as tricromias definidas foram o bege e o marinho, utilizando o *C.I. Disperse Blue 284* e o “Marino”, respetivamente, sendo que *C.I. Disperse Brown 19* e o *C.I. Disperse Red 311*, são comuns nas duas tricromias, como se pode observar na Tabela 4.5.

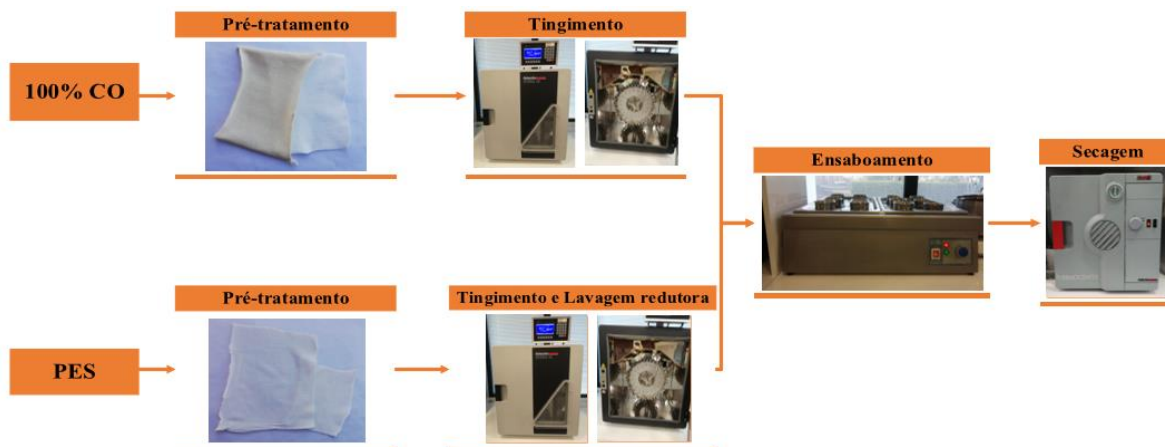
**Tabela 4.5** - Formulações das tricromias com corantes dispersos.

	<b>Bege</b>	<b>Marinho</b>
<i>C.I. Disperse Brown 19</i>	0,10%	0,60%
<i>C.I. Disperse Red 311</i>	0,001%	0,43%
“Marino”	---	1,53%
<i>C.I. Disperse Blue 284</i>	0,06%	---

Relativamente aos sequestrantes, foram utilizados os que apresentavam melhor desempenho, todos os apresentados na Tabela 3.1 e 3.2 perante o ferro e o cobre. Os testes apenas foram realizados nos ensaios em que se alterou a quantidade de ferro. Todos os sequestrantes utilizados são do tipo fosfonatos.

## 4.2. Métodos de análise

Em relação ao tingimento, ambos os tipos de corantes, reativos e dispersos, foram aplicados pelo processo de esgotamento, utilizando a máquina de tingimento laboratorial. Na Figura 4.1, encontram-se representadas as etapas necessárias para o tingimento com os corantes reativos e com os corantes dispersos.

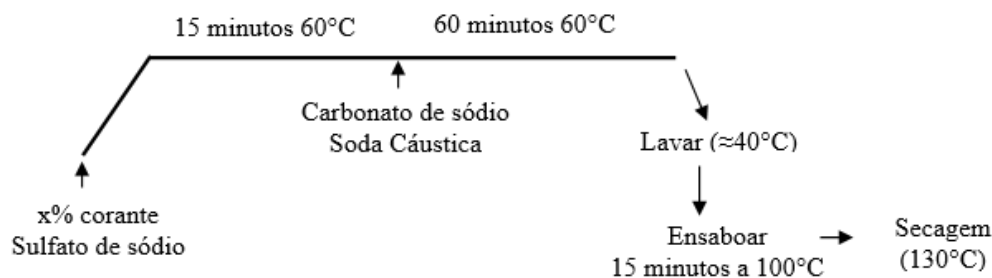


**Figura 4.1** - Processo de tingimento de fibras 100% CO com corantes reativos e da fibra PES com corantes dispersos.

A partir da Figura 4.1 pode constatar-se que o processo para o tingimento com corantes é constituído por quatro etapas. Para o caso dos ensaios com corantes reativos e algodão, primeiro realiza-se um pré-tratamento da fibra, que consiste num branqueio da mesma e tem como finalidade passar a fibra do estado em cru para tratado, pela eliminação de impurezas que iriam afetar o tingimento e também para tornar a fibra mais hidrofílica de modo a que seja possível efetuar o tingimento.

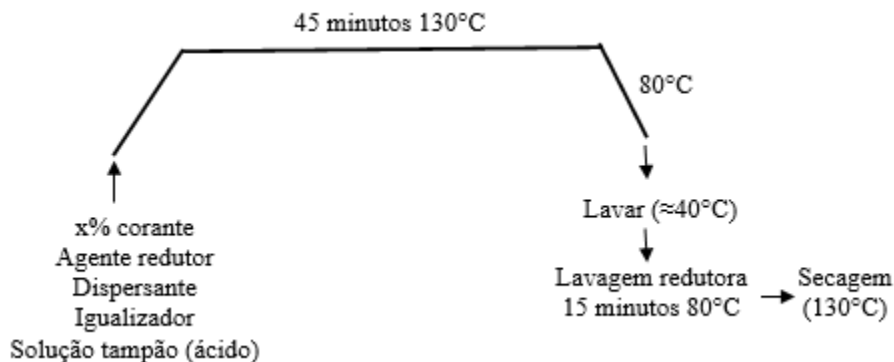
O tingimento foi realizado numa razão de banho de 1:10. Para tal a malha foi cortada de forma a ter um peso de 5 g para um banho de 50 mL. Os primeiros ensaios foram realizados com a água sem alteração, ou seja, sem adição de ferro, cobre ou nitratos, para os corantes unitários e para as tricromias definidas para este tipo de corantes. As amostras permaneceram na máquina de tingimento durante 15 minutos a 60°C, após este tempo foram retiradas e adicionou-se a quantidade de carbonato de sódio e de soda cáustica, determinada previamente. De modo a finalizar o tingimento, permaneceram na máquina durante mais 60 minutos a 60°C. Em seguida, os ensaios foram lavados e colocados a ensaboar para retirar o corante que não se fixou covalentemente à fibra, este processo ocorre durante 15 minutos a 100°C. Por fim, foram novamente lavadas com água a cerca de 40°C e colocadas a secar na

estufa a 130°C. Na Figura 4.2, apresenta-se um esquema do processo para uma melhor percepção do mesmo.



**Figura 4.2** –Esquema do processo de tingimento com corantes reativos.

No tingimento do poliéster com corantes dispersos foi realizado um pré-tratamento, mas neste caso foi apenas uma fervura alcalina para que, tal como no tingimento do algodão, se retirassem impurezas presentes na malha. Utilizou-se a mesma razão de banho que no algodão. Para o tingimento as amostras são colocadas na máquina de tingimento a 130°C durante 45 minutos, em seguida a temperatura tem de descer até aos 80°C. Neste caso é realizada uma lavagem redutora que tem como finalidade extrair o corante que fica depositado na superfície da fibra, que não se difundiu para o interior da mesma na totalidade. Esta etapa é realizada na máquina de tingimento a 80°C durante 15 minutos. Posteriormente as amostras são lavadas com água quente (cerca de 40°C) e secas na estufa, no máximo até 120°C. Na Figura 4.3 apresenta-se o esquema do processo de tingimento com corantes dispersos.



**Figura 4.3** - Esquema do processo de tingimento com corantes dispersos.

Os ensaios posteriores foram realizados nas mesmas condições alterando-se apenas a qualidade da água, ou seja, foram acrescentadas quantidades de ferro, cobre e nitratos conforme se apresenta na secção 4.3.

### 4.3. Análise do banho de tingimento

De modo a garantir a uniformidade do estudo, foram armazenados 500 L de água da rede pública no dia 12-04-2021 e uma amostra da mesma foi encaminhada para o Centro de Estudos de Águas para analisar os parâmetros em estudo. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6** - Registo dos parâmetros analisados pelo Centro de Estudos de Águas.

Substância	Ferro	Nitratos	Cobre
Quantidade (mg/L)	<0,05	6,40	<0,10

Para cada um dos ensaios foram preparadas soluções de água com as quantidades pretendidas dos metais e nitratos, encontrando-se os respetivos valores apresentados na Tabela 4.7. O exemplo de cálculo para o cobre encontra-se no Anexo C tendo os restantes cálculos (ferro e nitratos) sido feitos de igual forma. Para a preparação das amostras foram utilizados os seguintes reagentes:

- Solução de água com cobre – Sulfato de cobre;
- Solução de água com nitratos – Nitrato de potássio;
- Solução de água com ferro – Cloreto de ferro III, hexahidratado.

**Tabela 4.7** - Concentrações usadas para os vários contaminantes da água.

Corantes	Ferro (ppm)					Nitratos (ppm)			Cobre (ppm)		
Reativos	0,09	0,15	1,05	2,05	20,05	8,85	10,4	12,4	0,12	0,6	20,10
Dispersos			-								

Tal como referido anteriormente foram realizados ensaios com as quantidades dos metais e nitratos presentes na Tabela 4.7. Após a verificação de qual a influência dos mesmos no comportamento tintorial dos corantes, foram realizados ensaios com a adição de sequestrantes de iões de modo a perceber se com a adição dos mesmos era possível melhorar o rendimento colorístico. Todos os ensaios realizados foram lidos no espectrofotómetro *X-RITE Color i5*, para determinar a influência dos metais e nitratos e dos sequestrantes na cor e no rendimento colorístico de cada ensaio.

## 5. Resultados e discussão

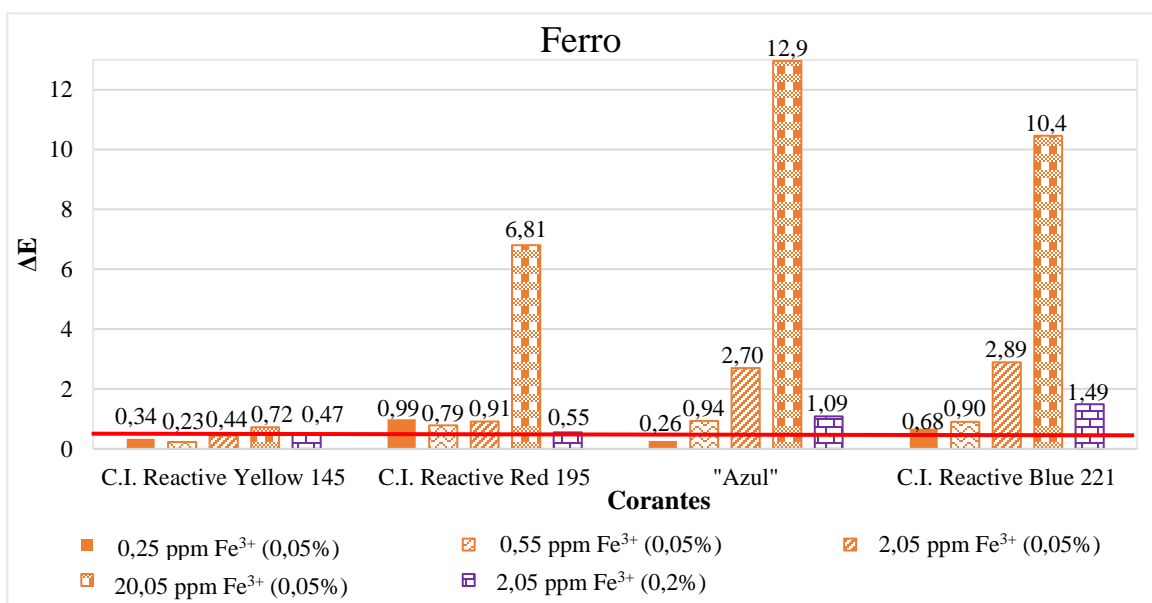
Começou-se pela realização dos ensaios de tingimento com corantes reativos e dispersos sem alteração da água, que posteriormente foram utilizados para comparar com os ensaios com alteração da mesma, por adição do ferro, cobre e nitratos e posteriormente por adição dos sequestrantes.

As amostras tingidas foram analisadas por espectrofotometria obtendo-se o parâmetro  $\Delta E$  definido na secção 2.3. Considerou-se uma tolerância de 0,40, ou seja, uma amostra é aprovada quando apresenta um  $\Delta E$  menor ou igual a este valor. A referida tolerância é representada em todos os gráficos que se seguem com uma linha horizontal a vermelho.

### 5.1. Influência dos metais, ferro e cobre, e nitratos nos corantes unitários reativos

Foi analisada a interferência dos vários metais e dos nitratos no tingimento dos corantes unitários, mas este estudo apenas foi realizado para os corantes reativos.

Na Figura 5.1, apresenta-se o  $\Delta E$  entre os ensaios com **alteração de ferro** e o padrão (ensaio sem alteração) para 0,05% e 0,2% de corante. As tabelas com as leituras obtidas a partir do espectrofotómetro, encontram-se no Anexo D, Tabela D.1 a D.8.



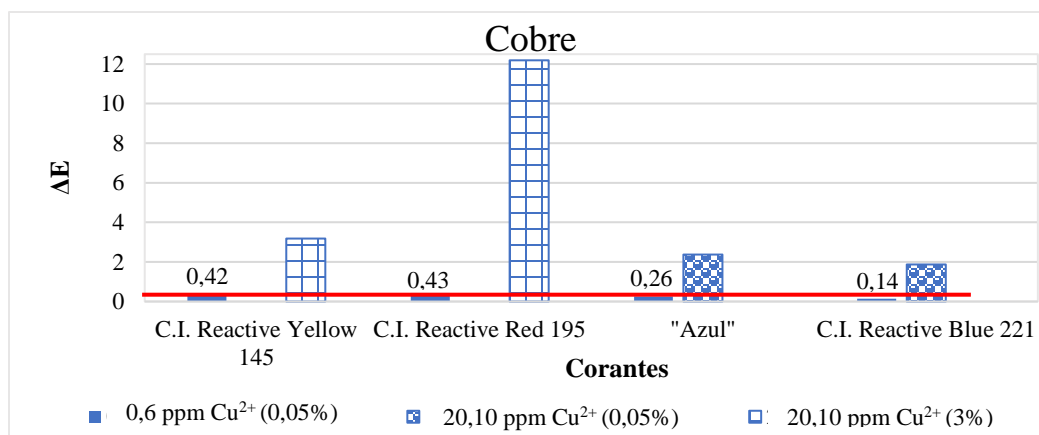
**Figura 5.1** -  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de ferro e de corante.

Como se pode observar pela Figura 5.1, os corantes com maior alteração, ou seja, maior diferença perante o padrão, são os corantes azuis (“Azul” e *C.I. Reactive Blue 221*). Os resultados vão de encontro ao registado na literatura (Tabela 3.3), uma vez que na presença do ferro são os que apresentam maior sensibilidade. Outro motivo, pode ser por apresentarem o cobre na sua constituição e após a formação do complexo, ficam com dois metais na sua composição (Figura 3.5 b)), o que pode afetar ainda mais a estabilidade entre o grupo cromóforo e o auxocromo e conseqüentemente a cor final.

De acordo com a Figura 5.1, também se pode verificar que apenas três ensaios são aprovados, ou seja, que apresentam um  $\Delta E \leq 0,40$  (abaixo da linha vermelha). Sendo eles, o corante *C.I. Reactive Yellow 145* para 0,25 e 0,55 ppm de  $Fe^{3+}$  e o “Azul” para 0,25 ppm de  $Fe^{3+}$ . Em geral, os ensaios não estão de acordo com o esperado, uma vez que com o aumento da quantidade de ferro se esperava um aumento do  $\Delta E$  e o mesmo apenas se verificou para os corantes azuis com 0,05% de corante. No caso dos corantes *C.I. Reactive Yellow 145* e *C.I. Reactive Red 195*, verifica-se uma diminuição do  $\Delta E$  dos 0,25 para os 0,55 ppm de ferro para 0,05% de corante, os ensaios foram repetidos e obtiveram-se os mesmos resultados. Verificou-se que com o aumento da concentração de ferro, 2,05 para 20,05 ppm, as amostras se apresentam mais amarelas e isto pode dever-se à cor da própria solução de ferro, a alteração provocada pelo ferro, ou uma conjugação de ambas as situações.

Realizaram-se ensaios com uma quantidade diferente de corante para a mesma concentração de ferro, 2,05 ppm, de modo a avaliar se a interferência seria a mesma ou não. Verificou-se que apenas o corante *C.I. Reactive Yellow 145* apresentou praticamente o mesmo  $\Delta E$ , para igual quantidade de corante e a mesma concentração de ferro, os restantes foram todos inferiores. Com isto pode-se concluir que a quantidade de ferro existente em solução não é suficiente para interagir com a percentagem de corante presente na solução, não causando uma influência tão significativa na cor. Com estes resultados pode concluir-se que os corantes unitários sofrem alterações a partir dos 0,25 ppm de  $Fe^{3+}$ , o que é corroborado pelos valores apresentados na Tabela 4.1.

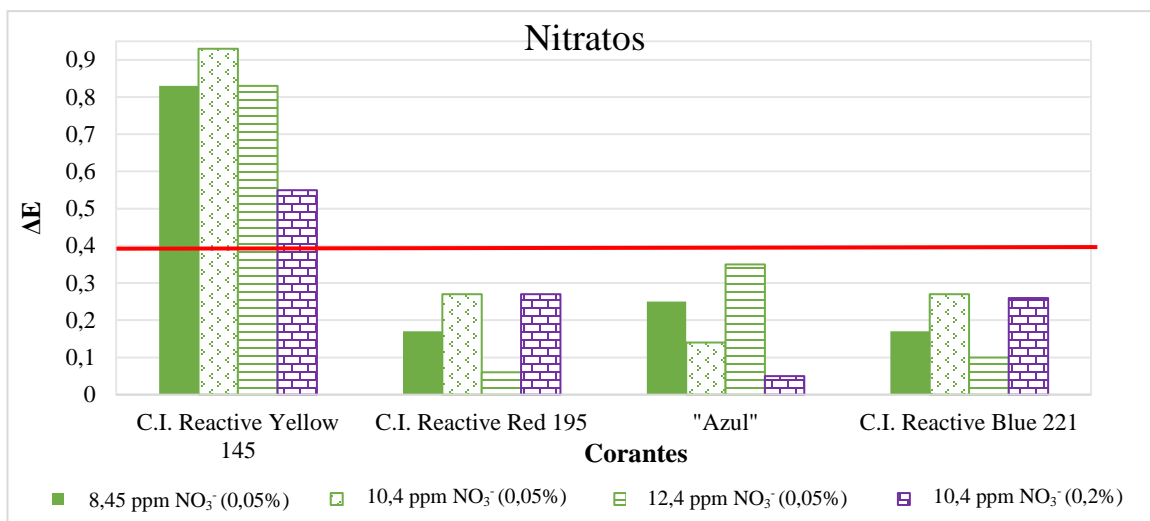
Na Figura 5.2 encontram-se os resultados obtidos para a **interferência de cobre**, nos vários corantes.



**Figura 5.2** -  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de cobre e de corante.

Segundo a literatura (Tabela 3.3) o corante *C.I. Reactive Red 195* apresenta maior sensibilidade à presença do cobre, isto é verificado pelos resultados obtidos, uma vez que é o que apresenta maior diferença entre a amostra e o padrão. No caso dos azuis são os que apresentam menor interferência, uma vez que, o cobre já pertence à sua constituição sendo que é também o que lhes confere a cor azul. Com base na Figura 5.2, pode verificar-se que tal como esperado, com o aumento da concentração de cobre na solução maior é a diferença entre o padrão e a amostra ( $\Delta E$ ). Pode constatar-se que os corantes unitários sofrem alterações por parte do cobre a partir dos 0,6 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , que vão de encontro ao referido na Tabela 4.1. No Anexo D, apresentam-se as tabelas (D.9 a D.12) completas com os resultados para os ensaios com interferência do cobre.

Relativamente à **interferência dos nitratos**, não existem dados na literatura e os resultados para esta alteração estão presentes na Figura 5.3. Tal como para os iões anteriores, no Anexo D, apresentam-se as tabelas (D.13 a D.20) com todos os resultados para esta análise.



**Figura 5.3** -  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de nitratos e de corante.

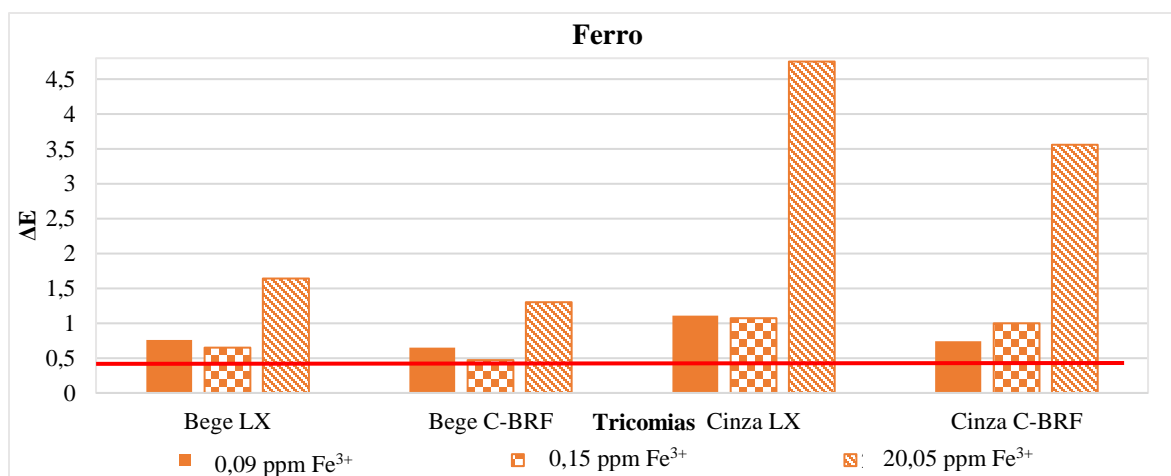
Analisando a Figura 5.3, verifica-se que o corante com maior alteração em todas as quantidades de nitratos é o *C.I. Reactive Yellow 145*. De acordo com a Figura 5.3, pode verificar-se também que com o aumento da concentração de nitratos o  $\Delta E$ , em alguns casos, diminui. Isto vai contra o esperado, uma vez que com o aumento da interferência se espera um aumento da diferença entre o padrão e a amostra. Para 0,05 % de corante, verifica-se uma tendência crescente do  $\Delta E$  para o *C.I. Reactive Yellow 145*, *C.I. Reactive Red 195* e *C.I. Reactive Blue 221* ao passar de 8,45 para 10,4 ppm de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e uma tendência decrescente do mesmo ao passar de 10,4 ppm para 12,4 ppm de nitratos. O corante “Azul” apresentou uma tendência oposta a esta. Para a alteração com nitratos pode concluir-se que o *C.I. Reactive Yellow 145* apresenta alterações (com valores de  $\Delta E$  acima de 0,4) a partir dos 8,45 ppm sendo de salientar que isto poderá ocorrer para concentrações mais baixas que não foram testadas. Os corantes azuis e o *C.I. Reactive Red 195* foram os que demonstraram menos alterações, sendo que foram os três aprovados para as várias interferências de nitratos e diferentes quantidades de corantes. Isto significa que os mesmos poderão eventualmente sofrer influência por parte dos nitratos a partir dos 12,4 ppm.

Para a interferência com nitratos, realizou-se ainda o estudo com uma quantidade diferente de corante (0,2%), para a mesma quantidade de nitratos, 10,4 ppm. Para estas concentrações de corante verificou-se que apenas no corante *C.I. Reactive Red 195* e no corante *C.I. Reactive Blue 221* se obteve um  $\Delta E$  praticamente igual nas duas quantidades de corante. Tal

como na interferência com o ferro, isto permite concluir que o aumento da concentração do corante não permite que a interferência por parte dos nitratos, seja tão significativa como para percentagens mais baixas do mesmo.

## 5.2. Influência dos metais, ferro e cobre, e nitratos nas tricromias de corantes reativos

Analisam-se seguidamente os resultados relativos às **interferências de ferro** nas tricromias dos corantes reativos. Na Figura 5.4 apresenta-se a relação entre o  $\Delta E$  e as tricromias para as alterações com ferro.



**Figura 5.4** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de ferro nas tricromias com corantes reativos.

Conforme se pode verificar na Figura 5.4, a tricromia com maior alteração foi o Cinza LX em todas as concentrações de ferro e que nenhuma das tricromias foi aprovada. Isto permite concluir que as tricromias sofrem alterações com interferência do ferro a partir dos 0,09 ppm de Fe<sup>3+</sup> o que vai de encontro ao registado na literatura (Tabela 4.1).

Na Tabela 5.1, encontram-se registados os resultados para L, dL, a, da, b e db obtidos para as alterações com ferro.

**Tabela 5.1** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes reativos para as alterações de ferro.

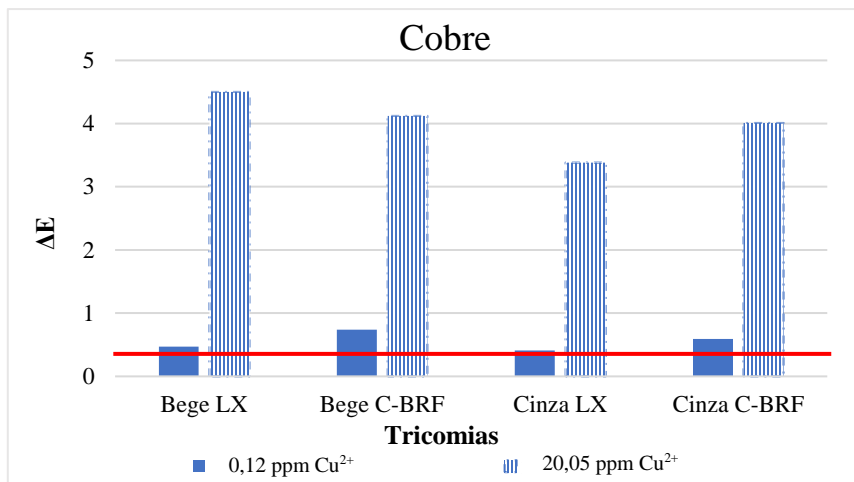
	(ppm)	dL	L	da	a	db	b
<b>Bege LX</b>	Padrão	----	64,01	---	1,61	---	7,97
	0,09	-0,29	+ ESCURO	-0,38	+ VERDE	-0,66	+ AZUL
	0,15	0,54	+ CLARO	-0,39	+ VERDE	-0,36	+ AZUL
	20,05	0,49	+ CLARO	-0,2	+ VERDE	1,69	+ AMARELO
<b>Bege C-BRF</b>	Padrão	---	63,24	---	1,2	---	8,01
	0,09	0,73	+ CLARO	-0,01	+VERDE	-0,63	+AZUL
	0,15	1,08	+ CLARO	-0,09	+VERDE	-0,01	+AZUL
	20,05	0,39	+ CLARO	-0,2	+VERDE	1,33	+AMARELO
<b>Cinza LX</b>	Padrão	---	65,13	---	1,85	---	-4,19
	0,09	-0,7	+ ESCURO	0,21	+VERMELHO	-0,95	+AZUL
	0,15	-0,2	+ESCURO	0,57	+VERMELHO	-0,76	+AZUL
	20,05	-1,34	+ESCURO	0,07	+VERMELHO	3,84	+AMARELO
<b>Cinza C-BRF</b>	Padrão	---	64,25	---	1,98	---	64,25
	0,09	0,27	+CLARO	-0,21	+VERMELHO	-0,57	+AZUL
	0,15	-0,61	+ESCURO	0	+VERMELHO	-0,86	+AZUL
	20,05	1,02	+ESCURO	-0,48	+VERDE	3,06	+AMARELO

Analisando a Tabela 5.1, pode verificar-se que no caso dos beges os fatores com maior alteração são o vermelho (parâmetro a) e o amarelo (parâmetro b). A cor que se observa é a complementar aquela que foi absorvida e por esse motivo é que as amostras ficam mais verdes e mais azuis. No caso dos cinzas são os corantes verde e amarelo que sofrem mais alterações e por este motivo as amostras ficam mais vermelhas e mais azuis. Uma solução com 20 ppm de  $Fe^{3+}$  corresponde a uma concentração demasiado elevada uma vez que dificilmente se encontra esta quantidade de ferro na água proveniente da rede pública, poços ou furos. Os resultados obtidos refletem esse excesso, e a cor obtida pode dever-se à tonalidade da própria solução de ferro, que era amarela.

O fator verde, corresponde ao corante azul e ao corante amarelo presentes nas tricromias, mas é preciso ter em conta a informação do parâmetro b. Isto porque se os resultados das leituras no espectrofotómetro indicarem que a amostra ficou mais vermelha e amarela, significa que o fator verde vai ter uma maior interferência no corante azul, enquanto que se os dados assinalarem vermelho e azul, significa que afeta o corante azul e o corante amarelo,

mas com mais incidência no amarelo. Com isto pode concluir-se que de entre todos os corantes, o que apresenta maior alteração é o *C.I. Reactive Yellow 145*, que não está de acordo com as conclusões dos ensaios com os corantes unitários.

Relativamente a **interferência do cobre**, na Figura 5.5, apresenta-se o  $\Delta E$ , obtido para cada tricromia.



**Figura 5.5** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de cobre nas tricromias com corantes reativos.

De acordo com a Figura 5.5, pode verificar-se que nenhuma das tricromias foi aprovada e a que apresenta uma maior interferência por parte do cobre, para 0,12 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , é o Bege C-BRF e para 20,10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  é o Bege LX. Com os resultados obtidos pode concluir-se que uma concentração de 0,12 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , já afeta o normal desempenho dos corantes reativos destas quatro tricromias.

Na Tabela 5.2, encontram-se os resultados L, dL, a, da, b e db obtidos para as alterações com cobre.

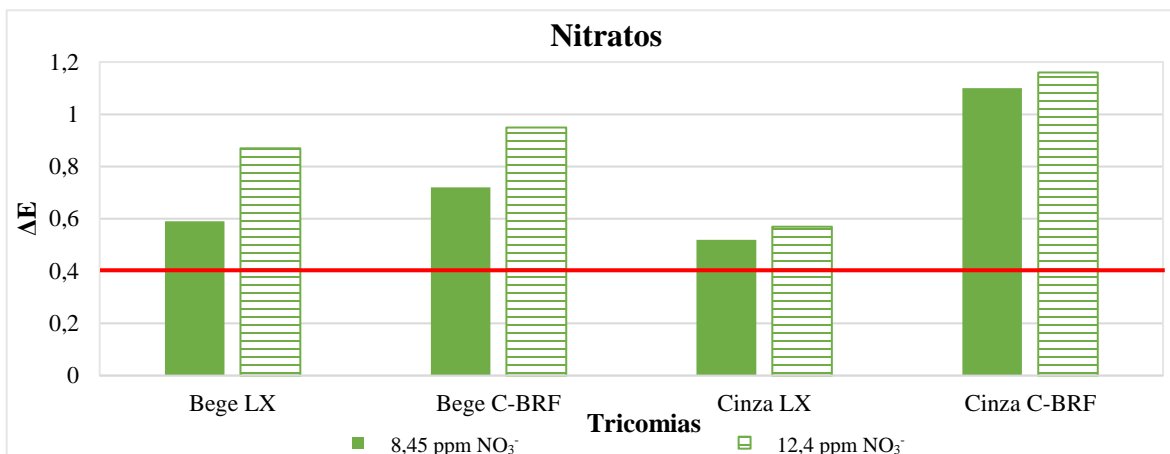
**Tabela 5.2** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes reativos para as diferentes concentrações de cobre usadas.

	(ppm)	dL	L	da	a	db	b
<b>Bege LX</b>	Padrão	---	62,78	---	1,64	---	7,74
	0,12	0,64	+CLARO	-0,24	+VERDE	-0,28	+AZUL
	20,10	0,59	+CLARO	-2,98	+VERDE	0,6	+AMARELO
<b>Bege C-BRF</b>	Padrão	---	61,6	---	1,33	---	7,59
	0,12	1,28	+CLARO	-0,3	+VERDE	-0,37	+AZUL
	20,10	0,98	+CLARO	-2,8	+VERDE	0,27	+AMARELO
<b>Cinza LX</b>	Padrão	---	63,74	---	1,92	---	-4,22
	0,12	0,59	+CLARO	0,05	+VERMELHO	-0,3	AZUL
	20,10	0,74	+CLARO	-2,54	+VERDE	0	+AMARELO
<b>Cinza C-BRF</b>	Padrão	---	62,95	---	2,1	---	-4,53
	0,12	1,38	+CLARO	0,06	+VERMELHO	0,13	+AMARELO
	20,10	1,07	+CLARO	-3	+VERDE	-0,1	AZUL

Analisando a Tabela 5.2, pode constatar-se que as tricromias beges, se apresentam mais verdes e mais azuis para 0,12 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  e para os 20 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  apresentam-se mais verdes e mais amarelas. Nas tricromias cinza os resultados já não foram tão uniformes. Para o Cinza LX, com menor quantidade de cobre a amostra tornou-se mais vermelha e mais azul, e na quantidade superior, mais verde e mais amarela. No Cinza C-BRF aconteceu o oposto relativamente à cor amarela e azul. Para os 0,12 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  a cor tornou-se mais vermelha e mais amarela e para os 20,10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  ficou mais verde e mais azul. Os resultados para as tricromias bege para ambas as concentrações de cobre e nas tricromias cinza para 20,10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , verificam (Tabela 3.3) o registado na literatura em que o corante mais sensível ao cobre foi o *C.I. Reactive Red 195*.

A maior alteração registada na tricromia Cinza C-BRF que apresenta o corante *C.I. Reactive Blue 221*, pode dever-se ao facto de na mesma estrutura ocorrer a junção de dois metais, como se pode observar na Figura 3.5 a), o que afeta a estabilidade entre o grupo cromóforo e o auxocromo e consequentemente a cor final.

Na Figura 5.6, apresenta-se a diferença entre os padrões e as amostras para as diferentes tricromias com corantes reativos, para a **interferência com nitratos**.



**Figura 5.6** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de nitratos nas tricromias com corantes reativos.

Com a interferência dos nitratos, nenhuma das tricromias foi aprovada, como se pode observar na Figura 5.6, e a que apresentou uma maior alteração foi o Cinza C-BRF, para ambas as concentrações de nitratos. Pode também verificar-se que a partir dos 8,45 ppm o tingimento é afetado. Embora os nitratos não apresentem um impacto tão grande no tingimento, quando comparado com os resultados obtidos para o ferro e para o cobre.

Na Tabela 5.3, apresentam-se os restantes parâmetros avaliados para a interferência dos nitratos.

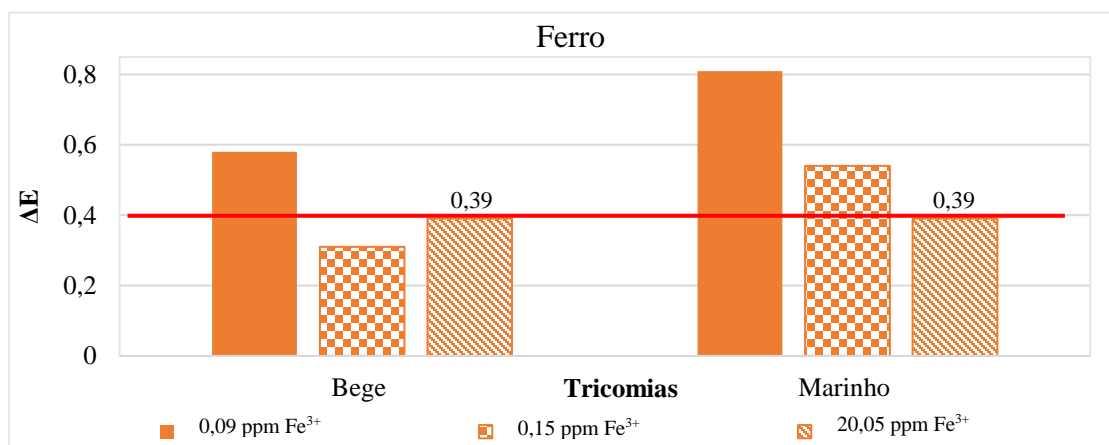
**Tabela 5.3** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes reativos para as alterações de nitratos.

	(ppm)	dL	L	da	a	db	b
<b>Bege LX</b>	Padrão	---	63,13	---	1,53	---	7,92
	8,45	0,23	+CLARO	-0,38	+VERDE	-0,27	+AZUL
	12,4	-0,25	+ESCURO	-0,57	+VERDE	-0,36	+AZUL
<b>Bege C-BRF</b>	Padrão	---	62,44	---	1,18	---	7,69
	8,45	0,89	+CLARO	-0,4	+VERDE	-0,31	+AZUL
	12,4	1,67	+CLARO	-0,34	+VERDE	-0,55	+AZUL
<b>Cinza LX</b>	Padrão	---	64,16	---	1,77	---	-4,21
	8,45	-0,07	+ESCURO	0,3	+VERMELHO	-0,35	+AZUL
	12,4	0,77	+CLARO	-0,29	+VERDE	-0,22	+AZUL
<b>Cinza C-BRF</b>	Padrão	---	63,7	---	1,95	---	-4,33
	8,45	0,3	+CLARO	-0,48	+VERDE	-0,74	+AZUL
	12,4	1,68	+CLARO	-0,7	+VERDE	-0,09	+AZUL

Apenas o Cinza LX com 8,45 ppm  $\text{NO}_3^-$  ficou mais vermelho e azul, os restantes tornaram-se mais verdes e azuis que o padrão. Isto significa que na generalidade os corantes mais afetados foram o *C.I. Reactive Yellow 145* e o *C.I. Reactive Red 195*. Estes resultados vão de encontro às conclusões relativas aos corantes unitários, uma vez que o que sofreu mais alteração foi o *C.I. Reactive Yellow 145*, seguido do corante *C.I. Reactive Red 195*.

### 5.3. Influência dos metais, ferro e cobre, e nitratos nas tricromias de corantes dispersos

Em seguida são apresentados os resultados dos ensaios com os corantes dispersos. Na Figura 5.7 e na Tabela 5.4 apresentam-se os resultados da **interferência do ferro** para diferentes concentrações deste ião metálico.



**Figura 5.7** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de ferro nas tricromias com corantes dispersos.

Relativamente às tricromias com corantes dispersos (formulação na Tabela 4.5), como se pode observar na Figura 5.7, para 0,15 ppm de  $\text{Fe}^{3+}$  apenas foi aprovado o Bege e para 20,05 ppm foram aprovados o Bege e o Marinho. Constata-se também que na generalidade a tricromia que apresenta maior interferência é o Marinho. Esta irregularidade nos resultados dos corantes dispersos pode dever-se ao facto de serem de molécula grande e ser difícil a sua dispersão.

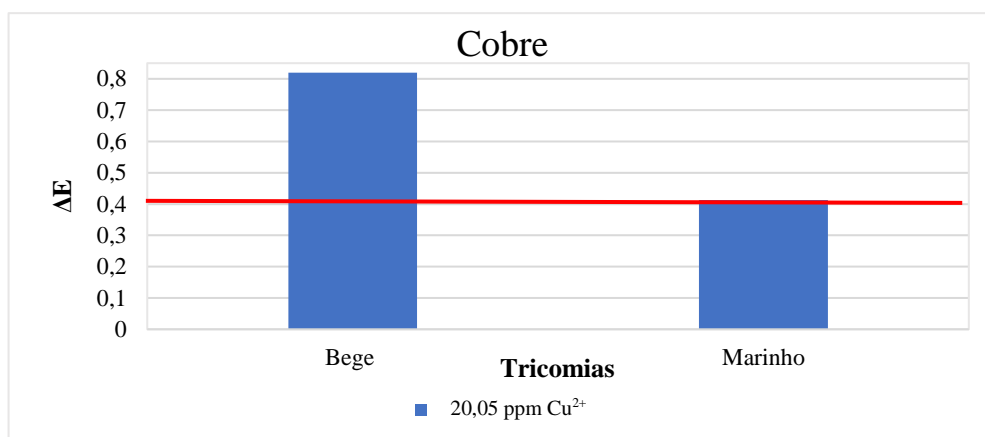
**Tabela 5.4** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes dispersos para as alterações de ferro.

	(ppm)	dL	L	da	a	db	b
<b>Bege</b>	Padrão	---	59,36	---	-0,94	---	6,49
	0,09	-0,2	+ESCURO	0,16	+VERMELHO	-0,57	+AZUL
	0,15	-0,59	+ESCURO	0,14	+VERMELHO	0,03	+AMARELO
	20,05	0,48	+CLARO	-0,21	+VERDE	-0,17	+AZUL
<b>Marinho</b>	Padrão	---	19,89	---	2,98	---	-8,87
	0,09	0,48	+CLARO	0,09	+VERMELHO	0,71	+AMARELO
	0,15	0,5	+CLARO	-0,07	+VERDE	0,4	+AMARELO
	20,05	-0,34	+ESCURO	0,22	+VERMELHO	-0,07	+AZUL

Como se pode verificar na Tabela 5.4, os resultados são muito diferentes, entre as próprias tricromias. Pode constatar-se que o Bege se torna mais vermelho e azul, sofrendo por isso mais alterações na cor verde e amarela, ou seja, apresenta mais alterações no corante amarelo (*C.I. Disperse Brown 19*). Enquanto o Marinho, se tornou mais vermelho e amarelo, afetando por isso a cor verde e azul, neste caso sofreu mais alterações no corante azul (*Marino*). Pode assim concluir-se que os corantes com maior alteração foram o *C.I. Disperse Brown 19* e o *Marino*. Os resultados vão de encontro aos dados da 3.4, isto porque, de todos, os corantes amarelo e o corante azul são os que apresentam menor estabilidade perante o ferro.

Com o aumento da concentração de ferro na água, o esperado era que ocorressem alterações significativas, o mesmo não se verificou e isto pode dever-se ao facto de a solução de ferro ser preparada a partir de cloreto de ferro III. Esta solução tem muita tendência a precipitar, principalmente com o aumento da temperatura, devido à presença do ião férrico ( $Fe^{3+}$ ). Este é o caso do tingimento com corantes dispersos em que a temperatura chega aos  $130^{\circ}C$ , e ao ocorrer a precipitação do ferro este não chega a ligar-se ao corante e não causa alterações tão significativas na cor final como esperado para os 20,05 ppm de  $Fe^{3+}$ .

Relativamente às **interferências do cobre** os resultados encontram-se na Figura 5.8 e na Tabela 5.5. Foi realizada apenas uma análise para 20,10 ppm de cobre, como a mesma não apresentou alterações significativas, optou-se por não realizar mais ensaios, uma vez que a quantidade teria de ser muito superior e é algo que não se verifica na água da rede pública, isto porque o valor paramétrico para o cobre é de 2 ppm.



**Figura 5.8** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de cobre nas tricromias com corantes dispersos.

Para os 20,10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , como apresentado na Figura 5.8, percebe-se que, apesar de interferências pouco significativas em ambas as tricromias, existe uma maior interferência por parte do cobre no Bege. A razão para esta interferência pode ser o facto de se tratar de uma cor clara, e nestes casos uma pequena alteração na cor é muito mais evidente do que numa cor escura.

Na Tabela 5.5, apresentam-se os restantes dados obtidos para a análise às tricromias com corantes dispersos com a interferência do cobre.

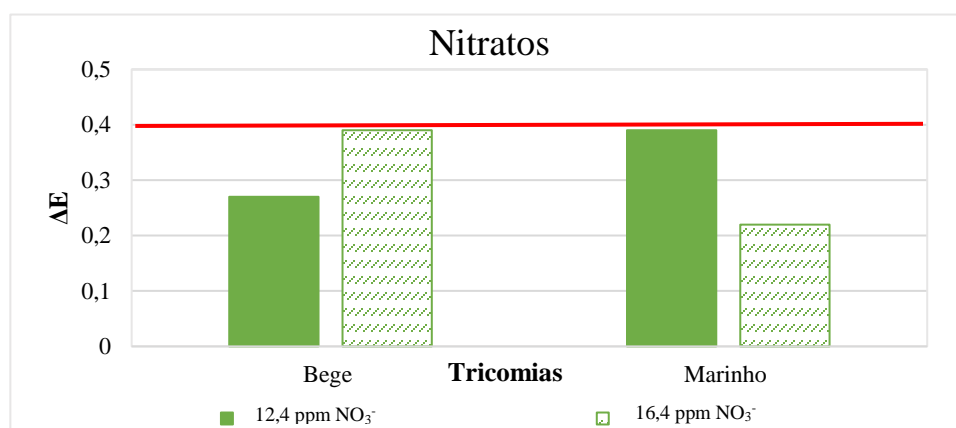
**Tabela 5.5** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes dispersos para as alterações de cobre.

	(ppm)	dL	L	da	a	db	b
<b>Bege</b>	Padrão	---	59,15	---	-0,82	---	6,37
	20,10	0,28	+CLARO	-0,02	+VERDE	-0,82	+AZUL
<b>Marinho</b>	Padrão	---	20,73	---	2,83	---	-8,61
	20,10	-0,33	+ESCURO	0,24	+VERMELHO	-0,16	+AZUL

De acordo com a Tabela 5.5, a tricromia Bege ficou mais verde e azul que o padrão e o marinho mais vermelho e azul, com isto pode concluir-se que, com o cobre, o corante que

sofreu mais alteração foi o *C.I. Disperse Brown 19*. No parâmetro a, a diferença entre ficar mais vermelha ou mais verde pode dever-se à quantidade de corante existente em cada um deles (Tabela 4.5). No caso do Bege, a quantidade de vermelho na formulação é muito pequena por isso qualquer interferência na mesma apresenta variações na cor final. No caso do Marinho, como o mesmo é feito com os corantes *C.I. Disperse Brown 19*, *C.I. Disperse Red 311* e “*Marino*” e por este último ser uma mistura dos dois anteriores e do *C.I. Disperse Blue 284*, como o corante amarelo é o que sofre mais alteração nos dispersos, de acordo com os resultados obtidos, o cobre vai estar a interferir com o corante puro e com o corante que está presente na mistura do “*Marino*”, fazendo com que sobressaia a cor vermelha e azul.

Na Figura 5.9, apresenta-se o  $\Delta E$  das tricromias com corantes dispersos para a **interferência dos nitratos**.



**Figura 5.9** - Registro do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras para as diferentes quantidades de nitratos nas tricromias com corantes dispersos.

Neste caso, foram aprovadas ambas as tricromias para as diferentes concentrações de nitratos, mas verifica-se que o Bege apresentou uma maior interferência para 16,4 ppm e o Marinho para 12,4 ppm de nitratos. Os resultados obtidos para o Marinho não vão de encontro com o esperado, uma vez que com o aumento da concentração de nitratos há uma diminuição do  $\Delta E$ .

Na Tabela 5.6, encontram-se registados os resultados dos corantes dispersos para a interferência dos nitratos. Tal como aconteceu no cobre, optou-se por não fazer com concentração superior a 16,4 ppm, uma vez que teriam de ser valores muito superiores aos encontrados na água da rede publica onde o valor dos nitratos é de 6,4 ppm.

**Tabela 5.6** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras dos corantes dispersos para as alterações de nitratos.

	(ppm)	dL	L	ada	a	bdb	b
<b>Bege</b>	Padrão	---	59,12	---	-0,77	---	6,42
	12,4	-0,45	+ESCURO	0,14	+VERMELHO	-0,02	+AZUL
	16,4	-0,05	+ESCURO	-0,08	+VERDE	-0,39	+AZUL
<b>Marinho</b>	Padrão	---	20,73	---	2,83	---	-8,61
	12,4	-0,32	+ESCURO	0,09	+VERMELHO	-0,32	+AZUL
	16,4	0,16	+CLARO	0,12	+VERMELHO	0,04	+AMARELO

No caso dos nitratos e de acordo com a Tabela 5.6, para os 12,4 ppm de  $\text{NO}_3^-$ , as tricromias sofreram a mesma alteração, ficaram mais vermelhas e azuis que o padrão, significando isto que o corante com maior alteração foi o *C.I. Disperse Brown 19*. Para os 16,4 ppm de  $\text{NO}_3^-$ , o Bege sofreu mais alteração no corante vermelho e no amarelo, enquanto que o Marinho, sofreu mais alterações no corante azul. De todos os corantes o que apresentou mais alterações foi novamente o corante *C.I. Disperse Brown 19*.

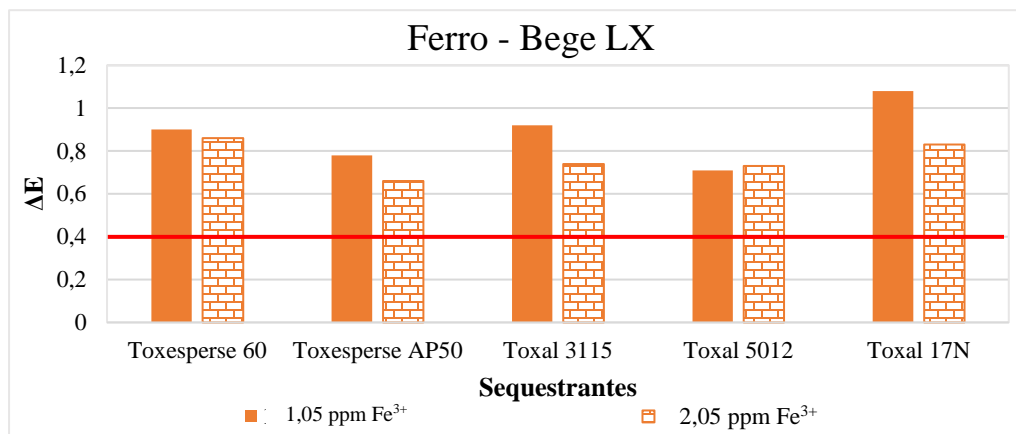
#### 5.4. Influência dos sequestrantes na inibição da interferência do metal ferro nas tricromias de corantes reativos e dispersos

Em seguida, foram realizados ensaios nas tricromias dos corantes reativos e dispersos, com sequestrantes de iões, de modo a perceber se apresentavam um bom desempenho perante a presença do ferro. Para este estudo utilizou-se uma concentração de 1,05 e de 2,05 ppm de  $\text{Fe}^{3+}$ . Como apenas variava o tipo de sequestrante, optou-se por preparar banhos de 1L, retirar 50 mL para fazer o ensaio sem alteração e adicionar aos 950 mL restantes a quantidade da solução mãe necessária para se obter a concentração de ferro desejada. A todos os ensaios foi adicionado 1g/L de sequestrante.

##### 5.4.1. Influência dos sequestrantes nos corantes reativos

Em seguida apresentam-se os resultados para as tricromias com corantes reativos e diversos sequestrantes.

Na Figura 5.10 apresenta-se o registo do  $\Delta E$  para todos os ensaios com os sequestrantes utilizados e nas Tabela 5.7 e 5.8, apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios da **tricromia Bege LX** para 1,05 e 2,05 ppm  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Figura 5.10** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Bege LX.

Analisando a Figura 5.10, verifica-se que nenhum dos sequestrantes apresentou um bom desempenho, sendo que foram todos reprovados.

**Tabela 5.7** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege LX com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm Fe<sup>3+</sup>.

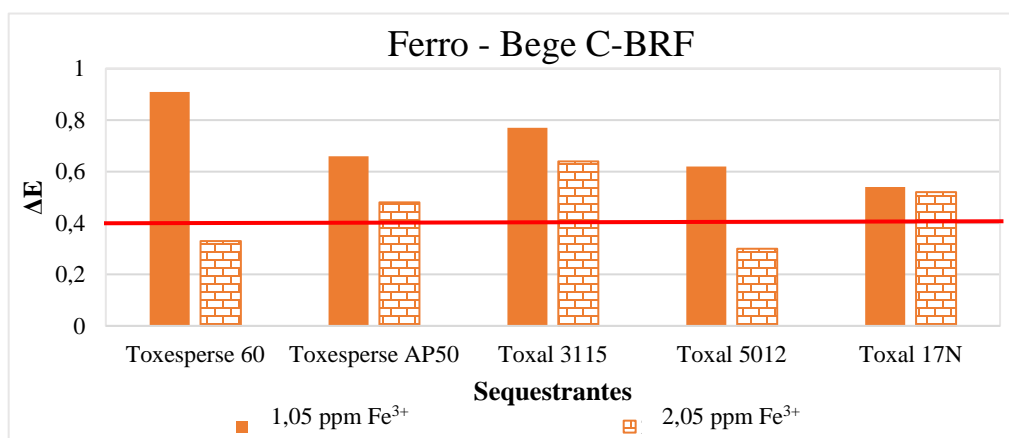
Bege LX	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	63,62	---	1,04	---	7,72
<b>1,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,45	+CLARO	0,02	+VERMELHO	0	+AMARELO
<b>Toxesperse 60</b>	-0,37	+ESCURO	0,6	+VERMELHO	-0,06	+AZUL
<b>Toxesperse AP50</b>	-0,37	+ESCURO	0,52	+VERMELHO	-0,07	+AZUL
<b>Toxal 3115</b>	-0,52	+ESCURO	0,62	+VERMELHO	0,26	+AMARELO
<b>Toxal 5012</b>	-0,09	+ESCURO	0,49	+VERMELHO	-0,06	+AZUL
<b>Toxal 17N</b>	-1,2	+ESCURO	0,66	+VERMELHO	-0,04	+AZUL

**Tabela 5.8** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege LX com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm Fe<sup>3+</sup>.

Bege LX	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	63,61	---	1,04	---	7,54
<b>2,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	-0,13	+ESCURO	0,01	+VERMELHO	-0,15	+AZUL
<b>Toxesperse 60</b>	1,36	+CLARO	0,42	+VERMELHO	-0,18	+AZUL
<b>Toxesperse AP50</b>	1,22	+CLARO	0,3	+VERMELHO	0,05	+AMARELO
<b>Toxal 3115</b>	0,14	+CLARO	0,52	+VERMELHO	0,14	+AMARELO
<b>Toxal 5012</b>	1,3	+CLARO	0,31	+VERMELHO	-0,2	+AZUL
<b>Toxal 17N</b>	1,74	+CLARO	0,3	+VERMELHO	0,12	+AMARELO

De acordo com a Tabela 5.7 e 5.8, verifica-se que para o parâmetro a, a tendência foi a mesma, significando que os sequestrantes atuaram predominantemente no corante azul e no corante amarelo, enquanto que no parâmetro b, existiram mais diferenças. Com os resultados obtidos pode verificar-se que os sequestrantes apresentam impacto predominantemente no corante *C.I. Reactive Yellow 145*.

Na Figura 5.11 apresentam-se os  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras para alteração com 1,05 e 2,05 ppm de ferro com os **diferentes sequestrantes para a tricromia Bege C-BRF**.



**Figura 5.11** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Bege C-BRF.

Neste caso, foram apenas aprovados os sequestrantes Toxesperse 60 e Toxal 5012, para uma concentração de 2,05 ppm Fe<sup>3+</sup>, como se pode observar na Figura 5.11. Estes resultados podem estar relacionados com o poder sequestrante e com a facilidade que apresentam de formar quelatos com o ferro. Isto porque de acordo com a Tabela 3.1, o Toxesperse 60 é o que apresenta um maior poder sequestrante ( $\beta=33$  e 21,6) e conforme apresentado na Tabela 3.2, ambos os sequestrantes aprovados são os que apresentam uma maior facilidade em formar quelatos com o ferro.

Nas Tabelas 5.9 e 5.10, apresentam-se os resultados obtidos no espectrofotómetro para a tricromia Bege C-BRF para 1,05 e 2,05 ppm de Fe<sup>3+</sup>.

**Tabela 5.9** – Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege C-BRF com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm Fe<sup>3+</sup>.

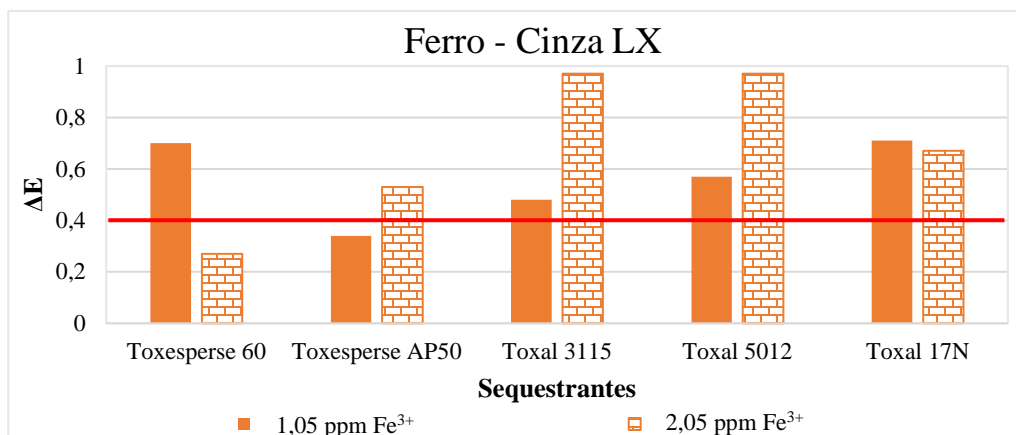
Bege C-BRF	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	63,45	---	1,27	---	7,66
<b>1,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,24	+CLARO	-0,18	+VERDE	-0,32	+AZUL
<b>Toxesperse 60</b>	0,63	+CLARO	0,17	+VERMELHO	-0,84	+AZUL
<b>Toxesperse AP50</b>	0,72	+CLARO	0,22	+VERMELHO	-0,47	+AZUL
<b>Toxal 3115</b>	-0,82	+ESCURO	0,47	+VERMELHO	0,3	+AMARELO
<b>Toxal 5012</b>	0,61	+CLARO	0,28	+VERMELHO	-0,34	+AZUL
<b>Toxal 17N</b>	-0,26	+ESCURO	0,36	+VERMELHO	0,12	+AMARELO

**Tabela 5.10** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege C-BRF com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm Fe<sup>3+</sup>.

Bege C-BRF	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	63,43	---	1,2	---	7,68
<b>2,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	1,14	+CLARO	-0,23	+VERDE	0,05	+AMARELO
<b>Toxesperse 60</b>	0,29	+CLARO	0,2	+VERMELHO	-0,1	+AZUL
<b>Toxesperse AP50</b>	0,98	+CLARO	0,13	+VERMELHO	0,22	+AMARELO
<b>Toxal 3115</b>	0,05	+CLARO	0,22	+VERMELHO	0,65	+AMARELO
<b>Toxal 5012</b>	0,33	+CLARO	0,18	+VERMELHO	0,03	+AMARELO
<b>Toxal 17N</b>	0,21	+CLARO	0,35	+VERMELHO	0,19	+AMARELO

A influência do ferro fez com que as amostras se tornassem mais verdes que o padrão, mas apresentou diferenças relativamente ao parâmetro b, uma vez que para 1,05 ppm ficou mais azul e para 2,05 ppm mais amarela. Relativamente à tricromia Bege C-BRF com os sequestrantes, observou-se que as amostras ficaram todas mais vermelhas que o padrão, significando isso que foi afetado o fator verde, que tal como foi referido anteriormente, corresponde ao corante azul e amarelo. Em relação ao parâmetro b, mais uma vez existiram diferenças ao passar de 1,05 para 2,05 ppm Fe<sup>3+</sup>. Apenas o Toxesperse 60, Toxal 3115 e Toxal 17N, apresentaram o mesmo comportamento nas duas concentrações de ferro. Os restantes, para a concentração menor de ferro, ficaram mais azuis e para a maior concentração, mais amarelos. O corante com maior interferência por parte dos sequestrantes foi o *C.I. Reactive Blue 221*.

Na Figura 5.12, são apresentados os resultados do  $\Delta E$  para os ensaios com os **sequestrantes para a tricromia Cinza LX**.



**Figura 5.12** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Cinza LX.

Para 1,05 ppm de ferro foi aprovado o sequestrante Toxesperse AP50 e para 2,05 ppm o Toxesperse 60. Isto, mais uma vez, pode estar relacionado com o poder sequestrante que apresentam (Tabela 3.1) uma vez que o Toxesperse AP50 apresenta um poder sequestrante inferior ( $\beta=28,9$  e  $14,6$ ) ao do Toxesperse 60 ( $\beta=33$  e  $21,6$ ) e apresenta um melhor desempenho para uma quantidade inferior de ferro e o Toxesperse 60 para uma quantidade superior.

Na Tabela 5.11 e 5.12, apresentam-se os resultados obtidos no espectrofotómetro para o Cinza LX para uma alteração de 1,05 ppm e de 2,05 ppm de Fe<sup>3+</sup>, respetivamente.

**Tabela 5.11** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Cinza LX com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm Fe<sup>3+</sup>.

Cinza LX	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	64,91	---	2,47	---	-4,84
<b>1,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	-0,31	+ESCURO	-0,19	+VERDE	0,69	+AMARELO
<b>Toxesperse 60</b>	-0,59	+ESCURO	-0,21	+VERDE	0,59	+AMARELO
<b>Toxesperse AP50</b>	0,26	+CLARO	-0,15	+VERDE	0,27	+AMARELO
<b>Toxal 3115</b>	-0,67	+ESCURO	-0,22	+VERDE	0,3	+AMARELO
<b>Toxal 5012</b>	0,51	+CLARO	-0,3	+VERDE	0,42	+AMARELO
<b>Toxal 17N</b>	0,26	+CLARO	-0,13	+VERDE	0,64	+AMARELO

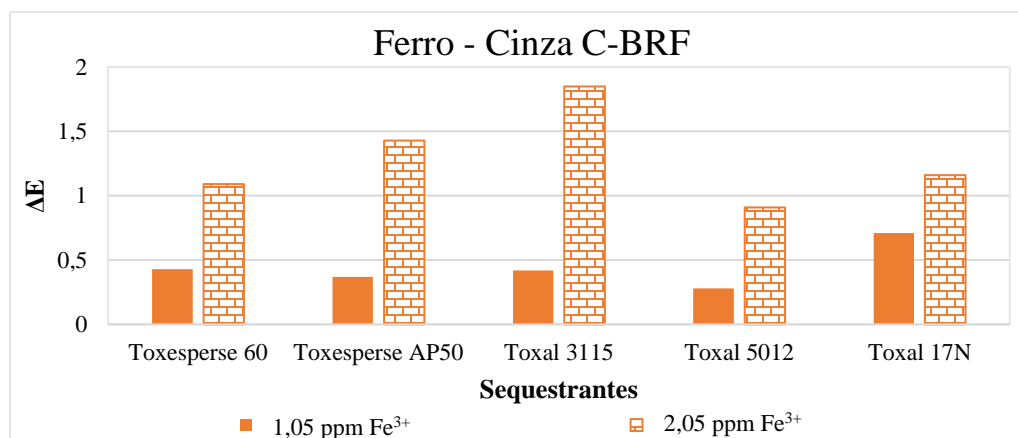
**Tabela 5.12** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Cinza LX com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm Fe<sup>3+</sup>.

Cinza LX	dL	L	da	a	db	b
Padrão	---	64,28	---	2,58	---	-4,75
2,05 ppm Fe <sup>3+</sup>	-0,44	+ESCURO	0,06	+VERMELHO	0,29	+AMARELO
Toxesperse 60	0,48	+CLARO	0,13	+VERMELHO	0,06	+AMARELO
Toxesperse AP50	0,15	+CLARO	-0,03	+VERDE	0,48	+AMARELO
Toxal 3115	0,18	+CLARO	0,09	+VERMELHO	0,84	+AMARELO
Toxal 5012	1,2	+CLARO	-0,19	+VERDE	0,76	+AMARELO
Toxal 17N	1,18	+CLARO	-0,24	+VERDE	0,38	+AMARELO

Com o aumento da concentração de ferro o suposto era que ocorresse uma maior diferença entre o padrão e as amostras o que não se verificou. Para uma alteração com 1,05 ppm de ferro, todos os ensaios se apresentaram mais verdes e amarelos, significando isto que os corantes mais afetados foram o vermelho e o azul.

Os ensaios com 2,05 ppm de ferro, já não foram tão concordantes entre si no que diz respeito ao parâmetro a. Como se constatou anteriormente, pelos testes realizados às tricromias, os que apresentavam mais alterações perante o ferro eram as tricromias cinza, por isso o que se obteve para o parâmetro b pode ser devido ao excesso de ferro na solução. Entre todos os corantes o mais afetado foi o “Azul”.

Para a **tricromia Cinza C-BRF** os valores do  $\Delta E$  das amostras com sequestrantes são apresentados na Figura 5.13.



**Figura 5.13** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Cinza C-BRF.

De acordo com a Figura 5.13, foram aprovados os ensaios com os sequestrante Toxesperse AP50 e o Toxal 5012 para 1,05 ppm de  $Fe^{3+}$ . Tal como aconteceu anteriormente, isto pode estar relacionado com o seu poder sequestrante (Tabela 3.1) e com a facilidade em formar quelatos com o ferro (Tabela 3.2). Nas Tabelas 5.13 e 5.14, apresentam-se os resultados obtidos no espectrofotómetro para o Cinza C-BRF para 1,05 e 2,05 ppm de ferro.

**Tabela 5.13** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Cinza C-BRF com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm  $Fe^{3+}$ .

Cinza C-BRF	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	63,85	---	1,9	---	-4,82
<b>1,05 ppm <math>Fe^{3+}</math></b>	0,63	+CLARO	0,19	+VERMELHO	0,09	+AMARELO
<b>Toxesperse 60</b>	0,91	+CLARO	-0,15	+VERDE	0,13	+AMARELO
<b>Toxesperse AP50</b>	0,67	+CLARO	-0,01	+VERDE	0,23	+AMARELO
<b>Toxal 3115</b>	0,4	+CLARO	-0,1	+VERDE	0,35	+AMARELO
<b>Toxal 5012</b>	0,52	+CLARO	-0,01	+VERDE	-0,16	+AZUL
<b>Toxal 17N</b>	1,33	+CLARO	-0,19	+VERDE	0,39	+AMARELO

**Tabela 5.14** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Cinza C-BRF com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm  $Fe^{3+}$ .

Cinza C-BRF	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	1,94	---	-4,83	---	5,21
<b>2,05 ppm <math>Fe^{3+}</math></b>	1,27	+CLARO	-0,019	+VERDE	1,19	+AMARELO
<b>Toxesperse 60</b>	1,76	+CLARO	-0,27	+VERDE	0,73	+AMARELO
<b>Toxesperse AP50</b>	1,8	+CLARO	-0,38	+VERDE	1,09	+AMARELO
<b>Toxal 3115</b>	1,29	+CLARO	-0,44	+VERDE	1,61	+AMARELO
<b>Toxal 5012</b>	1,79	+CLARO	-0,33	+VERDE	0,36	+AMARELO
<b>Toxal 17N</b>	1,7	+CLARO	-0,37	+VERDE	0,8	+AMARELO

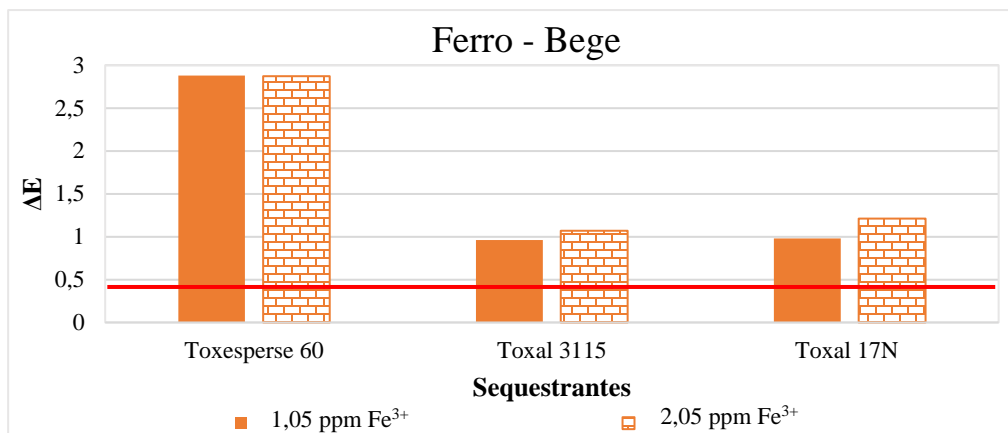
Relativamente ao ensaio apenas com alteração do ferro, verificou-se o mesmo que no Cinza LX. Quanto aos resultados dos sequestrantes para ambas as concentrações apresentam a mesma tendência, interferindo maioritariamente no corante vermelho. Em relação ao parâmetro b, apenas o Toxal 5012 para 1,05 ppm de  $Fe^{3+}$  se apresentou mais azul que o padrão, ou seja, atuou predominantemente no corante amarelo (*C.I. Reactive Yellow 145*), enquanto que os restantes, atuaram no corante azul (*C.I. Reactive Blue 221*).

De acordo com a Tabela 3.1, pode constatar-se que o Toxesperse 60 ( $\beta=33$  e 21,6) é o que apresenta maior poder sequestrante para o ferro, seguido do Toxesperse AP50 ( $\beta=28,9$  e 14,6) e por último do Toxal 3115 ( $\beta=19,6$ ). Para o ferro, o Toxal 5012 e o Toxal 17N apresentam o mesmo desempenho que o Toxesperse 60 (Tabela 3.2). Com os resultados obtidos para os corantes reativos pode concluir-se que o Toxesperse 60 apresenta melhor desempenho para uma maior concentração de ferro o que pode estar relacionado com o seu poder sequestrante. No caso do Toxesperse AP50, este apresenta um poder sequestrante ligeiramente inferior a apresentando melhor desempenho para uma quantidade inferior de ferro. Embora o desempenho seja o mesmo para o Toxal 5012 e Toxal 17N, ambos apresentaram também bom desempenho para 1,05 ppm e 2,05 ppm de ferro, respetivamente.

Com os resultados para as tricromias Bege LX e Bege C-BRF com corantes reativos pela interferência do ferro, foi possível concluir que o corante com maior alteração foi o *C.I. Reactive Yellow 145*, sendo que era esperado era que os sequestrantes atuassem predominantemente neste corante. O mesmo foi verificado, uma vez que os sequestrantes atuaram predominantemente nos corantes *C.I. Reactive Yellow 145* e “Azul”. Em relação às tricromias Cinza LX e Cinza C-BRF, as principais interferências, mais uma vez, foram no corante *C.I. Reactive Yellow 145*, mas neste caso, apenas o sequestrante Toxal 5012 atuou no corante amarelo.

#### 5.4.2. . Influência dos sequestrantes nos corantes dispersos

Na Figura 5.14 e nas Tabelas 5.15 e 5.16, apresentam-se os resultados usando diversos sequestrantes para a **tricromia Bege com os corantes dispersos** com 1,05 e 2,05 ppm de ferro.



**Figura 5.14** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Bege.

Para a tricromia Bege, Figura 5.14, não foi aprovado nenhum dos sequestrantes em estudo. Como se vai verificar posteriormente, este resultado pode estar relacionado com a quantidade de sequestrante utilizada nos ensaios.

**Tabela 5.15** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm Fe<sup>3+</sup>.

Bege	dL	L	da	a	db	b
Padrão	---	59,75	---	-0,52	---	6,8
1,05 ppm Fe <sup>3+</sup>	1,15	+CLARO	-0,08	+VERDE	-0,17	+AZUL
Toxesperse 60	6,02	+CLARO	-0,81	+VERDE	-0,79	+AZUL
Toxal 3115	1,17	+CLARO	0,37	+VERMELHO	0,68	+AMARELO
Toxal 17N	1,24	+CLARO	0,42	+VERMELHO	0,62	+AMARELO

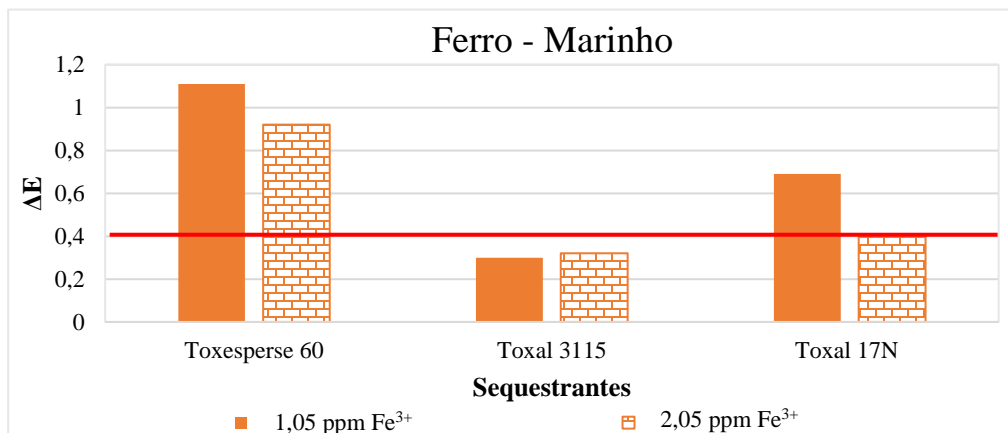
**Tabela 5.16** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm Fe<sup>3+</sup>.

Bege	dL	L	ada	a	db	b
Padrão	---	59,75	---	-0,52	---	6,8
2,05 ppm Fe <sup>3+</sup>	0,5	+CLARO	-0,11	+VERDE	-0,3	+AZUL
Toxesperse 60	6,2	+CLARO	-0,85	+VERDE	-0,33	+AZUL
Toxal 3115	1,53	+CLARO	0,38	+VERMELHO	0,7	+AMARELO
Toxal 17N	1,73	+CLARO	0,47	+VERMELHO	0,75	+AMARELO

Com os resultados obtidos, pode concluir-se que houve uma tendência no efeito dos sequestrantes. Com o Toxesperse 60, os corantes mais afetados foram o amarelo e o vermelho (*C.I. Disperse Brown 19* e *C.I. Disperse Red 311*), enquanto que para o Toxal 3115 e Toxal

17N, foi o corante azul (*C.I. Disperse Blue 284*). Assim sendo, o corante com maior interferência foi o *C.I. Disperse Blue 284*.

Na Figura 5.15 e nas Tabelas 5.17 e 5.18, apresentam-se os dados resultados usando diversos sequestrantes para a **tricromia Marinho com os corantes dispersos** com 1,05 e 2,05 ppm de ferro.



**Figura 5.15** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras com sequestrantes para as diferentes quantidades de ferro para a tricromia Marinho.

Pela análise da Figura 5.15, pode verificar-se que os ensaios para 1,05 e 2,05 ppm de ferro com o sequestrante Toxal 3115, foram aprovados. O Toxesperse 60 apresenta um poder sequestrante superior ( $\beta=33$  e 21,6) ao do Toxal 3115 ( $\beta=19,6$ ), mas apenas este último apresentou um bom desempenho. Isto pode significar que o Toxal 3115 pode ser mais apropriado para os corantes dispersos que o Toxesperse 60 e Toxal 17N.

**Tabela 5.17** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Marinho com vários sequestrantes para as alterações de 1,05 ppm Fe<sup>3+</sup>.

Marinho	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	20,61	---	2,4	---	-8,56
<b>1,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,64	+CLARO	0,12	+VERMELHO	-0,36	+AZUL
<b>Toxesperse 60</b>	0,65	+CLARO	-0,73	+VERDE	0,28	+AMARELO
<b>Toxal 3115</b>	0,02	+CLARO	-0,11	+VERDE	-0,25	+AZUL
<b>Toxal 17N</b>	0,17	+CLARO	0,45	+VERMELHO	-0,51	+AZUL

**Tabela 5.18** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Marinho com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm Fe<sup>3+</sup>.

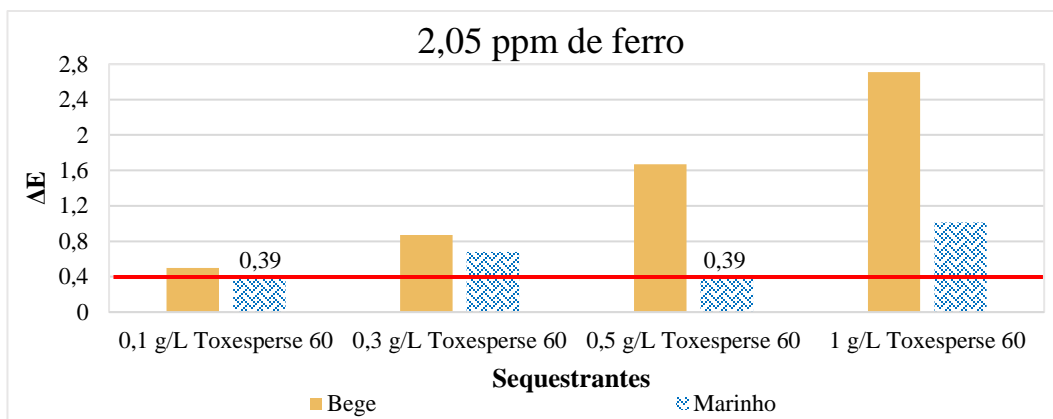
Marinho	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	20,61	---	2,4	---	-8,56
<b>2,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,19	+CLARO	-0,07	+VERDE	-0,35	+AZUL
<b>Toxesperse 60</b>	0,82	+CLARO	-0,47	+VERDE	0,1	+AMARELO
<b>Toxal 3115</b>	0,27	+CLARO	-0,07	+VERDE	-0,21	+AZUL
<b>Toxal 17N</b>	0,32	+CLARO	0,07	+VERMELHO	-0,35	+AZUL

O sequestrante Toxal 3115, tornou a amostra mais verde e azul que o padrão, ou seja, apresentou uma maior interferência no corante amarelo e no vermelho. O Toxesperse 60 tornou a amostra mais verde e amarela, apresentando uma maior incidência nos corantes vermelho e azul, enquanto que o Toxal 17N, tornou a amostra mais vermelha e azul, afetando por isso, predominantemente, o corante amarelo. Na generalidade, os corantes mais afetados foram o *C.I. Disperse Brown 19* e o *C.I. Disperse Red 311*.

Nas tricromias com corantes dispersos, o Bege sofreu alterações, predominantemente, no corante *C.I. Disperse Brown 19*, e o Marinho no corante *Marino*. Neste caso os sequestrantes atuaram, nos corantes opostos, na tricromia Bege interferiram com o corante azul e na tricromia Marinho com o corante amarelo e vermelho.

#### 5.4.3. Influência da concentração de sequestrante nas tricromias com corantes dispersos

Os resultados obtidos para os sequestrantes podem estar relacionados com a concentração utilizada dos mesmos. Para determinar o efeito da concentração de sequestrantes, foram realizados ensaios com **0,1, 0,3, 0,5 e 1g/L de Toxesperse 60 nas tricromias Bege e Marinho dos corantes dispersos** para 2,05 ppm de Fe<sup>3+</sup>. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 5.16 e nas Tabela 5.19 e 5.20.



**Figura 5.16** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras com diferentes quantidades de Toxesperse 60 para as tricromias Bege e Marinho dos corantes dispersos.

Como se pode observar pela Figura 5.16, com o aumento da quantidade de Toxesperse 60, ocorre um aumento do  $\Delta E$  para o caso da tricromia Bege, o mesmo não se verifica para o Marinho que de 0,3 para 0,5 g/L diminui e depois volta a aumentar, não correspondendo ao esperado. Esta diminuição pode estar relacionada com erros experimentais. A discrepância que existe entre o padrão e a amostra, causado pelo efeito do sequestrante em estudo, significa que o mesmo apresenta uma grande interferência na estabilidade entre o grupo cromóforo e o auxocromo, alterando os níveis de energia das orbitais e consequentemente alterando a cor.

**Tabela 5.19** – Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege com as várias quantidades de Toxesperse 60 para as alterações de 2,05 ppm  $Fe^{3+}$ .

Bege	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	59,40	---	-0,62	---	6,87
<b>0,1 g/L Toxesperse 60</b>	0,54	+CLARO	-0,09	+VERDE	-0,43	+AZUL
<b>0,3 g/L Toxesperse 60</b>	0,86	+CLARO	-0,52	+VERDE	-0,33	+AZUL
<b>0,5 g/L Toxesperse 60</b>	2,77	+CLARO	-0,88	+VERDE	-0,20	+AZUL
<b>1 g/L Toxesperse 60</b>	5,59	+CLARO	-0,95	+VERDE	-0,38	+AZUL

Analisando a Tabela 5.19, pode verificar-se que todas as amostras ficaram mais verdes e azuis que o padrão, o que significa que este sequestrante apresenta uma maior interferência nos corantes *C.I. Disperse Brown 19* e *C.I. Disperse Red 311*.

**Tabela 5.20** - Resultados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de Bege com as várias quantidades de Toxesperse 60 para as alterações de 2,05 ppm Fe<sup>3+</sup>.

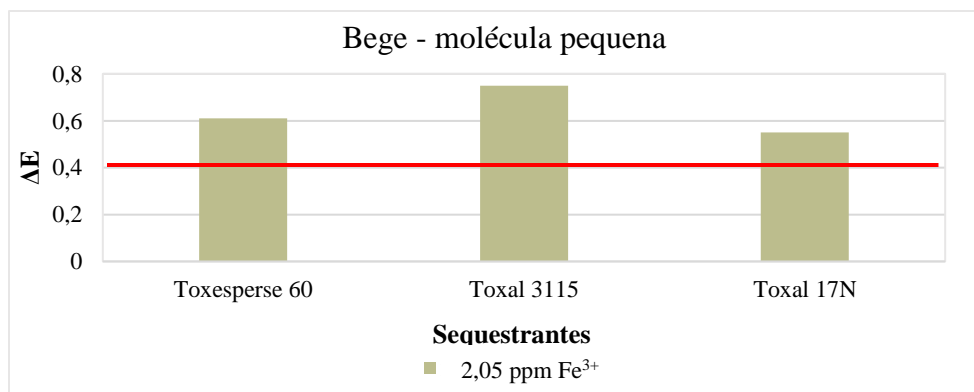
Marinho	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	20,55	---	2,18	---	-8,82
<b>0,1 g/L Toxesperse 60</b>	-0,41	+ESCURO	-0,08	+VERDE	0,22	+AMARELO
<b>0,3 g/L Toxesperse 60</b>	-0,70	+ESCURO	-0,20	+VERDE	0,34	+AMARELO
<b>0,5 g/L Toxesperse 60</b>	-0,01	+ESCURO	-0,18	+VERDE	0,40	+AMARELO
<b>1 g/L Toxesperse 60</b>	0,31	+CLARO	-0,69	+VERDE	0,55	+AMARELO

De acordo com a Tabela 5.20 as amostras sofreram todas a mesma alteração apresentando-se mais verdes e amarelas que o padrão. O que significa que neste caso o sequestrante atuou principalmente nos corantes *C.I. Disperse Red 311* e *Marino*.

Os resultados apresentados na Figura 5.16 e nas Tabelas 5.19 e 5.20, permitem concluir que como o Toxesperse 60 é um sequestrante muito forte se a quantidade usada não for a apropriada o mesmo vai formar quelatos com os iões metálicos e vai também afetar as próprias ligações do corante com a fibra, levando a uma alteração da cor.

#### 5.4.4. Influência dos sequestrantes para corantes dispersos com diferentes tamanhos da molécula

Como foi referido anteriormente, existem corantes dispersos de molécula grande e molécula pequena. De forma a perceber a interferência dos metais, fez-se uma tricromia com o mesmo bege, mas com corantes dispersos de molécula pequena. Realizaram-se ensaios com os mesmos sequestrantes (1 g/L) de modo a perceber a alteração provocada por estes e verificar se apresentavam os mesmos resultados que a tricromia com molécula grande (secção 5.4.2).



**Figura 5.17** - Registo do  $\Delta E$  entre o padrão e as amostras com diferentes sequestrantes para a tricromia Bege dos corantes dispersos com molécula pequena.

Na Figura 5.17 e na Tabela 5.21, apresentam-se os resultados obtidos.

Comparativamente com os resultados obtidos para a tricromia Bege com molécula grande (Figura 5.14), os ensaios com molécula pequena apresentam diferenças, uma vez que a primeira apresenta uma maior interferência por parte do Toxesperse 60 e neste caso o que provoca uma maior alteração entre o padrão e a amostra é o Toxal 3115. Outra diferença que se pode constatar são os valores obtidos para o  $\Delta E$ , no caso da tricromia com molécula grande são entre, aproximadamente, 1 e 3, e neste caso são entre 0,5 e 0,8. Isto permite concluir que os sequestrantes apresentam um melhor desempenho nas tricromias com molécula pequena do que com molécula grande.

**Tabela 5.21** - Dados obtidos no espectrofotómetro pela comparação entre o padrão e as amostras da tricromia de bege com molécula pequena com vários sequestrantes para as alterações de 2,05 ppm  $Fe^{3+}$ .

Bege	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	61,49	---	0,02	---	6,01
<b>2,05 ppm <math>Fe^{3+}</math></b>	-0,21	+ESCURO	-0,12	+VERDE	0,08	+AMARELO
<b>Toxesperse 60</b>	-0,70	+ESCURO	0,13	+VERMELHO	0,50	+AMARELO
<b>Toxal 3115</b>	-0,86	+ESCURO	-0,38	+VERDE	0,40	+AMARELO
<b>Toxal 17N</b>	-0,24	+ESCURO	-0,34	+VERDE	0,28	+AMARELO

Outra diferença, de acordo com a Tabela 5.21, são o facto de com o ferro as amostras se tornarem todas mais escuras que o padrão. A presença do ferro causou mais interferências no corante vermelho e no azul, e o mesmo se verificou para os ensaios com o sequestrante Toxal 3115 e Toxal 17N. O sequestrante Toxesperse 60, afetou predominantemente o corante azul. Pode concluir-se que em ambos os casos, tingimento com corantes dispersos de molécula grande e pequena, o corante mais afetado foi o azul.

### 5.5. Considerações finais para a discussão de resultados

Como se verificou em todos os resultados apresentados, os metais interferem com a cor, como explicitado anteriormente as ligações dativas formadas entre os metais e os corantes afetam os níveis das orbitais de energia. Sabe-se que os eletrões que contribuem para a absorção de uma molécula são os que participam diretamente na formação de ligações entre átomos e por isso estão associados a mais do que um átomo e eletrões não ligantes (n), por exemplo, oxigénio e azoto. De acordo com as estruturas propostas para os complexos corante/metálico (Capítulo 2.5.7), as ligações dos metais aos corantes são realizadas com os átomos de oxigénio e de azoto (orbitais não ligantes) e com o azoto pertencente ao grupo

cromóforo (orbital ligante ( $\pi$ )). Estas ligações podem levar à alteração dos níveis de energia das orbitais do corante, e do próprio metal, e fazer com que este passe a exibir cor ou deixe de o fazer. Esta pode ser a razão para alguns dos ensaios adquirirem a cor das soluções de ferro e de cobre. O mesmo pode acontecer no caso dos sequestrantes, porque como mencionado anteriormente, a teoria do campo de cristal está relacionada com a formação do complexo metal/ligante, sendo neste caso os ligantes os sequestrantes em estudo.

Outra das causas para esta alteração, pode dever-se ao facto de os metais afetarem a estabilidade entre o grupo cromóforo e o auxocromo. Como este último ajuda na afinidade para com a fibra, o tamanho do próprio complexo formado pode não facilitar e até mesmo impedir a ligação entre o corante e a fibra.

O estudo recaiu principalmente sobre cores claras, e neste tipo de cores uma diferença de 3 a 5% de corante é significativa e mais notória do que nas cores escuras, sendo que esta também pode ser uma das razões para as alterações verificadas.

É de salientar também que se utilizou água da rede pública e que a mesma apresenta uma quantidade de 6,40 ppm de nitratos, que é muito superior aos restantes constituintes da água. Mesmo fazendo a análise do ferro ou do cobre em excesso, existe sempre a inferência dos nitratos.

## 6. Conclusões e propostas de trabalho futuro

O objetivo da presente dissertação de mestrado consistiu em analisar a influência da qualidade da água no comportamento tintorial dos corantes reativos e dispersos.

Nos corantes reativos unitários (amarelo, vermelho e dois corantes azuis), para o ferro, foram analisadas concentrações de 0,25, 0,55, 2,05 e 20,05 ppm, para 0,05% e 0,2% de corante, com os resultados obtidos pode-se concluir que os corantes mais afetados foram os azuis, *C.I. Reactive Blue 221* e “Azul”, sofrendo alterações a partir dos 0,25 ppm. Para o cobre, analisou-se uma concentração de 0,60 e 20,10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , para 0,05% e 3% dos mesmos corantes, tendo-se determinado que o corante mais afetado foi o *C.I. Reactive Red 195*, verificando-se alterações no tingimento a partir dos 0,60 ppm. No caso dos nitratos foram realizados ensaios para 8,45, 10,4 e 12,4 ppm, para 0,05% e 0,2% dos mesmos corantes. O corante mais afetado foi o *C.I. Reactive Yellow 145*, com alterações a partir dos 8,45 ppm, tendo os restantes apresentado interferência a partir dos 12,4 ppm.

Para as tricromias com os corantes reativos e dispersos foram analisadas diversas concentrações de metais e nitratos. No ferro analisaram-se as mesmas concentrações no tingimento com corantes reativos e dispersos, sendo elas, 0,09, 0,15 e 20,05 ppm. Para o cobre, foram analisadas concentrações de 0,12 e 20,10 ppm para os corantes reativos e 20,10 ppm para os corantes dispersos. Para os nitratos, foram analisadas as concentrações de 8,45, 12,4 e 16,4 ppm para os corantes reativos e para os corantes dispersos apenas de 12,4 e 16,4 ppm. Com estes resultados, conclui-se que, para o ferro, o tingimento é afetado a partir dos 0,25 ppm, para o cobre a partir dos 0,6 ppm e para os nitratos, para o corante *C.I. Reactive Yellow 145* a partir dos 8,45 ppm, e os restantes a partir dos 12,4 ppm.

Nos ensaios com as tricromias com os corantes reativos, para as alterações de ferro, verificou-se que a partir dos 0,09 ppm, ocorriam alterações no tingimento e que o corante mais afetado foi o *C.I. Reactive Yellow 145*. No caso dos corantes dispersos, os que sofreram uma maior alteração foram os corantes *C.I. Disperse Brown 19* e o “Marino”. Em relação à tricromia que apresentou uma maior alteração foi o Cinza LX, este resultado pode dever-se ao facto de o

mesmo apresentar o “Azul” na sua constituição que é composto por uma mistura de corantes. Nos tingimentos com corantes dispersos, o que sofreu mais alterações foi o Marinho, embora para 20,05 ppm  $Fe^{3+}$  as duas tricromias usadas apresentem o mesmo  $\Delta E$ . Isto pode ser devido à insolubilidade do cloreto de ferro III que pode ficar em suspensão ou mesmo precipitar e que confere um tom alaranjado a soluções transparentes. Mesmo assim, os resultados obtidos indicam que o ferro apresenta uma maior alteração nas cores que apresentam uma maior quantidade de corante azul, tanto nos corantes reativos como nos corantes dispersos.

Para as alterações com cobre, as tricromias com corantes reativos são afetadas a partir dos 0,12 ppm e o corante com maior alteração foi o *C.I. Reactive Red 195*. Os corantes dispersos verificam alterações para 20,10 ppm e o que apresenta maior alteração é o corante *C.I. Disperse Brown 19*. Com a análise dos resultados, foi possível concluir que as tricromias que sofrem mais alterações não foram concordantes, uma vez que para 0,12 ppm foi o Bege C-BRF e para os 20,10 ppm foi o Bege LX. Para os corantes dispersos o que sofreu uma maior alteração foi o Bege, mas para este último a alteração pode dever-se à pequena quantidade que apresenta de corante vermelho (*C.I. Disperse Red 311*) que à mínima interferência apresenta alterações na cor.

Ensaio com uma concentração de 8,45 ppm de nitratos, afetam o tingimento com corantes reativos, principalmente o corante *C.I. Reactive Yellow 145* e o *C.I. Reactive Red 195*. O tingimento com corantes dispersos apenas é afetado a partir dos 16,4 ppm, sendo que o corante mais sensível é o *C.I. Disperse Brown 19*. Neste caso os resultados foram unânimes, o que apresenta uma maior alteração é o Cinza C-BRF, isto pode dever-se à estrutura química do corante *C.I. Reactive Blue 221*, que como se trata de um corante do tipo azo metálico já apresenta um metal na sua constituição e com a junção de outro ião é ainda mais afetada a estabilidade entre o cromóforo e o auxocromo, provocando maior alteração na cor final. Para os corantes dispersos, os resultados não foram concordantes, uma vez que para 12,4 ppm a tricromia que sofreu mais alteração foi o Marinho e para os 16,4 ppm foi o Bege, esta diferença pode dever-se a erros na preparação da solução ou de leitura no espectrofotómetro.

Nos ensaios com tricromias de corantes reativos e com a adição de sequestrantes, verificou-se que estes atuaram principalmente no corante azul. Tal como referido anteriormente, isto pode dever-se ao facto de o mesmo apresentar um metal na sua constituição. No caso dos ensaios com corantes dispersos, os sequestrantes na tricromia Bege atuaram no corante *C.I. Disperse Blue 284* e no Marinho nos corantes *C.I. Disperse Brown 19* e *C.I. Disperse Red 311*. Pode verificar-se também que o sequestrante com maior facilidade para formar quelatos com o ferro e com maior poder sequestrante, Toxesperse 60, apresentou um bom desempenho para uma concentração de 2,05 ppm de  $Fe^{3+}$ . O Toxesperse AP50, que apresenta uma menor facilidade de formar quelatos com o ferro e menor poder sequestrante, apresentou um melhor desempenho para 1,05 ppm de ferro. O Toxal 5012 e o Toxal 17N, apresentam a mesma facilidade que o Toxesperse 60 para formar quelatos com o ferro, mas apresentaram melhor desempenho em quantidades diferentes de ferro. Para os ensaios com corantes dispersos, apenas o Toxal 3115 apresentou um bom desempenho e apenas para a tricromia Marinho.

O facto de a quantidade de ferro e de sequestrante afetar o desempenho do mesmo, foi comprovado pelos ensaios com as tricromias Bege e Marinho (corantes dispersos), em que se manteve a quantidade de ferro e se alterou a quantidade de sequestrante. Optou-se pelo sequestrante que apresenta maior poder sequestrante para o ferro, Toxesperse 60 e verificou-se que quanto menor a quantidade deste, melhor o seu desempenho, ou seja, diminuiu o erro entre a amostra e o padrão. Como se trata de um sequestrante muito forte, uma quantidade elevada do mesmo faz com que se formem quelatos com os iões metálicos, mas também interfere com as ligações corante/fibra, causando uma maior alteração na cor.

Relativamente aos ensaios com corantes dispersos de molécula grande e pequena, foi possível concluir que, para ambas, os sequestrantes apresentam uma maior interferência no corante azul. E que no tingimento com corantes com molécula pequena a interferência dos sequestrantes na cor foi menor do que nos corantes com molécula grande.

Como proposta de trabalho futuro, propõe-se a realização de ensaios com alteração do ferro, sob a forma de cloreto de ferro III hexahidratado (usado no presente trabalho), para cloreto de ferro II, de modo a perceber se a precipitação do ferro III insolúvel afetou ou não os resultados obtidos. Propõe-se ainda a realização de ensaios para perceber a influência do chumbo, do manganês e da dureza ( $CaCO_3$ ) e para todos os outros metais que possam estar

presentes na água de consumo de tinturarias. Para estes ensaios referidos anteriormente seria também importante determinar a quantidade ótima de sequestrante que se deve utilizar de modo a não afetar a cor.

## Bibliografia

- Allen, R. L. M. (1971). Colour Chemistry. In *Colour Chemistry*.
- Alonso, H. (2008). *Estudo do efeito do tratamento por laser de CO<sub>2</sub> nas propriedades superficiais de fibras sintéticas*. Dissertação de Mestrado em Química Têxtil, Universidade do Minho.
- AQUITEX. (n.d.-a). *ECO PROCESS*.
- AQUITEX. (n.d.-b). *Preparação*.
- AQUITEX. (n.d.-c). *Tingimento*.
- Beleza, V. (n.d.). *Tratamento de água para a indústria têxtil*.
- Castro, C. L. (2019). *Monitorização e otimização da cinética de tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos polifuncionais*. Dissertação de mestrado em Engenharia Têxtil, Universidade do Minho.
- Cegarra. (1981). *Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles*.
- Cegarra, J. (1997). *Fundamentos y tecnología del blanqueo de materias textiles*.
- Chakraborty, J. N. (2020). Dye, metal complex. In *Encyclopedia of Color Science and Technology*. (versão PDF do documento descarregada em 7 de junho de 2021).
- Edwards, L. C., & Freeman, H. S. (2005). Synthetic dyes based on environmental considerations. Part 3: Aquatic toxicity of iron-complexed azo dyes. In *Coloration Technology* (Vol. 121, Issue 5). (versão PDF do documento descarregada em 29 de maio de 2021).
- ERSAR. (2013). *A qualidade da água na torneira*. Abril. (versão PDF do documento descarregada em 31 de janeiro de 2021).
- Ferreira, B. (2017). *Avaliação da cinética e do equilíbrio de adsorção do corante disperso vermelho 60 utilizando  $\beta$ -ciclodextrina no tingimento de microfibras de poliamida com elastano*. Programa de pós-graduação “Stricto Sensu” em engenharia química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
- Ferreira, I. (2019). *Tingimento de tecido/malhade algodão com corantes reativos utilizando água do mar*. Dissertação de mestrado engenharia têxtil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte Centro de Tecnologia.
- Gomes, J. (2000a). *Estrutura e propriedades dos materiais*.
- Gomes, J. (2000b). *Química da cor e dos corantes*.
- Gomes, R. (n.d.). *Tingimento e Ultimação*. Química da Qualidade, Universidade do Minho.
- Gonçalves, M. (2019). Estudo comparativo de duas gamas de corantes reativos polifuncionais. In *Dissertação de Mestrado em Engenharia Têxtil, Universidade do Minho*. Dissertação de mestrado em Engenharia Têxtil, Universidade do Minho.
- Gonçalves, R. (2017). *Otimização do tingimento de fibras de algodão com corantes reativos bifuncionais*. Dissertação de mestrado em Engenharia Têxtil, Universidade do Minho.
- Grychtol, K., & Mennicke, W. (2012). *Metal-Complex Dyes*. (versão PDF do documento descarregada em 8 de junho de 2021).

- Hiller, G. (2019). *Distâncias de cores , metamerismo e equações práticas de cores*. (versão PDF do documento descarregada em 29 de abril de 2021).
- Hunger, K. (2002). *Industrial Dyes - Chemistry, properties, applications*. In *Industrial Dyes*. (versão PDF do documento descarregada em 16 de junho de 2021).
- Hunger, Klaus, Gregory, P., Miederer, P., Berneth, H., Heid, C., & Mennicke, W. (2004). *Important Chemical Chromophores of Dye Classes*. In *Industrial Dyes*. (versão PDF do documento descarregada em 13 de maio de 2021).
- Huntsman. (2007a). *C.I. Disperse Brown 19*.
- Huntsman. (2007b). *C.I. Disperse Red 311*.
- Huntsman. (2007c). *Marino*.
- Keppler, H. (2018). *Crystal field theory*. (versão PDF do documento descarregada em 25 de junho de 2021).
- Little, A. H. (1975). *Water supplies and the treatment and disposal of effluents*. (versão PDF do documento descarregada em 20 de março de 2021).
- Liu, Y. (2016). *Reactive dye dimerization for enhanced affinity to cotton fibers*. Degree of Master of Science, Faculty of North Carolina State University.
- Lopes, L. da C. (1913). *Fundamentos da Colometria*. (versão PDF do documento descarregada em 15 de maio de 2021).
- Marcano, D. (2018). *Introducción a la Química de los Colorantes* *Introducción a la Química de los*.
- Max, H. (2009). *Identification of textile fibers*. <https://books.google.com.br/books?hl=pt-PT&lr=&id=xQmkAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=textile+fibers+&ots=RM5riL1E1m&sig=WBRuclZrbs3hjoQbIBqmJKFBgw#v=onepage&q&f=true>
- Murthy, H. (2016). *Introduction to Textile Fibres*. In *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. 2016.
- Piccoli, H. (2008). *Determinação do Comportamento Tintorial de Corantes Naturais em Substrato de Algodão* *Determinação do Comportamento Tintorial de Corantes Naturais em Substrato de Algodão*. Dissertação de mestrado em engenharia química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- Pinto, C. (2017). *Otimização do processo de tingimento laboratorial na área do workwear com corantes dispersos / cuba*. Mestrado integrado em engenharia química, Faculdade de engenharia da universidade do Porto.
- Räisänen, R., Nousiainen, P., & Hynninen, P. H. (2001). *Emodin and Dermocyanin Natural Anthraquinones as Mordant Dyes for Wool and Polyamide*. *Textile Research Journal*, 71(11), 1016–1022.
- Salem, V. (2007). *Química têxtil*. 11. (versão PDF do documento descarregada em 16 de junho de 2021).
- Santos, J. (2019a). *Corantes - Propriedades e Aplicação*.
- Santos, J. (2019b). *Corantes reativos*.

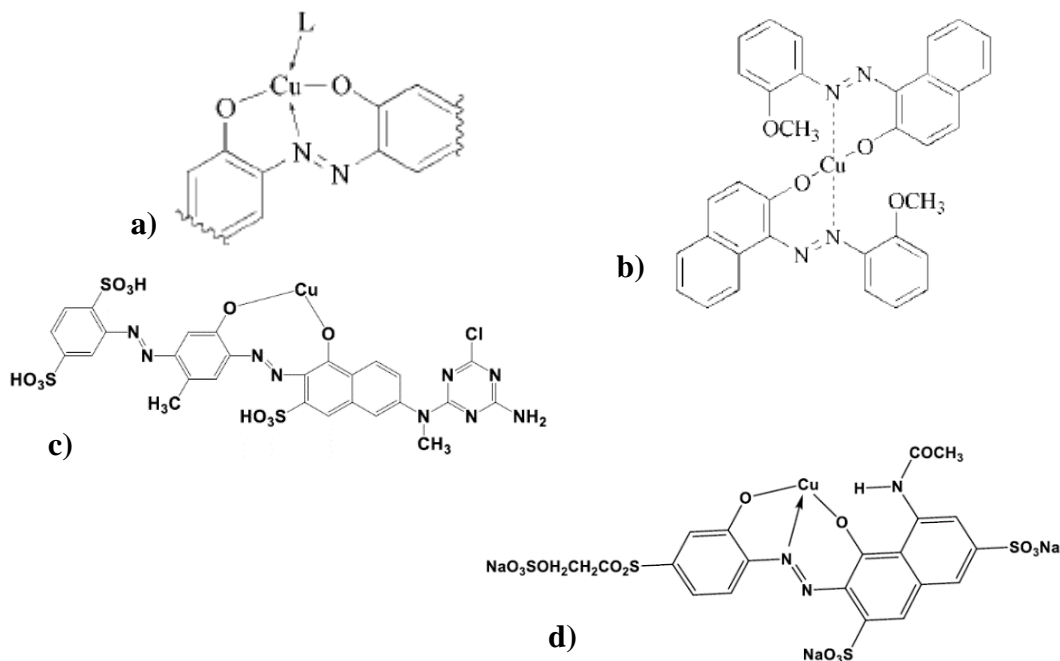
- Santos, J. (2019c). *Corantes Reativos – Tingimento da Lã*.
- Santos, S. (2009). *Adsorção de corantes têxteis em materiais naturais e residuais de matriz inorgânica*. Obtenção de grau de doutor em engenharia química e biológica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Schwarz, Z. &. (2013). *Phosphonates*.
- Skoog, D., & Holler, F. (1998). *Principles of experimental analysis* (5ª).
- Sousa, M. (2016). *Estudo da Reprodutibilidade Laboratorial no Processo de Tingimento Têxtil*. Tese de mestrado em engenharia química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Technical information.pdf*. (n.d.).
- TeksR. (2019). *Tintura Foulard / PAD-BATCH TINTURA, EMBALAGEM A FRIO E PROCESSO DE SEGURANÇA*. <http://www.teksarge.com/2019/06/18/fular-boya-pad-batch-boyama-soguk-sarip-bekletme-prosesi/>
- Tomasino, C. (1992). *Chemistry & technology of fabric preparation & finishing*. Department of textile engineering, Chemistry & science college of textiles, North Carolina State University Raleigh.
- Twardokus, R. (2004). *Reuso de água no processo de tingimento na industria têxtil*. Tese de mestrado em engenharia química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- Valencia, F. (2005). *Química de los procesos textiles*.
- Vidart, J. (2013). *Simulação da difusão de corantes reativos em fibras de algodão*. Tese de mestrado em engenharia química, Universidade Estadual de Campinas.
- Wang, C. W. (2017). *Everlight chemical industrial corporation*.
- Wurster, P., & Tubingrn, C. (1995). *Os sequestrantes*.



## Anexos

### Anexo A. Exemplos de estruturas de complexos corante/metal do tipo azo

No presente anexo são apresentados alguns exemplos de complexos corante/metal que se podem formar, todo os corantes apresentados são reativos do tipo azo.



**Figura A. 1** - Estrutura de vários corantes: a) Corante do tipo azo complexado com cobre (1:1); b) corante do tipo azo complexo com cobre (1:2); c) corante *C.I. Reactive Blue 40*; d) corante *C.I. Reactive Violet 5*.

Na Figura A.1 a) (K Hunger, 2002) é apresentado um complexo com o cobre com uma relação de 1:1, esta estrutura apresenta um ligante monodentado para completar o número de coordenação do cobre. Na Figura A.1 b) (K Hunger, 2002) é apresentado um complexo com uma razão 1:2 e neste caso consegue-se completar o número de coordenação do cobre através dos átomos de oxigénio e de azoto presentes nas moléculas do corante. Nas Figuras A.1 c) e d) (Liu, 2016), são apresentados dois corantes reativos do tipo azo complexados com o cobre com uma relação de 1:1.

## Anexo B. Parâmetros e respetiva tolerância para a qualidade da água

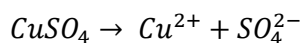
Na Tabela B.1 são apresentados os restantes parâmetros e valores toleráveis para o tingimento têxtil.

Qualidade ou substância	Tolerância (mg/L=ppm)
Turvação	< 5
Sólidos suspensos	< 5
Cor	< 5 (unidade PtCo)
pH	7 – 9
Acidez / alcalinidade	< 100 como CaCO <sub>3</sub>
Alumínio	< 0,25
Sílica	< 10
Sulfato	< 250
Sulfito	< 1
Cloreto	< 250
Fosfato	Sem limite
Oxigénio dissolvido	Sem limite
Dióxido de carbono	< 50
Nitrito	< 0,5
Cloro	< 0,1
Amônia	< 0,5
Óleos, gorduras e sabões	1
Agentes de clareamento fluorescentes	< 0,2
Sólidos totais	< 500

### Anexo C. Exemplo de cálculo para as soluções dos metais

Apresenta-se seguidamente o exemplo de cálculo para a preparação das soluções, mais especificamente para o cobre, uma vez que as restantes (ferro e nitratos) foram realizadas da mesma forma alterando apenas a concentração do metal/ião no banho.

Como já foi referido as soluções de cobre foram preparadas a partir de sulfato de cobre, o que resulta na seguinte equação:



O pretendido era uma concentração de  $Cu^{2+}$  de 0,02 ppm, como se trata de uma quantidade muito pequena, optou-se por fazer uma solução mãe e a partir desta fazer a solução final. Foi preparada uma solução mãe de 1:1000, ou seja, foram pesados 0,5 g de sulfato de cobre para um balão volumétrico de 500 mL de água, assim sendo a solução mãe apresenta uma concentração de sulfato de cobre de 1 g/L.

Como a estequiometria da reação é de 1 para 1, pode ser considerado:

$$n(CuSO_4) = n(Cu^{2+}) \leftrightarrow \frac{m(CuSO_4)}{MM(CuSO_4)} = \frac{m(Cu^{2+})}{MM(Cu^{2+})} \leftrightarrow \frac{0,5}{159,61} = \frac{m(Cu^{2+})}{63,55}$$
$$\leftrightarrow m(Cu^{2+}) = 0,199 \text{ g} - \text{Massa de } Cu^{2+} \text{ na solução mãe.}$$

Em seguida foi determinada a concentração de  $Cu^{2+}$  na solução mãe:

$$c_{Cu^{2+}} = \frac{m(Cu^{2+})}{V \text{ solução mãe}} \leftrightarrow c_{Cu^{2+}} = \frac{0,199}{500 \times 10^{-3}} \leftrightarrow c_{Cu^{2+}} = 0,398 \frac{g}{L}$$

Desta forma foi possível determinar a quantidade necessária a pipetar da solução mãe para fazer uma solução com 0,02 ppm de  $Cu^{2+}$ , através da seguinte equação:

$$c_i \times v_i = c_f \times v_f \leftrightarrow 0,398 \times 10^3 \frac{mg}{L} \times v_i = 0,02 \frac{mg}{L} \times 10 \text{ mL} \leftrightarrow v_i = 0,5 \text{ mL}$$

É de salientar que estes cálculos não consideram a quantidade de cobre já existente na água que foi de 0,10 ppm para a água utilizada nos ensaios.

## Anexo D. Registo das leituras do espectrofotómetro

Neste anexo são apresentadas as leituras do espectrofotómetro para as várias concentrações dos metais, ferro e cobre, e nitratos e quantidades de corantes.

Da Tabela D.1 à D.4 são apresentadas as leituras para os corantes reativos em estudo com alteração da concentração de ferro com 0,05% de corante.

**Tabela D. 1** – Registo das leituras para alterações da concentração de ferro com 0,05% de corante *C.I. Reactive Yellow 145*.

C.I. Reactive Yellow 145	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	89,16	---	4,1	---	31,41
<b>0,25 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,13	+CLARO	-0,38	+VERDE	0	+AMARELO
<b>0,55 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,10	+CLARO	-0,22	+VERDE	-0,3	+AZUL
<b>2,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	-0,73	+ESCURO	0,23	+VERMELHO	0,66	+AMARELO
<b>20,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	1,68	+CLARO	0,44	+VERMELHO	-0,14	+AZUL

**Tabela D. 2** - Registo das leituras para alterações da concentração de ferro com 0,05% de corante *C.I. Reactive Red 195*.

C.I. Reactive Red 195	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	76,09	---	31,04	---	-6,02
<b>0,25 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,66	+CLARO	-1,91	+VERDE	0,52	+AMARELO
<b>0,55 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,18	+CLARO	-1,22	+VERDE	0,89	+AMARELO
<b>2,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	-0,29	+ESCURO	-0,95	+VERDE	1,25	+AMARELO
<b>20,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	-0,99	+ESCURO	-3,63	+VERDE	9,9	+AMARELO

**Tabela D. 3** - Registo das leituras para alterações da concentração de ferro com 0,05% de corante “Azul”.

“Azul”	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	80,24	---	-4,31	---	-13,46
<b>0,25 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,37	+CLARO	0,06	+VERMELHO	0,29	+AMARELO
<b>0,55 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	-0,1	+ESCURO	-0,32	+VERDE	1,05	+AMARELO
<b>2,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,4	+CLARO	-0,63	+VERDE	3,17	+AMARELO
<b>20,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	-1,67	+ESCURO	-1,02	+VERDE	13,71	+AMARELO

**Tabela D. 4** - Registo das leituras para alterações da concentração de ferro com 0,05% de corante *C.I. Reactive Blue 221*.

<i>C.I. Reactive Blue 221</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	80,24	---	-4,31	---	-13,46
<b>0,25 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,96	+CLARO	0,31	+VERMELHO	0,81	+AMARELO
<b>0,55 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,93	+CLARO	0,28	+VERMELHO	1,23	+AMARELO
<b>2,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,2	+ESCURO	-0,94	+VERDE	3,53	+AMARELO
<b>20,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	-1,31	+ESCURO	-1,73	+VERDE	12,57	+AMARELO

Em seguida da Tabela D.5 à D.8, são apresentadas as leituras para ferro e para 0,2% de corante.

**Tabela D. 5** - Registo das leituras para alterações de ferro com 0,2% de corante *C.I. Rectve Yellow 145*.

<i>C.I. Reactive Yellow 145</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	83,27	---	13,4	---	48,2
<b>2,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	0,17	+CLARO	-0,18	+VERDE	0,92	+AMARELO

**Tabela D. 6** - Registo das leituras para alterações de ferro com 0,2% de corante *C.I. Reactive Red 195*.

<i>C.I. Reactive Red 195</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	63,84	---	44,03	---	-4,83
<b>2,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	-0,28	+ESCURO	0,95	+VERMELHO	0,58	+AMARELO

**Tabela D. 7** - Registo das leituras para alterações de ferro com 0,2% de corante “Azul”.

“Azul”	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	68,31	---	-3,78	---	-20,47
<b>2,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	-0,18	+ESCURO	-0,62	+VERDE	1,36	+AMARELO

**Tabela D. 8** - Registo das leituras para alterações de ferro com 0,2% de corante *C.I. Reactive Blue 221*.

<i>C.I. Reactive Blue 221</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	64,19	---	-3,56	---	-22,33
<b>2,05 ppm Fe<sup>3+</sup></b>	-0,56	+ESCURO	-0,92	+VERDE	1,87	+AMARELO

Da Tabela D.9 à D.12 são apresentadas as leituras para as alterações provocadas pelo cobre com 0,05% de corante.

**Tabela D. 9** - Registo das leituras para alterações de cobre com 0,05% de corante *C.I. Reactive Yellow 145*.

<i>C.I. Reactive Yellow 145</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	89,33	---	4,01	---	31,61
<b>0,60 ppm Cu<sup>2+</sup></b>	-0,07	+ESCURO	0,02	+VERMELHO	0,85	+AMARELO

**Tabela D. 10** - Registo das leituras para alterações de cobre com 0,05% de corante *C.I. Reactive Red 195*.

<i>C.I. Reactive Red 195</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	76,31	---	90,95	---	-5,75
<b>0,60 ppm Cu<sup>2+</sup></b>	-0,06	<b>+ESCURO</b>	-0,53	<b>+VERDE</b>	-0,46	<b>+AZUL</b>

**Tabela D. 11** - Registo das leituras para alterações de cobre com 0,05% de corante “Azul”.

“Azul”	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	80,53	---	-4,44	---	-12,96
<b>0,6 ppm Cu<sup>2+</sup></b>	0,35	<b>+CLARO</b>	0,03	<b>+VERMELHO</b>	-0,28	<b>+AZUL</b>
<b>20,10 ppm Cu<sup>2+</sup></b>	-0,51	<b>ESCURO</b>	-1,12	<b>+VERDE</b>	2,24	<b>+AMARELO</b>

**Tabela D. 12** - Registo das leituras para alterações de cobre com 0,05% de corante *C.I. Reactive Blue 221*.

<i>C.I. Reactive Blue 221</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	77,17	---	-4,29	---	-15,45
<b>0,6 ppm Cu<sup>2+</sup></b>	0,1	<b>+CLARO</b>	0,06	<b>+VERMELHO</b>	-0,16	<b>+AZUL</b>
<b>20,10 ppm Cu<sup>2+</sup></b>	-0,51	<b>+ESCURO</b>	-1,12	<b>+VERDE</b>	2,24	<b>+AMARELO</b>

Em seguida apresenta-se, nas Tabelas D.13 a D.16, as leituras para alterações da concentração de nitratos para 0,05% de corante.

**Tabela D. 13** - Registo das leituras para alterações de nitratos com 0,05% de corante *C.I. Reactive Yellow 145*.

<i>C.I. Reactive Yellow 145</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	89,75	---	3,54	---	31,16
<b>8,45 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,44	<b>+ESCURO</b>	0,73	<b>+VERMELHO</b>	1,24	<b>+AMARELO</b>
<b>10,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,46	<b>+ESCURO</b>	0,79	<b>+VERMELHO</b>	1,43	<b>+AMARELO</b>
<b>12,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,31	<b>+ESCURO</b>	0,79	<b>+VERMELHO</b>	1,12	<b>+AMARELO</b>

**Tabela D. 14** - Registo das leituras para alterações de nitratos com 0,05% de corante *C.I. Reactive Red 195*.

<i>C.I. Reactive Red 195</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	76,61	---	30,75	---	-6,02
<b>8,45 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,32	<b>+ESCURO</b>	0,17	<b>+VERMELHO</b>	-0,4	<b>+AZUL</b>
<b>10,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,57	<b>+ESCURO</b>	0,7	<b>+VERMELHO</b>	-0,26	<b>+AZUL</b>
<b>12,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,09	<b>+ESCURO</b>	0,03	<b>+VERMELHO</b>	-0,08	<b>+AZUL</b>

**Tabela D. 15** - Registo das leituras para alterações de nitratos com 0,05% de corante “Azul”.

“Azul”	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	81	---	-4,25	---	-13,44
<b>8,45 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,38	<b>+CLARO</b>	0,02	<b>+VERMELHO</b>	0,29	<b>+AMARELO</b>
<b>10,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,27	<b>+ESCURO</b>	-0,06	<b>+VERDE</b>	0,08	<b>+AMARELO</b>
<b>12,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,24	<b>+CLARO</b>	-0,09	<b>+VERDE</b>	0,40	<b>+AMARELO</b>

**Tabela D. 16** - Registo das leituras para alterações de nitratos com 0,05% de corante *C.I. Reactive Blue 221*.

<i>C.I. Reactive Blue 221</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	77,74	---	-4,18	---	-15,8
<b>8,45 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,25	<b>+ESCURO</b>	-0,11	<b>+VERDE</b>	-0,17	<b>+AZUL</b>
<b>10,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,11	<b>+ESCURO</b>	-0,13	<b>+VERDE</b>	0,29	<b>+AMARELO</b>
<b>12,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,19	<b>+ESCURO</b>	-0,07	<b>+VERDE</b>	-0,01	<b>+AZUL</b>

Por fim, são apresentadas, da Tabela D.17 à D.20, as leituras para as alterações de concentração de nitratos para 0,2% de corante.

**Tabela D. 17** - Registo das leituras para alterações de nitratos com 0,2% de corante *C.I. Reactive Yellow 145*.

<i>C.I. Reactive Yellow 145</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	83,27	---	13,4	---	48,2
<b>10,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,32	<b>+ESCURO</b>	0,35	<b>+VERMELHO</b>	1,33	<b>+AMARELO</b>

**Tabela D. 18** - Registo das leituras para alterações de nitratos com 0,2% de corante *C.I. Reactive Red 195*.

<i>C.I. Reactive Red 195</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	63,84	---	44,03	---	-4,83
<b>10,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,28	<b>+ESCURO</b>	1,05	<b>+VERMELHO</b>	-0,19	<b>+AZUL</b>

**Tabela D. 19** - Registo das leituras para alterações de nitratos com 0,2% de corante “Azul”.

“Azul”	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	68,31	---	-3,78	---	-20,47
<b>10,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,01	<b>+ESCURO</b>	-0,03	<b>+VERDE</b>	-0,07	<b>+AZUL</b>

**Tabela D. 20** - Registo das leituras para alterações de nitratos com 0,2% de corante *C.I. Reactive Blue 221*.

<i>C.I. Reactive Blue 211</i>	dL	L	da	a	db	b
<b>Padrão</b>	---	64,19	---	-3,56	---	-22,33
<b>10,4 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-0,48	<b>+ESCURO</b>	-0,03	<b>+VERDE</b>	-0,30	<b>+AZUL</b>