

ESTUDO PRELIMINAR SOBRE A UTILIZAÇÃO DE HIDROLISADO DE COLAGÉNIO NO TINGIMENTO DE ALGODÃO

Soraia Andreia Pereira Alves

Novembro 2015

Orientadora: Doutora Isabel Brás Pereira

Co-orientadora: Engenheira Vânia Silva

Página intencionalmente deixada em branco

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Sr. Engenheiro António Alfredo Crispim, pelo empenho, incentivo, amizade, confiança, pela disponibilidade em ajudar-me e por nunca me ter deixado desistir. Muito obrigada!

Ao Sr. Engenheiro Jorge Faria, pelo apoio, interesse, pela disponibilidade em ensinar, pela confiança e pela forma como me recebe todos os dias. Muito obrigada!

À Sra. Engenheira Branca Marta e à Sónia Ferreira pela amizade, pelo interesse, disponibilidade. Muito obrigada por tudo o que fizeram por mim até hoje e por acreditarem em mim.

À Sra. Engenheira Isabel Brás, pela amizade, confiança, apoio, pela disponibilidade e preocupação. Muito obrigada!

À Sra. Engenheira Vânia Silva, o meu muito obrigada pela ajuda na realização do trabalho, pela amizade, disponibilidade, apoio.

Quero também agradecer a toda a equipa de trabalho da Aquitex, pelo carinho, sorriso, amizade, simpatia com que me presenteiam todos os dias! Muito obrigada!

Às minhas amigas Ana Lopes, Ana Marta Pereira e Daniela Cardoso, pela amizade, pela força, pela preocupação, por todos os momentos que passámos juntas. Muito obrigada meninas!

Por último, um agradecimento muito especial aos meus pais e aos meus irmãos, pelo apoio incondicional. Muito obrigada por tudo!

Página intencionalmente deixada em branco

Resumo

O processo de tingimento do algodão utilizando corantes reactivos é um dos processos mais utilizados na indústria têxtil, no entanto a grande quantidade de cloreto de sódio utilizada neste processo leva ao desenvolvimento de estudos que consistem na eliminação ou redução deste electrólito.

Foi então com base nestes factos que se pensou na possibilidade de aplicação de colagénio hidrolisado, obtido através do retalho tripa (um dos subprodutos mais importantes da indústria do couro), no processo de tingimento do algodão com corantes reativos.

Assim sendo, realizou-se o estudo de hidrólise, ou seja, procedeu-se à hidrólise de colagénio de retalho tripa (previamente descalcado) por hidrólise alcalina (com hidróxido de sódio) e por hidrólise enzimática. Para cada tipo de hidrólise estudou-se, separadamente, o efeito de três parâmetros (concentração de base ou de enzima, tempo e temperatura), sendo depois avaliado o rendimento de hidrólise. Com base nos resultados obtidos, seleccionaram-se as melhores condições para produzir colagénio hidrolisado.

As melhores condições para a obtenção de colagénio hidrolisado foram identificadas com hidrólise alcalina, a uma temperatura de 80 °C utilizando 2% NaOH, durante 3 horas.

A segunda fase do estudo experimental consistiu na aplicação do colagénio hidrolisado no processo de tingimento mencionado, com amarelo de everzol. Esta fase, por sua vez, incluiu o estudo de duas formas de proceder. A primeira metodologia consistiu na cationização da fibra de algodão através de um pré-tratamento e, seguidamente tingimento. A segunda consistiu na adição de colagénio ao banho de tingimento.

Nenhuma das metodologias utilizadas foi suficiente para cumprir o objetivo principal do trabalho, no entanto foi recorrendo ao pré-tratamento da fibra que se conseguiram os melhores resultados.

Foi ainda realizado um conjunto de ensaios preliminares de utilização do colagénio hidrolisado com um corante de outro tipo (corantes directos), tendo-se obtido alguns resultados mais positivos, que merecem por isso um aprofundamento deste estudo em trabalhos futuros.

Palavras-chave: colagénio, reactivos, cationização e tingimento.

Abstract

The cotton dyeing process using reactive dyes is one of the processes most used in the textile industry. However, the large amount of sodium chloride used in this process leads to the development of studies involving the elimination or reduction of the electrolyte.

Based on these facts, the possibility of application of hydrolyzed collagen, obtained from cattle hide waste (one of the most important by-products of the leather industry), was considered for the cotton dyeing process with reactive dyes.

Therefore, the study of the hydrolysis was performed. Hide waste can be hydrolyzed by alkaline hydrolysis) or by enzymatic hydrolysis). For each type of hydrolysis, the effect of three parameters was studied separately: concentration of base - NaOH or enzyme, time and temperature, and the hydrolysis yield was evaluated. Based on the results obtained, the best conditions were selected to produce hydrolyzed collagen.

The best conditions for obtaining hydrolyzed collagen were using the alkaline hydrolysis, at a temperature of 80 °C, with 2% NaOH, for 3 hours.

The second stage of the experimental study consisted on the application of the hydrolyzed collagen in the dyeing process mentioned above. This phase includes the study of two ways to proceed. The first method consisted of cationization of cotton fiber through a pre-treatment and then dyeing. The second consisted of adding collagen to the dye bath.

None of the methods used was sufficient to fulfil the main goal of the work, however it was using the pre-treatment that the best results were achieved.

A set of preliminary tests was still performed using other type of dyes (direct dye). The positive results obtained seek for the deepening of this study in future work.

Key words: collagen, reactive, cationization and dyeing.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. EMPRESA AQUITEX – ACABAMENTOS QUÍMICOS E TÊXTEIS, S.A.	1
1.2. SETOR TÊXTIL	1
1.3. OBJETIVOS DA TESE	2
1.4. ORGANIZAÇÃO DA TESE	2
2. ESTADO DA ARTE	3
2.1. FIBRAS TÊXTEIS	3
2.1.1. DIFERENTES TIPOS DE FIBRAS	3
2.1.2. ALGODÃO	5
2.2. INDÚSTRIA ALGODOEIRA - DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE FABRICO NA INDÚSTRIA TÊXTIL 6	
2.2.1. FIAÇÃO	7
2.2.2. TECELAGEM	7
2.2.3. ULTIMAÇÃO	8
2.3. EQUIPAMENTO ASSOCIADO AOS PROCESSOS DE TINGIMENTO	13
2.4. COLORIMETRIA	17
2.5. CORANTES	18
2.5.1. PROPRIEDADES DOS CORANTES	19
2.5.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES	19
2.5.3. APLICAÇÃO DOS DIFERENTES CORANTES	23
2.6. PRODUTOS AUXILIARES DA INDÚSTRIA TÊXTIL	23
2.6.1. PRODUTOS QUÍMICOS DE BASE MAIS USADOS	23
2.6.2. SEQUESTRANTES	24
2.6.3. DISPERSANTES	24
2.6.4. DETERGENTES	24
2.6.5. MOLHANTES	25
2.6.6. AGENTES ANTI-ESPUMA	25
2.6.7. AGENTES ANTI-ESTÁTICOS	25
2.6.8. AGENTES ANTI-VINCOS	25
2.6.9. FIXADORES	25
2.6.10. IGUALIZADORES	25
2.6.11. AMACIADORES	25
2.6.12. FLUOROCARBONOS	25
2.6.13. RETARDANTES DE CHAMA	26

2.6.14.	ENZIMAS	26
2.7.	ETAPAS DO PROCESSO DE TINGIMENTO	26
2.7.1.	ETAPA 1 – ADSORÇÃO DO CORANTE NA SUPERFÍCIE DA FIBRA	26
2.7.2.	ETAPA 2 – DIFUSÃO DO CORANTE	27
2.7.3.	ETAPA 3 – FIXAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE CORANTE	28
2.8.	CINÉTICA E IGUALIZAÇÃO DO TINGIMENTO	29
2.8.1.	ESTADO DE EQUILÍBRIO	29
2.8.2.	CINÉTICA	29
2.8.3.	IGUALIZAÇÃO DO TINGIMENTO	29
2.9.	TINGIMENTO COM CORANTES REATIVOS	30
2.9.1.	PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O TINGIMENTO COM CORANTES REATIVOS 31	
2.10.	CATIONIZAÇÃO DA FIBRA DE ALGODÃO	33
2.11.	A INDÚSTRIA DE CURTUMES	33
2.12.	COLAGÉNIO	34
2.13.	PROCESSOS DE HIDRÓLISE	35
2.13.1.	HIDRÓLISE ALCALINA	35
2.13.2.	HIDRÓLISE ENZIMÁTICA	36
3.	TRABALHO EXPERIMENTAL	39
3.1.	INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL	39
3.2.	REAGENTES E PRODUTOS AUXILIARES	40
3.3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA INICIAL	45
4.2.	HIDRÓLISES	45
4.2.3	AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DOS PROCESSOS DE HIDRÓLISE ALCALINA E ENZIMÁTICA	49
4.3.	APLICAÇÃO DO COLAGÉNIO HIDROLISADO NO PROCESSO DE TINGIMENTO COM CORANTES REATIVOS	49
4.4.	APLICAÇÃO DO COLAGÉNIO HIDROLISADO NO PROCESSO DE TINGIMENTO COM CORANTES DIRECTOS	53
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
	BIBLIOGRAFIA	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Certificado de conformidade relativo à norma de Qualidade NP EN ISO 9001:2008...	1
Figura 2 – Divisão esquemática das fibras naturais [2].....	3
Figura 3 - Divisão das fibras não naturais e os respetivas polímeros ou copolímeros [2].	4
Figura 4 - Colheita de algodão no Brasil; Algodoeiro [4;5].	5
Figura 5 – Modelo do esqueleto de um tear [9]	8
Figura 6 - Foulard e esquema de funcionamento [10].....	12
Figura 7 – Esquema da Barca de Sarilho [11].....	14
Figura 8 - Máquina Jet e o seu esquema [15]	14
Figura 9 - Máquina jigger [16].....	15
Figura 10 - Máquina Pad-jigger e o seu esquema [11,17]	15
Figura 11 - Máquina Pad-roll e o seu esquema [11,17]	15
Figura 12 - Máquina Pad-batch e o seu esquema [11,17]	16
Figura 13 - Esquema de um processo pad-dry-termsol [17].....	16
Figura 14 - Esquema de um processo pad-dry-steam [9]	17
Figura 15 - Representação do sistema colorimétrico CIELAB [20].....	17
Figura 16 - William Henry Perki, químico inglês – criador do primeiro corante sintético – o Mauve [22]	18
Figura 17 - Exemplo da interação iónica entre o corante (D) e os grupos amina da fibra da lã [25]	28
Figura 18 - Exemplo da interação de hidrogénio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilos da fibra de lã [25]	28
Figura 19 - Exemplo da ligação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxilo presentes na celulose da fibra de algodão [25]	29
Figura 20 - Diferentes etapas da igualização no tingimento [10]	30
Figura 21 - Processo de tingimento utilizado na Aquitex para corantes reativos	31
Figura 22 - Representação esquemática da molécula de colagénio (a) forma de triplete presente nas matrizes colagénicas; (b) tropocolagénio; (c) tripla hélice [38]	34
Figura 23 - Agitador orbital termostatizado tipo estufa	39
Figura 24 - Máquina de tingimento por esgotamento laboratorial.....	40
Figura 25 – Variação do rendimento de hidrólise alcalina (%) com a percentagem de NaOH, para uma temperatura igual a 80°C durante 4 horas, com agitação de 75 rpm	46
Figura 26 – Variação do rendimento de hidrólise alcalina com o tempo do ensaio, para uma temperatura igual a 80 °C e 2% NaOH.....	46
Figura 27 – Variação do rendimento de hidrólise alcalina com a temperatura, para 2% NaOH durante 3 horas (com excepção do ensaio a 50°C, com 4 horas)	47
Figura 30 – Variação do rendimento de hidrólise enzimática com a temperatura, para concentração de enzima de 2% e um tempo de 3 horas.....	48
Figura 28 – Variação do rendimento de hidrólise enzimática com a concentração de enzima, para uma temperatura igual a 50 °C, durante 4 horas	48
Figura 29 – Variação do rendimento de hidrólise enzimática com o tempo, para uma temperatura igual a 50 °C e 2% enzima	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do corante reactivo afetadas pelo fragmento da estrutura da substância corada [10]	22
Tabela 2. Aplicação dos diferentes corantes nas várias fibras [10,11]	23
Tabela 3. Substâncias químicas mais utilizadas no processo produtivo têxtil.....	24
Tabela 4. Caráter do colagénio hidrolisado a pH inferior a 5,2 [40].....	35
Tabela 5. Parâmetros estudados nos vários ensaios de hidrólise alcalina e respectivos valores.	41
Tabela 6. Parâmetros estudados nos vários ensaios de hidrólise enzimática e respectivos valores.	42
Tabela 7. Parâmetros estudados na cationização da fibra de algodão através do pré-tratamento	42
Tabela 8. Parâmetros estudados na cationização da fibra de algodão através da adição de colagénio hidrolisado no banho de tingimento	43
Tabela 9. Caracterização do retalho tripa usado nos ensaios.	45
Tabela 10. Resultados da primeira série de ensaios (1-6) de pré-tratamento da fibra com colagénio hidrolisado por via alcalina	50
Tabela 11. Resultados da segunda série de ensaios (7-11) de adição do colagénio hidrolisado por via alcalina ao banho de tingimento.....	52

1. INTRODUÇÃO

O trabalho realizado nesta dissertação foi efetuado no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI) do ISEP com o apoio da empresa Aquitex – Acabamentos Químicos e Têxteis.

1.1. EMPRESA AQUITEX – ACABAMENTOS QUÍMICOS E TÊXTEIS, S.A.

A empresa Aquitex – Acabamentos Químicos e Têxteis, S.A. (Pedrouços, Maia), dedica-se ao fabrico e comercialização de produtos químicos para a indústria têxtil e cerâmica. Para além disso, possui uma equipa ativa capaz de reproduzir cores, desenvolver novos produtos e encontrar soluções de acordo com as necessidades de cada cliente.

Como prova da importância do Sistema de Qualidade na Empresa foi atribuído, este ano, o certificado de conformidade relativo à norma de Qualidade NP EN ISO 9001:2008, tal como se pode verificar na **Figura 1**.



Figura 1 - Certificado de conformidade relativo à norma de Qualidade NP EN ISO 9001:2008

1.2. SETOR TÊXTIL

A indústria têxtil, uma indústria com grande representatividade na estrutura industrial portuguesa, desde sempre assumiu um papel de relevo em termos de emprego e peso na economia nacional. Trata-se de um setor maduro, cujo desempenho se encontra fortemente condicionado pelas variações da atividade económica mundial [1].

Esta atividade localiza-se fortemente na região norte do país. O grande pólo da indústria têxtil nacional é a região do Ave, assumindo também particular relevância a regiões do Cávado, Grande Porto, Tâmega e Grande Lisboa. As regiões do Alentejo, Algarve, Açores e Madeira representam apenas uma pequena percentagem do tecido empresarial nacional da indústria têxtil [1].

A indústria têxtil portuguesa é composta por quatro subsectores base, que são os que correspondem a um código CAE de três dígitos:

- CAE 13 1 – Preparação e fiação de fibras têxteis
- CAE 13 2 – Tecelagem de têxteis

- CAE 13 3 – Acabamento de têxteis
- CAE 13 9 – Fabricação de outros têxteis

Entre os subsetores o que inclui uma maior percentagem do número de empresas, diz respeito ao CAE 13 9 – Fabricação de outros têxteis [1].

1.3. OBJETIVOS DA TESE

Muitos têm sido os estudos realizados no âmbito de eliminar ou reduzir a quantidade de sal (cloreto de sódio) no processo de tingimento dos têxteis, sendo o processo estudado mais comum o pré-tratamento da fibra de celulose com um agente reativo catiónico. Pela introdução de grupos amina, a fibra de celulose será cationizada, dando alta substantividade para os corantes aniónicos, devido à atração entre a carga positiva da fibra e a carga negativa dos corantes aniónicos.

Foi então com base nestes factos que se pensou na possibilidade de aplicação de colagénio hidrolisado, obtido através do retalho tripa (um dos subprodutos mais importantes da indústria do couro), no processo de tingimento do algodão com corantes reativos.

Numa primeira fase experimental foi realizado o estudo de hidrólise, ou seja, procedeu-se à hidrólise de colagénio de retalho tripa descalcado por via química (hidrólise alcalina) e por via termoquímica (hidrólise enzimática). Para cada tipo de hidrólise estudou-se, separadamente, o efeito de três parâmetros (concentração de base - NaOH ou de enzima, tempo e temperatura), sendo depois avaliado o rendimento de hidrólise. Com base nos resultados obtidos, seleccionaram-se as melhores condições para produzir colagénio hidrolisado.

A segunda fase do estudo experimental consistiu na aplicação do colagénio hidrolisado no processo de tingimento mencionado acima. Esta fase, por sua vez, inclui o estudo de duas formas de proceder. A primeira metodologia consistiu na cationização da fibra de algodão através de um pré-tratamento com colagénio e, seguidamente tingimento. A segunda consistiu na adição de colagénio ao banho de tingimento.

1.4. ORGANIZAÇÃO DA TESE

No capítulo 1 faz-se a exposição do tema, o porquê do estudo proposto e os seus objectivos.

No capítulo 2 faz-se uma síntese teórica de vários assuntos relevantes para a indústria têxtil, desde fibras utilizadas, processos de fabrico, equipamentos, corantes, produtos auxiliares, processos de tingimento, bem como uma abordagem a temas importantes para a realização do trabalho experimental.

No capítulo 3 apresenta-se a metodologia para o desenvolvimento do trabalho.

No capítulo 4 apresentam-se os resultados e respetiva discussão.

No capítulo 5 salientam-se os principais resultados obtidos e sugerem-se trabalhos futuros.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. FIBRAS TÊXTEIS

2.1.1. DIFERENTES TIPOS DE FIBRAS

O complexo têxtil utiliza diversos tipos de fibras. Estas podem ser classificadas quanto à sua proveniência em dois grandes grupos, fibras têxteis naturais e em fibras têxteis não naturais. As fibras têxteis naturais são aquelas que a natureza proporciona ao homem e que este aproveita como tal. As fibras têxteis não naturais são todas as fibras produzidas por processos químicos, a partir de polímeros naturais ou a partir de polímeros obtidos por síntese química (sinteticamente) ou mesmo de origem inorgânica [2].

As fibras têxteis naturais dividem-se em três subgrupos, de acordo com a sua origem, designadamente, fibras de origem vegetal (quando são extraídas das plantas), fibras de origem animal (quando são obtidas a partir dos animais, quer através dos pêlos de alguns mamíferos quer pela secreção glandular das larvas de alguns insetos) e fibras de origem mineral (quando são provenientes de rochas com estrutura fibrosa) [2]. Na **Figura 2** apresenta-se esquematicamente a divisão das fibras naturais.

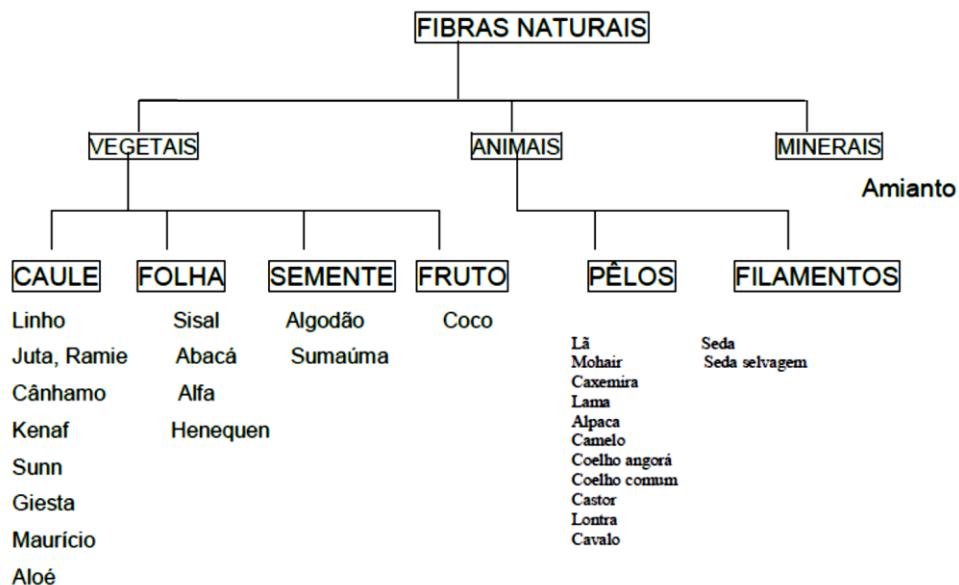


Figura 2 – Divisão esquemática das fibras naturais [2].

As fibras têxteis não naturais dividem-se em dois subgrupos, designadamente as que são obtidas a partir de polímeros naturais, isto é, grandes moléculas que existem na natureza constituídas por moléculas simples, mas que se repetem num grande número de vezes, transformadas posteriormente por ação de reagentes químicos. Estas fibras são também classificadas como fibras artificiais [2].

As fibras têxteis artificiais dividem-se em quatro tipos de acordo com a origem do polímero: designadamente de celulose regenerada (quando os polímeros que as constituem são de celulose sem qualquer modificação), de celulose modificada (quando os polímeros que as constituem são de celulose modificada), de natureza proteica (quando os polímeros que as constituem são obtidos a partir de substâncias proteicas naturais), e de outras origens naturais, como por exemplo, de polímeros obtidos das algas marinhas ou da árvore de borracha [2].

O outro subgrupo das fibras têxteis não naturais corresponde às fibras que são produzidas pelo Homem, na sua maioria obtidas por síntese química, isto é, aglomeração de pequenas moléculas, das quais resultam macromoléculas de grande extensão, em que a molécula simples repete-se um grande número de vezes. As fibras têxteis não naturais podem ainda ser de origem orgânica ou de origem inorgânica [2].

As fibras têxteis não naturais de origem orgânica dividem-se em seis grandes famílias, designadamente, as *poliamidas*, os *poliésteres*, as *polivinílicas*, as *poliolefinas*, as *poliuretanas* e, por último, a família designada por outros tipos [2].

Na **Figura 3** apresenta-se em esquema a divisão das fibras não naturais e os respetivos polímeros ou copolímeros.

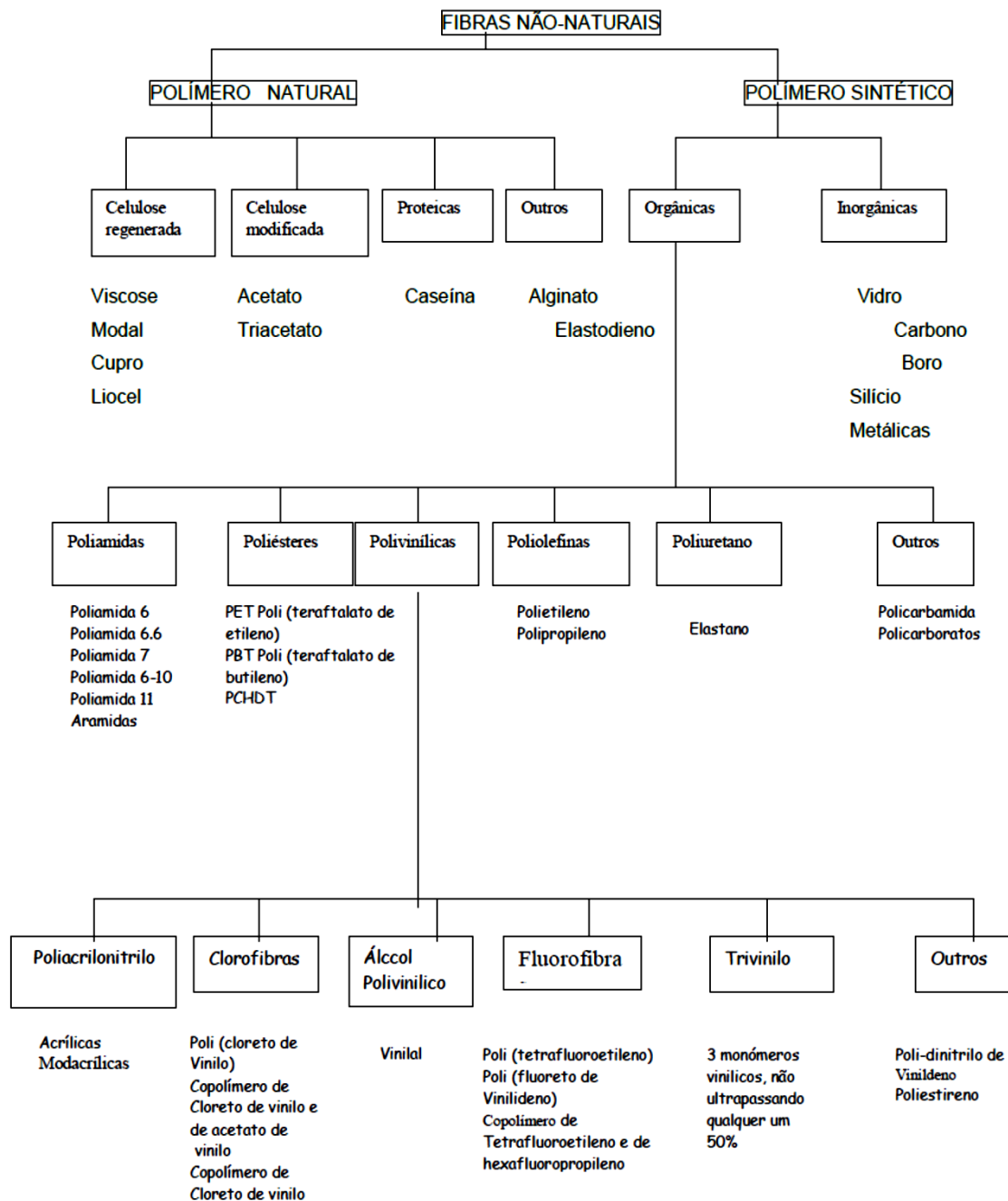


Figura 3 - Divisão das fibras não naturais e os respetivos polímeros ou copolímeros [2].

Cada fibra possui características e propriedades diferentes, sejam as dimensões das suas cadeias moleculares, cristalinidade, cores, massa específica, ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea, elasticidade, hidrofiliidade e muitas outras propriedades que irão possibilitar aos tecidos várias aplicações. Desta forma é muito importante conhecer de modo profundo as fibras têxteis e os seus aspetos técnicos, a fim de selecionar a fibra e os processos adequados para se atingir os objetivos desejados [3].

O que confere a cada fibra têxtil uma qualidade diferenciada e única é a sua composição química. Além desta também é levada em conta a estrutura molecular. O elemento carbono está quase sempre presente, ligado a outros elementos como hidrogénio, oxigénio, nitrogénio, enxofre e halógenos como flúor, cloro e iodo. A disposição na qual estes elementos se encontram, formando as cadeias de polímeros, afeta as características e propriedades das fibras [3].

A maioria das fibras possui estruturas cristalinas e áreas amorfas. As áreas amorfas, quando comparadas com as estruturas cristalinas das fibras possuem baixa resistência à tração, e se as estruturas cristalinas forem orientadas, a resistência aumenta ainda mais. Contudo, as áreas amorfas contribuem para a absorção de humidade e de corantes, por terem maior espaço entre as moléculas. Além disso, fibras amorfas possuem maior elasticidade e alongamento se comparadas com as fibras de cadeias cristalinas orientadas [3].

Atendendo aos objetivos do presente estudo, apresenta-se na secção 2.1.2 mais algum detalhe sobre a fibra utilizada: algodão.

2.1.2. ALGODÃO

De entre as fibras celulósicas naturais, o algodão é a fibra de maior destaque e volume na indústria têxtil. Isto deve-se ao facto de, conferir conforto aos artigos confeccionados, apresentar versatilidade nos processos de beneficiamento de tecidos permitindo a obtenção de uma vasta gama de cores e tons a baixos custos de produção e ser ecologicamente correta [3].

As fibras de algodão são pêlos que se desenvolvem a partir da epiderme da planta do algodoeiro, designada por *Gossypium*. O algodão é assim uma fibra natural de origem vegetal proveniente da semente da planta [2].

Na **Figura 4** apresenta-se uma imagem da colheita de algodão no Brasil (à esquerda) e um ramo de um algodoeiro (à direita).



Figura 4 - Colheita de algodão no Brasil; Algodoeiro [4;5].

Estas fibras são constituídas essencialmente de celulose (88-96%) encontrando-se na Natureza em combinação com outras substâncias, sendo a mais comum a linhina. A fibra contém também impurezas tais como gomas, resinas, gorduras, ceras (ácidos gordos, esterés, glicerina e hidrocarbonetos), cinzas (principalmente carbonatos, fosfatos, cloretos de potássio, cálcio, magnésio, sódio, ferro, alumínio) e pigmentos [3].

As ceras estão localizadas na superfície da fibra e atuam como lubrificantes naturais. Ao serem removidas o coeficiente de atrito triplica. Sem elas não se consegue fiar adequadamente o algodão. No entanto, as ceras conferem hidrofobicidade às fibras, o que é indesejável para o bom rendimento dos processos de tingimento, estampagem e amaciamento [3].

A preocupação com as cinzas está nos metais alcalinos, como o cálcio e magnésio que estão em quantidades apreciáveis no algodão e são igualmente indesejáveis [3].

A qualidade da fibra de algodão não está determinada somente pela classificação e variedade da fibra. Ela é dada também pela sua cor, espessura, resistência, maturação, presença de sais e açúcares, bem como pela quantidade de folhas, terra e todo o tipo de impurezas provenientes da sua colheita. Além destas características, os pesticidas e desfolhantes utilizados no cultivo também deixam resíduos de produtos químicos que interferem no processamento da fibra de algodão [3].

A estrutura molecular do algodão é do tipo fibrilar. Este possui um alto grau de polimerização. A celulose possui vários grupos hidroxilo (-OH), sendo este responsável por muitas das propriedades físicas e químicas associadas ao algodão. Eles atraem água e corantes, fazendo com que o algodão seja reconhecidamente fácil de ser tingido. O algodão possui cerca de 70% de cadeias cristalinas e 30% de regiões amorfas [3].

Em termos de aplicação, o algodão é uma fibra que proporciona aos artigos conforto natural e um toque agradável, sendo por isso, uma fibra que tem presença dominante em diversos artigos de vestuário e particularmente com características superiores para aplicação em vários segmentos da indústria têxtil e de confecção [6].

Na indústria de malhas, a utilização do algodão em 100% ou em mistura com outras fibras, encontra aplicações em todo o tipo de estruturas, quer em malhas que se destinam à roupa interior, quer em malhas que destinam à roupa exterior. Destaca-se que, as propriedades do algodão, conferem características de conforto aos artigos de malha de Verão, devido à elevada taxa de absorção de humidade, mas também aos artigos de malha para Inverno, sendo normalmente, nestes casos, submetidos a uma operação de cardação, com vista a formar um substrato que retém o calor [6].

Em têxteis-lar, o algodão é particularmente utilizado, no fabrico de lençóis, toalhas de mesa, toalhas de banho e cortinados [6].

Como aplicações técnicas, o algodão encontra utilização no fabrico de telas para tendas de campismo, telas para pneus, tapetes transportadores, lonas, etc. Neste domínio, tem sofrido forte concorrência das fibras sintéticas, umas vezes por questões de preço e outras por motivos relacionados com as suas propriedades [6].

2.2. INDÚSTRIA ALGODOEIRA - DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE FABRICO NA INDÚSTRIA TÊXTEL

O processo produtivo da indústria têxtil compreende três grandes áreas – fiação, tecelagem e ulimação. Seguidamente descrevem-se os diversos processos mais pormenorizadamente.

2.2.1. FIAÇÃO

A fiação é o conjunto de operações necessárias à transformação de fibras têxteis (em rama) em fios. As operações que fazem parte do processo de fiação reúnem-se nos seguintes grupos:

- Depuração

Englobam-se nesta fase todos os tratamentos cuja finalidade consiste em separar a fibra em bruto das matérias estranhas que a ela se encontram ligadas [6].

O tratamento de limpeza verifica-se com maior ou menor incidência em vários processos preparatórios, sendo gradualmente acompanhado da modificação da estrutura da massa fibrosa, de forma a facilitar o trabalho das máquinas seguintes [6].

- Preparação à fiação

A preparação à fiação tem por objetivo obter, a partir de uma fita cardada, uma mecha com uma espessura tal, que permita ao contínuo de fiação, fiar um fio com a espessura desejada.

Na fiação das fibras existem duas vias de produzir fio:

- Processo do fio cardado - O fio é produzido com fibras mais curtas e como tal de menor qualidade.
- Processo do fio penteado - O fio é produzido com fibras mais compridas, uma vez que as fibras curtas são eliminadas durante este processo, pelo que se obtêm fios mais finos e de melhor qualidade [6].

- Fiação propriamente dita

É o último estágio do processo de produção de fio, transformando a mecha em fio [6].

A retorção efetua-se em máquinas denominadas retorcedores para assim obter um fio retorcido com maior resistência ou por motivos puramente relacionados com o aspeto desejado no artigo final tecido (motivos estéticos) [6].

O processo de vaporização/humidificação tem por objetivo estabelecer simultaneamente a humidade relativa pretendida para o fio e estabilizar a tensão acumulada no fio, resultante da introdução de torção na fiação ou na retorção. Esta operação visa o relaxamento do fio, para que este nas operações subseqüentes não tenda a enrolar-se sobre si mesmo [1,7].

Nesta última fase é necessário transferir o fio de um determinado tipo de suporte (canelas) para outro (bobines) com características mais adequadas ao processo de tecelagem, e esta transferência designa-se bobinagem. Aqui também se efetua normalmente uma depuração, ou seja, a eliminação de pontos defeituosos e pode eventualmente lubrificar-se o fio [6].

2.2.2. TECELAGEM

A tecelagem tem por objetivo a construção do tecido. Para tal, existe todo um conjunto de operações, destinadas a:

- Preparar a teia, isto é, a componente longitudinal de um tecido;
- Preparar a trama, ou seja, a componente transversal de um tecido;
- Entrecruzar os fios da trama com os fios da teia [1;7].

A tecelagem, genericamente, agrupa-se em três grandes fases:

- Preparação à tecelagem

Esta fase é constituída pelas operações de urdissagem, encolagem e de montagem do tear. O processo de urdir a teia, consiste em construir um sistema de fios paralelos, rigorosamente individualizados do mesmo comprimento e com a mesma tensão. Após a urdissagem, as teias são encoladas. A encolagem consiste na impregnação ou revestimento dos fios da teia com uma substância adesiva (goma), de modo a aumentar a resistência dos fios às ações mecânicas sofridas durante a tecelagem, tais como, vibrações, fricções, choques, alongamentos e efeitos electrostáticos. Assim, a encolagem reduz as quebras e as conseqüentes paragens do tear, aumentando a eficiência da tecelagem e a qualidade do tecido produzido [1;7].

- Tecelagem propriamente dita

Esta fase corresponde ao entrelaçamento dos fios da teia com os fios da trama, originados pelos movimentos da máquina de tecer [1;7].

- Revista/Inspeção do tecido

Trata-se de uma operação de inspeção do tecido em crú (após tecelagem), inserida no controlo de qualidade do tecido, onde se procede à identificação, classificação e rastreabilidade dos defeitos [1;7].

O princípio de funcionamento é basicamente o mesmo para todos os tipos de teares [8]. Na **Figura 5** encontra-se representado um modelo do esqueleto de um tear.

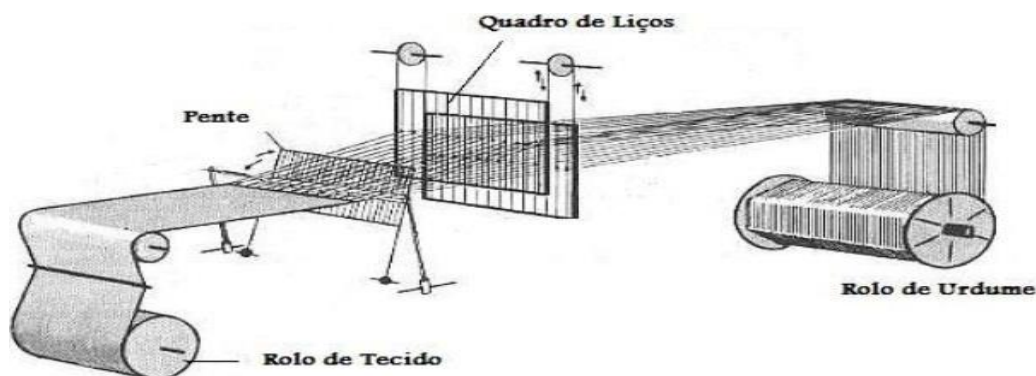


Figura 5 – Modelo do esqueleto de um tear [9]

2.2.3. ULTIMAÇÃO

O termo ultimação têxtil ou enobrecimento têxtil engloba o conjunto de operações a que um “tecido” é submetido após o seu fabrico até estar pronto para a confeção. O tratamento prévio, a tinturaria, os acabamentos e a estamparia são todo um conjunto de operações que fazem parte da ultimação [10;11].

- Tratamento prévio ou Preparação

Os tratamentos prévios são realizados com os objetivos de assegurar ao artigo um aspeto limpo e hidrófilo e possibilitar o tingimento de forma igualizada e reproduzível. Isso facilita o acesso do corante à fibra, favorecendo as ligações, o que, na maioria dos casos, aumenta o rendimento da cor [3]. O tratamento prévio inclui vários tipos de processos, tais como:

→ GASAGEM/CHAMUSCAGEM

Consiste na eliminação por queima das fibras soltas à superfície dos artigos (tecidos). Este processo permite que o substrato adquira um melhor aspeto visual, um toque mais macio e obtenção de um certo grau de brilho, pois a luz incidente apresenta uma reflexão mais regular. Leva a consequente diminuição de formação de borboto (“pilling”) nas operações posteriores. A altura da chama e a velocidade do tecido são dois parâmetros a controlar [3;12]. Operação utilizada quase exclusivamente em tecidos de algodão e misturas podendo, com menor frequência, ser feita em fio e malha [2].

→ DESENCOLAGEM

Operação para eliminação do agente encolante [1]. A encolagem é uma operação fundamental no subsector do algodão, no entanto, o agente encolante adicionado ao fio nesta operação tem de ser retirado antes das operações de tingimento, por forma a garantir a uniformidade do mesmo. Os tipos mais comuns de agentes encolantes são o amido e seus derivados, o álcool polivinílico (PVA), a celulose metil carboxílica (CMC), o ácido poliacrílico (PAA) entre outros, sendo o amido o mais utilizado. O amido é removido por degradação sob a ação de oxidantes, ácidos, bases ou enzimas (amílase), não sendo por isso recuperável. Os outros tipos de agentes encolantes, apesar de mais caros, são mais ou menos recuperáveis [1].

A descolagem pode ser realizada através de processo contínuo ou descontínuo (por esgotamento) [10]. Dependendo do tipo de encolante que foi utilizado, podemos ter:

DESENCOLAGEM ENZIMÁTICA

As enzimas (proteínas sintetizadas em células vivas que atuam como catalisadores) rompem as cadeias de amido, hidrolisando-as completamente e transformando-as em maltose e glicose. Como a enzima (Amilase) pode fazer o ciclo catalítico várias vezes, as quantidades necessárias de cada enzima são muito pequenas. A amilase atua sobre o amido e não tem qualquer tipo de ação sobre a celulose, embora o amido e a celulose sejam substâncias quimicamente muito semelhantes. Não se deve misturar artigos com encolagens incompatíveis para evitar precipitações [10].

O processo de lavagem é essencial para obter-se um bom resultado de descolagem, com a eliminação da dextrina formada (hidratos de carbono naturais de cadeia curta) e de outras impurezas. Os melhores resultados são obtidos utilizando água fervida.

O pH, a temperatura e a concentração da enzima são três parâmetros a ter em consideração. Fora da temperatura e pH ideais, a enzima pode sofrer desnaturação, ou seja, se a forma tridimensional específica mudar, mesmo que ligeiramente, a enzima não se liga ao substrato convenientemente e a catálise não se processa. Também, abaixo da temperatura ideal para cada tipo de enzima, a energia cinética das moléculas é tão pequena que dificulta a catálise enzimática. À medida que a temperatura aumenta, a velocidade de reação vai aumentando [12].

DESENCOLAGEM OXIDATIVA

Processo em que ocorrem simultaneamente três operações de beneficiamento: desengomagem, limpeza e branqueamento. Os produtos utilizados são os seguintes:

- peróxido de hidrogénio (agente oxidante, cuja função é oxidar a cadeia de amido, transformando em substâncias solúveis, assim como oxidar os pigmentos naturais e cascas, proporcionando o branqueamento)

- hidróxido de sódio (atua como alcalinizante do banho, ativa a reação de decomposição do peróxido de hidrogénio, bem como hidrolisa o amido e saponifica os ácidos gordos)
- tensoativo (aumenta a hidrofiliidade do material, emulsionando óleos não saponificáveis, e dispersando impurezas no banho, para evitar deposição sobre o substrato)
- complexante (complexa metais pesados, para evitar a decomposição rápida do peróxido de hidrogénio (que chega a furar tecidos), bem como cálcio e magnésio presentes, evitando a sua precipitação na forma de hidróxidos sobre o substrato)
- estabilizador (controla o desprendimento do elemento ativo, o oxigénio) [12].

DESENCOLAGEM ÁCIDA

Consiste em impregnar o material numa solução de H_2SO_4 , no entanto, o algodão, tal como qualquer outra fibra celulósica, resiste muito mal ao ácido sulfúrico [2].

DESENCOLAGEM POR PUTREFAÇÃO

Neste caso, são as próprias bactérias contidas na água que vão atuar no tecido previamente molhado e armazenado durante 24 horas. O principal inconveniente é a possível formação de bolores [2].

DESENCOLAGEM POR DISSOLUÇÃO ALCALINA

Esta operação elimina das fibras têxteis as gorduras, os óleos, as ceras e encolantes tornando o material hidrófilo e mais bem preparado para receber os tratamentos posteriores (branqueamento, tingimento, estamparia e acabamento...) [2].

→ MERCERIZAÇÃO/CAUSTIFICAÇÃO

A mercerização consiste no tratamento de artigos de algodão e/ou outras fibras naturais compostas por celulose com uma solução de soda cáustica concentrada (300 g/L), sob tensão e à temperatura ambiente (pode ser feita a 60-90 °C) [2].

A ação da soda cáustica revela-se por um inchamento da fibra e uma simultânea contração no sentido longitudinal, modificando a estrutura morfológica da fibra. Dá origem a uma superfície mais brilhante resistente ao uso e à lavagem [2].

Afinidades tintoriais mais elevadas, maior estabilidade dimensional dos artigos, aumento do brilho, aumento da resistência, melhor cobertura do algodão morto e/ou imaturo e maior uniformidade no tingimento são algumas das vantagens trazidas pela mercerização [2].

A diferença entre mercerização e caustificação, reside no facto de esta última trabalhar a uma menor concentração de base (60-200 g/L), sendo executada sem tensão, num dos equipamentos *foulard* ou *jigger*. Já a mercerização é efetuada sob tensão em equipamento específico (mercerizadeira) [1;10].

Após o tratamento alcalino deve-se proceder à retirada da solução cáustica sobre a fibra. Dada a afinidade do hidróxido de sódio para com a celulose, não é possível a sua eliminação apenas por enxaguamento, havendo assim necessidade de uma boa neutralização. Desta forma, esta remoção normalmente é feita com o auxílio de água e neutralização com ácido. Uma má lavagem e/ou neutralização, pode implicar defeitos irreversíveis no material têxtil [1;10].

→ BRANQUEAMENTO

Esta operação destina-se a eliminar o corante natural que se encontra sobre as fibras (tornando o substrato mais branco, mais hidrófilo) assim como os restos de cascas que resistiram aos processos anteriores [10].

Os processos de branqueamento diminuem o grau de polimerização (DP) do algodão, levando a uma diminuição da resistência do mesmo [2].

Os tipos de branqueamento existentes são o oxidativo e o redutivo. No processo de branqueamento oxidativo podem ser utilizados o hipoclorito de sódio, o clorito de sódio, o perborato de sódio ou diversos peróxidos, sendo o mais comum o peróxido de hidrogénio (água oxigenada). Estes são agentes oxidantes que atacam em maior ou menor grau o algodão [12]. No entanto, o branqueamento também se pode realizar por redução, e neste caso utiliza-se o hidrossulfito de sódio ou o bissulfito de sódio [12].

→ FERVURA ALCALINA

A finalidade da fervura alcalina é proporcionar ao material um bom poder absorvente e torná-lo limpo de impurezas.

Esta operação consiste num tratamento com uma solução alcalina (com bom poder dispersante e sequestrante), a uma temperatura próxima da ebulição, permitindo a eliminação de gorduras, ceras, pectinas e proteínas, sais minerais, etc [10].

→ TERMOFIXAÇÃO

Operação destinada a fixar as dimensões de um artigo. Um artigo não fixado, pode sofrer alterações dimensionais, encolhimento e enrugamento durante a lavagem, tingimento, estamparia,... [1;10]

Se o tratamento prévio for ineficiente são algumas as consequências que poderão ocorrer, tais como: tingimento não uniforme, fraca solidez, amarelecimento, manchas, fraca hidrofiliidade, perda de resistência, danificação catalítica (buracos).

▪ Tingimento

As operações que constituem a fase de tingimento consistem no tingimento propriamente dito e em lavagens sucessivas para eliminar o excesso de corantes e produtos químicos presentes no material a tingir, seja ele rama, fio, tecido, malha ou produto acabado [13].

O objetivo desta fase é conferir à fibra uma cor uniforme em toda a sua extensão, permitindo obter cores práticas sob o ponto de vista de uso (resistir aos vários agentes externos que podem condicionar o seu ciclo de vida), dar aos têxteis um aspeto mais agradável (valorizar os artigos) e dar resposta às necessidades da moda ou da tradição [10].

O tingimento consiste na aplicação de substâncias coradas (corantes) às fibras têxteis. Para além dos corantes, é também necessário utilizar produtos químicos e produtos auxiliares cuja função é controlar da melhor forma possível o tingimento, visando a obtenção da melhor qualidade ao melhor preço [10].

Os principais requisitos exigidos a um tingimento são: uma uniforme distribuição e uma boa penetração do corante. Para além disso, a ligação corante-fibra desenvolvida tem de ser estável e com resistência suficientemente elevada para impedir que o corante saia durante o uso dos

artigos, por exemplo, durante as lavagens domésticas. A esta resistência dá-se o nome de solidez [10].

À solução constituída pelos corantes, produtos químicos e auxiliares, chama-se banho de tingimento e a sua composição varia segundo a cor pretendida e o tipo de fibra/mistura de fibras a tingir [10].

O processamento do material têxtil é efetuado de forma descontínua (esgotamento), semi-contínuo ou contínuo.

Processo descontínuo (Esgotamento)

O processamento do material têxtil é efetuado por imersão no banho e permanência durante determinado tempo com movimento (esgotamento) do banho no respetivo artigo.

Nos processos descontínuos ou por esgotamento o movimento do corante em direção ao material tem as seguintes fases [10]:

- Uniformização do corante no banho
- Difusão do banho
- Absorção superficial da fibra
- Difusão na fibra
- Fixação

Processo semi-contínuo

O processamento do artigo é efetuado por combinação do processo contínuo (impregnação prévia em *foulard*) com descontínuo (tratamento posterior) [10].

Processo contínuo

O processamento do material têxtil é efetuado de uma forma contínua, com impregnação prévia em *foulard*, secagem e lavagem subsequentes na mesma máquina, em unidades distintas [10]. Na **Figura 6** encontra-se representado um *foulard* e o seu esquema de funcionamento.

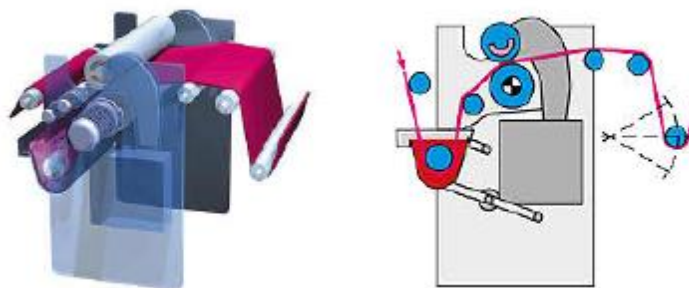


Figura 6 - Foulard e esquema de funcionamento [10]

▪ Estampagem

Enquanto por tingimento se obtém, em princípio, uma coloração uniforme do material têxtil, por estampagem obtêm-se diretamente desenhos, a uma ou várias cores sobre o material têxtil [11].

As poucas semelhanças entre as técnicas usadas nesta operação comparativamente ao tingimento, faz da estamparia uma operação totalmente distinta [11].

A estamparia começou a ter grande incremento na Europa no século XVIII. A inovação mais recente é a chamada estamparia por transferência [11].

- Acabamento

Este processo é efetuado após a preparação, tingimento ou estampagem, destina-se a tornar o substrato têxtil mais adequado ao fim a que se destina [1].

Os acabamentos químicos permitem conferir diversas características finais ao tecido, podendo conferir maior estabilidade, melhorias de aspeto e toque ou melhorias da resistência a agressões externas [1].

Conforme o efeito final pretendido podem ser aplicados: produtos de carga, amaciadores, resinas termoplásticas, termoendurecíveis, produtos de hidrofobação, produtos oleófilos, produtos de ignifugação, produtos biocidas, produtos anti-traça, produtos anti-estáticos e acabamentos anti-feltragem [1].

A aplicação dos diversos produtos de acabamento, dependendo da forma de aplicação e das variáveis a ela inerentes, da sua compatibilidade e do tipo de base de trabalho, poderá ser feita conjuntamente ou em separado e poderá ainda estar associada a um acabamento mecânico [1].

Os acabamentos mecânicos dos tecidos compreendem as operações de cardação, esmerilagem, perchagem, tesouragem, laminagem, decatissagem, calandragem, encolhimento por compressão e secagem, podendo em alguns casos ter uma componente química associada, processando-se genericamente em contínuo [1;14].

A água é, em termos de quantidade, a principal matéria-prima na ultimação têxtil. Haverá, pois, que controlar devida e periodicamente as características da água, corrigindo-as, se necessário, com um tratamento adequado, de forma a evitar muitos dissabores aparentemente injustificáveis [11].

2.3. EQUIPAMENTO ASSOCIADO AOS PROCESSOS DE TINGIMENTO

A principal evolução das máquinas de tingir tem sido no sentido de diminuir ao mínimo a relação de banho (relação entre a massa de matéria a tingir e o volume do banho de tingimento), uma vez que assim se diminui o consumo energético, o consumo de alguns produtos auxiliares, o consumo de água e conseqüentemente o volume de efluente gerado [10].

O equipamento varia com a forma em que a matéria-prima se apresenta: rama, penteado, fio, tecido, malha ou produto acabado. Os tipos de corantes usados variam com o tipo de matéria-prima processada, se é lã, algodão, fibra sintética ou artificial. Cada corante apresenta diferentes formas de aplicação em termos de produtos auxiliares utilizados, tempos de tingimento, etc [13].

- Processo descontínuo (esgotamento)

Algumas das máquinas utilizadas em processos descontínuos são as seguintes:

→ BARCA DE SARILHO

As barcas são as máquinas tradicionalmente mais utilizadas para tingir tecidos por esgotamento. A agitação é feita apenas por circulação do material provocada pelo sarilho disposto na parte superior da máquina, fora do banho [11].

O tecido encontra-se sob a forma de corda, podendo ser colocadas várias cordas lado a lado na mesma barca [11].

As barcas de sarilho são normalmente abertas, mas podem ser totalmente fechadas para permitir tingir sob pressão [11].

Na **Figura 7** encontra-se representado um esquema da Barca de Sarilho.

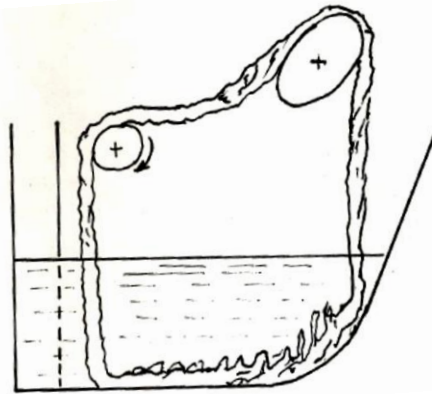


Figura 7 – Esquema da Barca de Sarilho [11]

→ *JET*

Nas máquinas do tipo “*jet*”, o tecido é igualmente tingido em corda, mas há simultaneamente uma circulação do tecido e do banho [11].

As máquinas do tipo *jet* são normalmente fechadas, permitindo trabalhar sob pressão [11].

Com o *jet* consegue-se atingir relações de banho muito mais baixas, da ordem de 1:5 (massa de matéria a tingir : volume do banho de tingimento) [11]. Na **Figura 8** está representada uma máquina *Jet* (à esquerda) e o seu esquema (à direita).

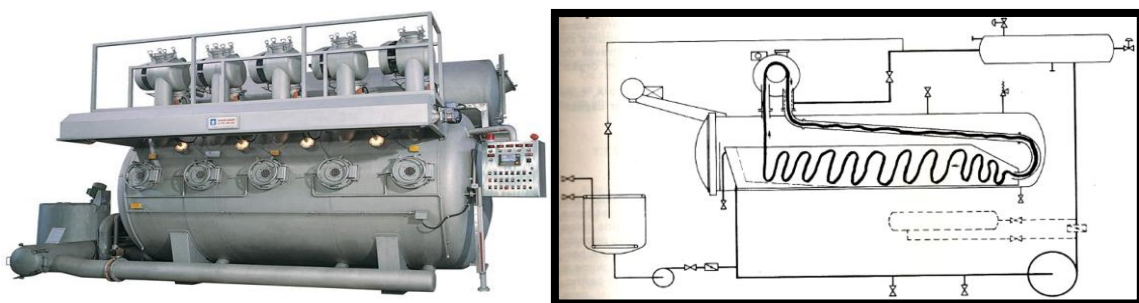


Figura 8 - Máquina Jet e o seu esquema [15]

→ *JIGGER*

O *jigger* é uma máquina que permite tingir ao largo. No tingimento com esta máquina é necessário ter em conta o fenómeno de esgotamento do banho, que iria provocar uma maior intensidade da cor nos primeiros metros do tecido a passar no banho. Para evitar este fenómeno, deve proceder-se a uma adição gradual do corante no banho [11].



Figura 9 - Máquina jigger [16]

▪ Processo semi-contínuo

Após a impregnação do tecido no foulard, a fixação do corante pode ser feita por processos descontínuos, sendo portanto o conjunto um processo semi-contínuo [11].

→ *PAD-JIGGER*

Uma possibilidade é o processo *pad-jigger*, em que, a seguir à impregnação, o tecido é transferido para um *jigger*, onde se vai proceder à fixação do corante e aos tratamentos posteriores [11]. Na **Figura 10** representa-se uma máquina *pad-jigger* (à esquerda) e o seu esquema (à direita).

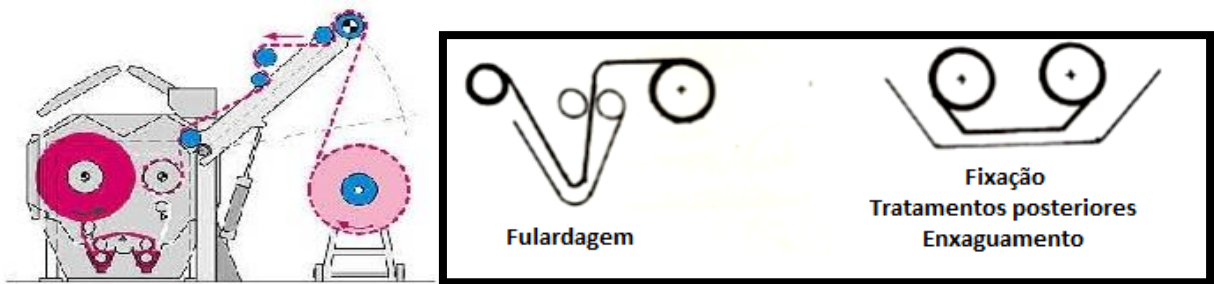


Figura 10 - Máquina Pad-jigger e o seu esquema [11,17]

→ *PAD-ROLL*

Outra possibilidade é o processo *pad-roll*, em que a seguir à impregnação o tecido é enrolado num cilindro e colocado numa câmara a alta temperatura, onde se vai dar a fixação do corante. Os tratamentos posteriores são efetuados normalmente em máquina de lavar ao largo [11]. Na **Figura 11** encontra-se representada uma máquina *pad-roll* (à direita) e o seu esquema (à esquerda).

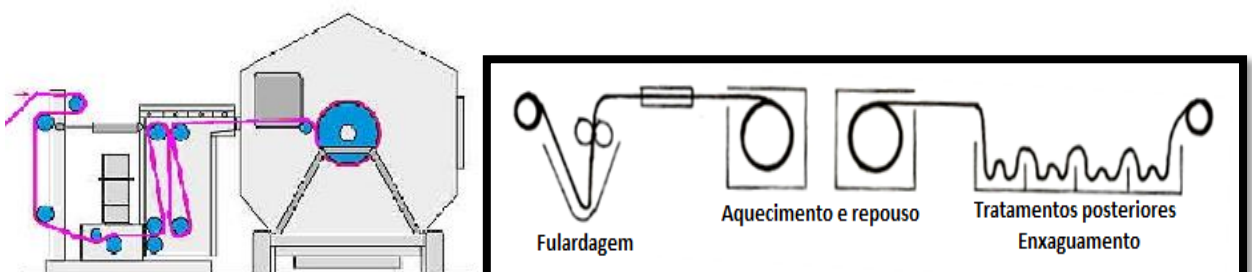


Figura 11 - Máquina Pad-roll e o seu esquema [11,17]

→ *PAD-BATCH*

A diferença deste método em relação ao *pad-roll* é a fase da reação que se dá a frio. Em ambos os casos, o tecido deve ser mantido em rotação lenta, para evitar uma migração do banho sob ação da força da gravidade [11]. Na **Figura 12** encontra-se representada uma máquina *pad-batch* e o seu esquema.

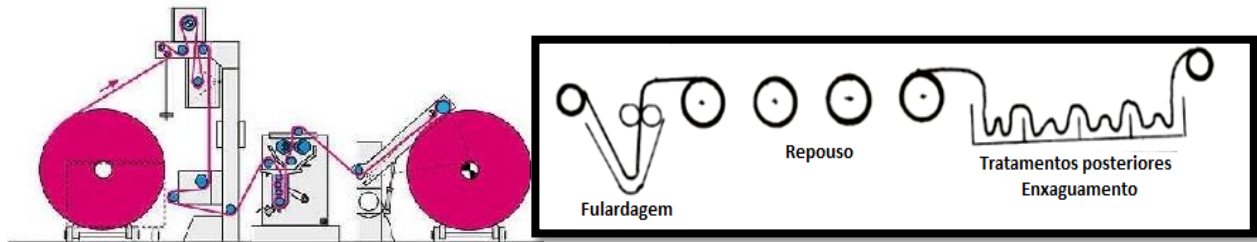


Figura 12 - Máquina *Pad-batch* e o seu esquema [11,17]

- Processo contínuo (Foulardagem)

Algumas das máquinas utilizadas em processos contínuos são as seguintes:

→ *PAD-DRY-TERMOSOL*

Neste processo, a fixação é feita por tratamento a seco a alta temperatura. Após uma pré-secagem, o tecido passa numa câmara onde é submetido a alta temperatura [11]. Na **Figura 13** encontra-se esquematizado este processo.

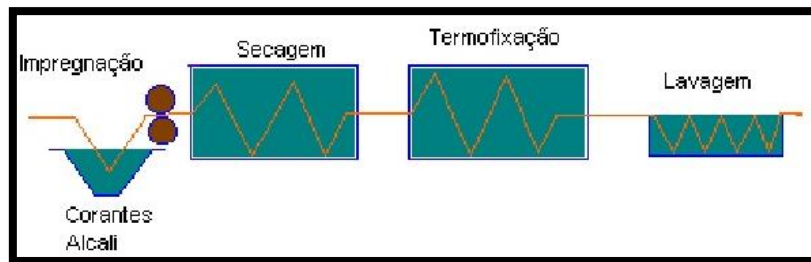


Figura 13 - Esquema de um processo *pad-dry-termsol* [17]

→ *PAD-*

DRY-STEAM

A fixação é feita sob ação do vapor. O tecido passa num vaporizador onde se vai dar a fixação do corante [11].

Em qualquer dos casos, seguem-se os tratamentos posteriores, em máquina de lavar ao largo [11].

Na **Figura 14** encontra-se o processo descrito.

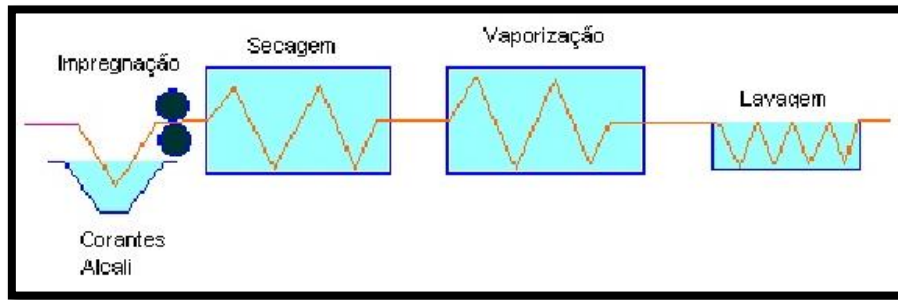


Figura 14 - Esquema de um processo *pad-dry-steam* [9]

Os resíduos mais importantes obtidos nestas operações, são as águas residuais de elevada temperatura fortemente contaminadas com corante, sais e outros produtos químicos [18].

2.4. COLORIMETRIA

A colorimetria é uma área inevitavelmente associada aos processos de tingimento da indústria têxtil. Consiste na técnica da medição da cor, que é realizada através da utilização de um espectrofotómetro sob fontes de luz normalizadas [19].

O sistema CIE (Comissão Internacional de Iluminação) é utilizado para descrever a cor. Em 1976, a CIE definiu o espaço CIELAB (em termos de coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^*) [20].

No espaço CIELAB, as cores são descritas ou por luminosidade (L^*), conteúdo de vermelho a verde (coordenada a^*) e conteúdo de amarelo a azul (coordenada b^*) ou pelo uso de coordenadas cilíndricas de luminosidade (L^*), tonalidade (H^*) e diferença de saturação (C^*) [20]. Na Figura 15 encontra-se representado o sistema colorimétrico CIELAB.

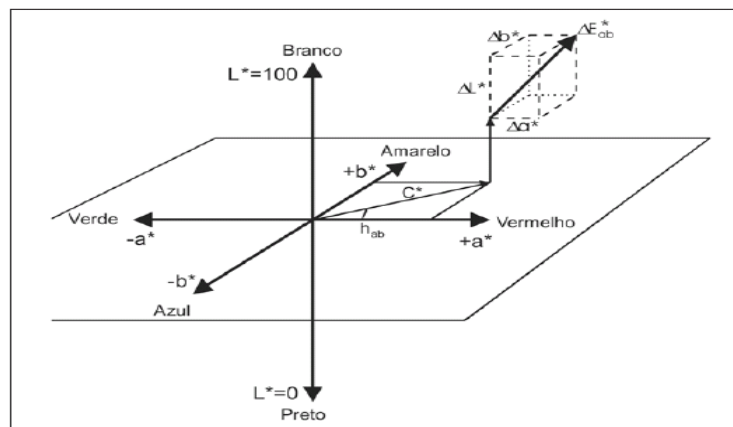


Figura 15 - Representação do sistema colorimétrico CIELAB [20].

A diferença de cor (ΔE^*) entre padrão e amostra, pode ser quantificada no diagrama $L^*a^*b^*$, tal como se pode verificar pela equação 1 [20],

$$\Delta E^* = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]} \quad (1)$$

em que,

ΔE^* = diferença de cor

ΔL^* = diferença de luminosidade

Δa^* = Relação vermelho/verde (Se $a > 0 \leftrightarrow$ + vermelho; Se $a < 0 \leftrightarrow$ + verde)

Δb^* = Relação amarelo/azul (Se $b > 0 \leftrightarrow$ + amarelo; Se $a < 0 \leftrightarrow$ + azul)

O amarelo, o vermelho e o azul são as chamadas cores fundamentais, pois a partir da combinação destas pode-se obter as restantes cores.

2.5. CORANTES

Um corante é um produto inorgânico ou orgânico que dá cor a matérias vivas ou inertes. A utilização dos corantes remonta à Antiguidade, com a descoberta do primeiro corante: o índigo, de cor azul [21]. Na **Figura 16** encontra-se uma fotografia do criador do primeiro corante sintético.

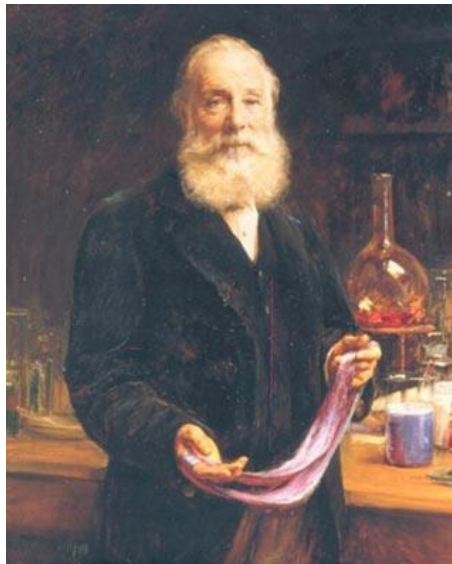


Figura 16 - William Henry Perki, químico inglês – criador do primeiro corante sintético – o Mauve [22]

As substâncias corantes têm a propriedade de absorver apenas determinadas radiações, difundindo as restantes, provocando assim uma sensação de cor [11].

Os corantes são compostos que dão cor ao material a que se “ligam”, através da retenção seletiva da luz a comprimentos de onda definidos. Apenas um número limitado de compostos possui esta propriedade de absorção seletiva da luz, que depende de aspetos relacionados com a sua estrutura molecular [10].

A cor resulta da deslocalização de eletrões correspondentes a estados excitados de energia que envolve sistemas conjugados de ligações duplas e simples, por isso as moléculas que compõem o corante são insaturadas, sendo na sua maioria conjuntos de anéis aromáticos ligados entre si por grupos, designados por cromóforos [10].

A seleção dos corantes a empregar não é exclusivamente ditada pelas propriedades colorimétricas que apresentam, mas também pela sua aplicabilidade ao substrato a tingir e aos

processos de tingimento, bem como pelas propriedades de solidez que conferem e ainda pelo seu custo [10].

2.5.1. PROPRIEDADES DOS CORANTES

Para os corantes usados na indústria têxtil, é usual definir as seguintes propriedades:

- Afinidade - força de atração entre o corante e o substrato a tingir.
- Esgotamento - percentagem total de corante aplicado no tingimento que é absorvido durante todo o processo (inclui corante que não se encontra ligado com a fibra).
- Fixação - percentagem de corante aplicado no tingimento que permanece na fibra depois das operações posteriores.
- Migração - tendência que o corante tem para migrar (mover-se com a água) das zonas molhadas para as zonas secas, durante a fase intermédia de secagem.
- Substantividade - percentagem de corante aplicado no tingimento que é absorvido depois de 30 minutos num banho só com corante e sal [10].

De entre as propriedades de um corante, é essencial que se compreenda o termo substantividade. Numa operação típica de tingimento, o material entra em contato com um corante em solução. Ao elevar a temperatura ou ao ajustar o pH, ou ambos, o corante adere ao material e transfere-se gradualmente do banho para o material. Podemos referir este fenómeno como, o corante é “substantivo” e “esgota” à fibra. Quando este processo é levado até ao fim o banho diz-se “esgotado”. Por razões económicas é desejável transferir tanto corante quanto possível da solução para o material e na prática obtém-se um grau razoável de esgotamento [23].

Alguns tipos de corantes são absorvidos por métodos que não são substantivos. Nestes casos, durante o tingimento a concentração de corante no banho não muda. Para aplicar o corante impregna-se o material, geralmente um tecido, no banho, espreme-se por intermédio de rolos e depois seca-se. A totalidade da tinta é absorvida sem haver transferência de corante para a fibra, mas sim do banho no seu todo que o tecido pode absorver. O excesso de banho é espremido pelos rolos. Numa operação destas a quantidade de corante no tecido depende, portanto, de dois fatores:

1. A concentração de corante no banho
2. A pressão exercida pelos rolos espremedores [23].

Quando se faz o tingimento por estes métodos, o corante não pode ser substantivo (ter afinidade) para com a fibra, pois se for corre-se o risco da concentração do corante no banho diminuir à medida que o tecido é espremido e, progressivamente, menos corante é transferido para a fibra, com a consequência da tonalidade do material se tornar cada vez mais clara [23].

2.5.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua origem, a sua constituição química, tipo de ligação que estabelecem com o substrato têxtil, em função da aplicação (afinidade para com determinada fibra) e em função das suas propriedades tintoriais.

- Quanto à origem

Naturais - Provêm de animais, plantas ou minerais e são reservados, essencialmente, para os produtos alimentares. Os corantes vegetais (alizarina, o índico e a clorofila), os corantes minerais inorgânicos e os corantes animais (conchinha, a púrpura, a hemoglobina e os pigmentos de pele e de cabelo) são alguns exemplos.

Sintéticos - Como os azoicos, o indantreno, a tiazina, as cianinas. Apresentam uma composição química semelhante à dos corantes naturais, mas são obtidos em instalações industriais e têm a sua principal aplicação na indústria têxtil. Para a produção de muitos destes corantes parte-se da destilação do alcatrão da hulha [21].

- Em função do grupo cromóforo

O grupo cromóforo é a parte ou conjunto de átomos de uma molécula responsável pela sua cor. Trata-se de um grupo que tem muitos eletrões capazes de absorver energia ou luz visível, e excitar-se, para assim emitir diversas cores, dependendo dos comprimentos de onda da energia emitida pela permuta de nível energético dos eletrões, de estado excitado para o estado fundamental. Como complemento da ação dos cromóforos existem grupos dadores de eletrões geralmente dispostos no extremo oposto da molécula designados por auxocromos (exemplo: Amina (-NH₂); Alquilamina e Dialquilamina (NHR e NR₂); Carbonilo (COOH); Sulfónico (SO₃); Hidroxilo (OH); Ciano (CN)). A cor só é possível pela conjugação do cromóforo e do auxocromo formando o composto denominado por cromogénio [10;24].

Azo (-N=N-azo) - Formam o maior grupo de corantes sintéticos e são utilizados em quase todas as aplicações. Pode haver mais que um grupo azo, sendo, os corantes designados por monoazo, diazo, triazo, tetraazo ou poliazo conforme o número de grupos azo na molécula de corante. A gama de tonalidades conseguida com este grupo de corantes é muito vasta incluindo amarelo, um grande número de vermelhos e laranjas, azuis marinhos, violetas e pretos. Os corantes monoazo são os que conferem as cores mais vivas [10].

Antraquinona (>C=O carbonilo) - O cromóforo dos corantes de antraquinona é constituído por grupos carbonilo em associação com um sistema conjugado de dois anéis de benzeno [10].

Tal como para os corantes azo são necessários grupos substituintes nos anéis aromáticos que intensifiquem a deslocalização de eletrões e conseqüentemente a cor [10].

A única diferença no caso da antraquinona é que só são necessários grupos dadores, uma vez que os grupos carbonilo estão colocados nas únicas posições possíveis para grupos de aceitação de eletrões atuarem [10].

Di e Triarilmetano (>C= Metano) - Estes corantes têm a particularidade de ter cores muito vivas e intensas, mas em contrapartida têm fraca solidez à luz. As cores principais deste grupo de corantes são os vermelhos, violetas, azuis e verdes. O sistema cromóforo consiste num carbono central ligado a três anéis aromáticos. Trata-se de um cromóforo presente em algumas das classes mais importantes de corantes, nomeadamente nos corantes catiónicos, ácidos, a mordente, diretos [10].

É, no entanto, utilizado principalmente como corante catiónico no tingimento de fibras acrílicas. Sendo catiónico tem também afinidade para com o algodão [10].

- Em função do tipo de ligação

Os corantes também podem ser classificados consoante o tipo de ligação com a fibra, como como corantes do grupo 1 e corantes do grupo 2:

GRUPO 1

Os corantes deste grupo são absorvidos diretamente pela fibra, normalmente a partir de soluções aquosas. Trata-se de um processo reversível, ou seja, o corante pode ser transferido

da fibra para a solução. A este grupo pertencem as seguintes classes de corantes: ácidos, diretos, catiónicos e dispersos [10].

Ácidos - São sais de sódio, usualmente de ácidos sulfónicos e em alguns casos de ácidos carboxílicos. São solúveis em água e, em solução, adquirem carga negativa. Utilizados no tingimento de lã e poliamida. Os corantes ácidos contêm grupos sulfónicos (carga negativa) que reagem com o grupo amina da fibra (carga positiva). A solidez à lavagem e à luz aumenta com o tamanho molecular [10].

Diretos - A maioria são compostos azo sulfonados quimicamente muito semelhantes aos corantes ácidos (também com carga negativa). Diferem dos ácidos por terem forte afinidade para com as fibras celulósicas. Geralmente contêm mais do que um grupo azo e grupos sulfónicos, que lhes conferem solubilidade em água. São diretamente substantivos em fibras celulósicas, estabelecendo ligações de hidrogénio entre os grupos OH da fibra e o azo do corante, e de Van der Waals, do tipo fracas [10].

Básicos (catiónicos) - São designados básicos por terem carga positiva. Usualmente são hidrocarbonetos ou sais de bases orgânicas. O cromóforo encontra-se no catião daí a sua denominação – catiónicos. São utilizados no tingimento das fibras acrílicas. Os primeiros corantes eram à base de cromogéneos próprios (triarilmetano) e têm vindo a ser substituído por corantes azo, que apresentam uma melhor solidez à luz [10].

Dispersos - São suspensões de corantes orgânicos muito pouco solúveis em água, e geralmente aplicados por intermédio de dispersões. As fibras que podem ser tingidas são: poliéster, poliamida, acrílicas, acetato e triacetato. Estes corantes sublimam quando aquecidos e o vapor do corante é absorvido pelas fibras hidrófobas [10].

GRUPO 2

A transferência do corante da fibra para outro meio só ocorre sob condições extremas. Os corantes deste grupo são preferidos aos do grupo 1, quando se pretende máxima solidez. Pertencem a este grupo as seguintes classes de corantes: sulfurosos, cuba, reativos [10].

Sulfurosos - Compostos orgânicos complexos que contêm enxofre. Corante solúvel em base reduzida, absorvida pelas fibras durante o processo de coloração e depois convertida por oxidação num corante insolúvel no interior da fibra. São utilizados no tingimento do algodão, normalmente em preto. Recentemente já existem corantes sulfurosos mais ecológicos [10].

Cuba - Corantes insolúveis, que podem ser convertidos em compostos leuco solúveis pela ação de hidróxido de sódio e um agente redutor (por exemplo: hidrossulfito de sódio).

Etapas de tingimento com este tipo de corante:

- Redução do corante (composto leuco)
- Absorção do composto leuco pela fibra
- Regeneração do corante cuba insolúvel no interior da fibra por oxidação [10].

Reactivos - De todos os diferentes tipos de corantes, os reactivos são a classe de corantes de maior utilização pelas indústrias têxteis [10].

São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com o grupo hidroxilo das fibras celulósicas, com grupos amina, hidroxilo e tióis das fibras proteicas

e também com grupos amina das poliamidas. Um corante reativo pode então ser representado da seguinte forma:

C-R

em que C é o cromóforo, o elemento que lhe confere cor, e R é o grupo reativo, o elemento que reage com a fibra e estabelece a ligação com esta. A ligação é covalente e portanto de grande resistência, conferindo ao corante elevada solidez à lavagem [10].

Pode-se representar os corantes reativos de uma forma em que se inclui o grupo de ligação entre o cromóforo e o grupo reativo, X:

C-X-R

Desta forma, fica evidente que o grupo reativo não interfere na cor e que o cromóforo não interfere significativamente na reatividade do corante, por estarem separados por um grupo X [10].

A estrutura do corante reativo influencia as seguintes propriedades do corante, tal como se pode verificar na **Tabela 1**.

Tabela 1. Propriedades do corante reativo afetadas pelo fragmento da estrutura da substância corada [10]

<i>Fragmento</i>	<i>Propriedade</i>
<i>Cromóforo</i>	Tonalidade
	Solidez à luz
	Solidez ao suor
	Solidez à água clorada
	Poder de absorção
	Cinética reacional
	Poder de montagem
	Lavagem final
	Solubilidade
	Rendimento de fixação
<i>Grupo reativo</i>	Lavagem
	Solidez ao perborato
	Poder de absorção
	Cinética reacional
	Poder de montagem
	Lavagem final
	Solubilidade
	Rendimento de fixação

Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado com outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade [25].

A eficiência de um corante reativo, razão entre a quantidade de corante fixo à fibra e o corante aplicado, nunca é igual à unidade. Isto é, a eficiência nunca pode ser de 100%, pois:

- a) Nem todo o corante é absorvido pela fibra
- b) Algum corante é desativado por reação com a água (hidrólise)
- c) Uma pequena quantidade de corante pode ainda sofrer a rotura da sua ligação com a fibra em processos posteriores ao tingimento, nomeadamente em lavagens posteriores [10].

O corante que não se fixa à fibra é rejeitado e vai integrar o efluente final. Em virtude da sua natureza química, do seu tamanho e da sua estrutura molecular, os corantes azo reactivos apresentam baixa biodegradabilidade nos processos biológicos convencionais (lamas ativadas) [26].

A etapa de tingimento com corantes reativos caracteriza-se por apresentar concentrações dos corantes que variam de 10 a 70 g/L, presença de sais de 25 a 100 g/L (NaCl ou Na₂SO₄) e temperatura de 30 a 85 °C [26].

2.5.3. APLICAÇÃO DOS DIFERENTES CORANTES

No que respeita à classificação dos corantes, se para os químicos interessa fundamentalmente a constituição química, para os têxteis interessa mais o seu comportamento tintorial, relacionado com as condições de aplicação. Na **Tabela 2** apresenta-se, de forma resumida, a aplicação dos principais corantes às diferentes fibras.

Tabela 2. Aplicação dos diferentes corantes nas várias fibras [10,11]

	Celulósicas (algodão (CO), viscose (CV), modal (CP))	Poliéster (PES)	Acrílica (PAC)	Poliamida (PA)	Proteínica (lã (Wo), seda (S))
Reativos	XX			X	XX
Diretos	XX			X	X
Dispersos		XX	XX	XX	
Sulfurosos	XX				
Ácidos				XX	XX
Básicos (catiónicos)			XX		
Cuba	XX				X
Azoicos	XX	X	X	X	

XX - Muito adequado; X – Adequado em certos casos

2.6. PRODUTOS AUXILIARES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

No processo produtivo têxtil é utilizada uma grande quantidade e diversidade de produtos químicos, nomeadamente no processo de ultimateção, que inclui o pré-tratamento, tingimento e acabamento. Processos como a fição e tecelagem utilizam quantidades marginais de produtos químicos.

2.6.1. PRODUTOS QUÍMICOS DE BASE MAIS USADOS

As substâncias químicas utilizadas dependem do tipo de fibra e tratamento que se pretende executar. Na **Tabela 3** encontram-se, resumidamente, as substâncias mais utilizadas, bem como as respetivas funções.

Tabela 3. Substâncias químicas mais utilizadas no processo produtivo têxtil.

SUBSTÂNCIA QUÍMICA	FUNÇÃO
Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Utiliza-se sobretudo no processamento do algodão: fervura, branqueamento, tingimento
Peróxido de hidrogénio	Particularmente no branqueamento das fibras
Cloreto de sódio (sal)	Coopera no processo de montagem do corante aumentando a força iónica do meio.
Hidrossulfito de sódio	Redução dos corantes cuba, bem como para a eliminação dos corantes dispersos à superfície das fibras sintéticas, a operação pós-tingimento designada por lavagem redutora. É ainda um agente eficaz para a desmontagem de tintos.
Ácido acético	Principal utilização no tingimento do poliéster com corantes dispersos, na neutralização de tecidos tratados em meio alcalino.

Os produtos auxiliares são misturas de substâncias químicas e são muito variáveis em função do processo e tratamento pretendido podendo ser usados para diferentes funções. A seguir são apresentados alguns dos produtos auxiliares mais utilizados.

2.6.2. SEQUESTRANTES

Estas substâncias são capazes de formar ligações com iões metálicos e alcalinoterrosos, formando assim substâncias hidrossolúveis [27].

Estes produtos (complexantes) podem ser aplicados nos processos de preparação, tingimento e acabamento. Durante a fase de preparação, a exigência ao nível deste tipo de produtos é maior, já que é aqui que se encontram as maiores quantidades de iões metálicos [27].

No tingimento, como normalmente se tingem material preparado reduz-se assim este tipo de problemas. Geralmente, todos os produtos com grande poder de complexação de metais pesados não são, em princípio, adequados para o uso em banhos de tingimento, pois podem extrair de determinados corantes, principalmente os azuis e os turquesas, os iões metálicos responsáveis pela cor e pela solidez [27].

A eficácia dos complexantes depende do pH, da temperatura e do teor de eletrólitos [27].

2.6.3. DISPERSANTES

Estes produtos têm como objetivo dispersar restos de impurezas, evitando redepósitos sobre o material, assim como dispersar corantes e pigmentos que não são solúveis [27].

Tal como os sequestrantes/complexantes, a eficácia dos produtos dispersantes também depende do pH, da temperatura e do teor de eletrólitos [27].

2.6.4. DETERGENTES

Permitem baixar a tensão superficial da água, facilitando a remoção da sujidade, mantêm em suspensão as partículas removidas, não permitindo que se aglomerem e se depositem na superfície do substrato [27].

2.6.5. MOLHANTES

Homogeneizam e aceleram a hidrofiliidade do tecido, evitando diferentes tempos de contacto entre zonas das fibras com a solução de corante, o que provocaria manchas [27].

2.6.6. AGENTES ANTI-ESPUMA

Tal como o nome indica, estes produtos servem para eliminar a espuma, normalmente, indesejável na tinturaria e na estamperia [29].

Estes agentes evitam o transbordo do banho de corante pela formação de espuma em máquinas com grande agitação [27].

2.6.7. AGENTES ANTI-ESTÁTICOS

Estes produtos são usados principalmente para as fibras sintéticas, porque estas carregam facilmente a eletricidade estática no contato umas com as outras, mas também devido à sua fraca condutividade térmica, o que dificulta o trabalho de fiação, tecelagem e acabamentos [29].

2.6.8. AGENTES ANTI-VINCOS

Produtos utilizados para evitar e se necessário eliminar vincos. São utilizados em processos de esgotamento e podem ser aniónicos ou não iónicos [28].

2.6.9. FIXADORES

Melhoram a fixação dos corantes às fibras têxteis (criam pontes entre a molécula de corante e a fibra, evitam a migração do corante do interior da fibra para o meio externo. Desta forma, melhoram-se os níveis de solidez do material tingido a processos “a molhado”, de que são exemplo as lavagens [30].

2.6.10. IGUALIZADORES

Evitam o rápido tingimento das partes mais expostas do tecido, permitindo a obtenção de tintos mais uniformes [29].

2.6.11. AMACIADORES

As características da maioria dos produtos de amaciamento são similares a um detergente, ou seja, possuem uma cadeia alifática e uma parte hidrófila. A sua classificação é, normalmente, baseada nas características da parte hidrófila. Desta forma, existem amaciadores não iónicos, aniónicos, catiónicos, anfotéricos e reativos. Estes últimos são os que possuem melhor solidez à lavagem, dado que se fixam quimicamente nas fibras [29].

O carácter iónico de grande parte dos produtos de amaciamento, pode levar a incompatibilidade com outros produtos. O caso mais frequente são os amaciadores catiónicos, incompatíveis com produtos aniónicos, e que causam frequentemente o amarelecimento de brancos ópticos. Salienta-se que a presença de amaciadores sobre o tecido favorece a formação de borboto (“pilling”) e aumenta o perigo de amarelecimento quando da passagem de ferro [29].

A maior parte dos amaciadores diminui a hidrofiliidade do tecido, o que pode ser um grande inconveniente [29].

Enquanto todos os amaciadores podem ser aplicados por foulardagem, por esgotamento só os que apresentam substantividade. Em geral, os produtos catiónicos e anfotéricos podem ser aplicados por esgotamento sobre todas as fibras [29].

2.6.12. FLUOROCARBONOS

Por vezes é necessário que os tecidos não se deixam atravessar pela água, mas que deixem passar o ar. Para tal, é necessário modificar a sua tensão superficial em relação à água, o que se consegue com os produtos hidrófobos [29].

Os polímeros fluorocarbonados formam filmes perpendiculares ao eixo da fibra impedindo assim a molhagem da superfície [29].

2.6.13. RETARDANTES DE CHAMA

Estes produtos têm vindo a ser desenvolvidos no sentido de proteger o homem dos perigos de incêndio. São aplicados, sobretudo, em fibras celulósicas. Entre os produtos, podemos referir: os sais minerais (que não apresentam qualquer solidez à lavagem), os derivados halogenados (polímeros clorados, cloretos de titânio, etc), os derivados de fósforo e halogénio e os derivados à base de azoto e fósforo [29].

A aplicação da maioria destes produtos deve fazer-se simultaneamente com uma resina termoendurecível. Para a obtenção de um efeito ignífugo apreciável é necessário aplicar cerca de 20% de produto em relação ao peso da fibra, o que vai naturalmente afetar o toque do tecido [29].

As resinas termoendurecíveis são substâncias que, sob ação do calor, polimerizam e além disso podem reagir com a celulose [29].

2.6.14. ENZIMAS

As enzimas são biocatalizadores, isto é, possuem propriedades dos catalisadores químicos, acelerando as reações onde estão envolvidas [2].

Possuem natureza proteica, o que lhes confere especificidades muito elevadas, pois cada enzima tem um centro ativo que só atua nas reações de substrato correspondente [2].

As enzimas são classificadas segundo o substrato que decompõem, ou seja:

- Amilases – degradam o amido
- Proteases – Degradam as proteínas
- Celulases – Degradam a celulose
- Catalases – Degradam a H₂O₂
- Lipases – Degradam as gorduras
- Pectinases – Degradam as pectinas
- Peroxidases – Degradam o peróxido [2].

2.7. ETAPAS DO PROCESSO DE TINGIMENTO

As forças que ligam as moléculas do corante ao substrato têxtil são complexas. Pode-se dizer, no entanto, que o processo de tingimento consiste em três etapas:

1. Migração do corante da solução para a interface acompanhada por adsorção na superfície da fibra.
2. Difusão do corante da superfície para o interior da fibra.
3. Fixação – Ligação das moléculas de corante por ligações covalentes, pontes de hidrogénio ou outras forças de natureza física [10].

2.7.1. ETAPA 1 – ADSORÇÃO DO CORANTE NA SUPERFÍCIE DA FIBRA

A primeira fase da etapa de adsorção (migração do corante para a superfície da fibra) é controlada pelas forças de potencial elétrico, pela temperatura e pela agitação [10].

Todas as fibras têxteis quando mergulhadas em água ou soluções aquosas adquirem um potencial elétrico, muitas vezes referido como potencial zeta [10].

- As fibras celulósicas adquirem carga negativa quando mergulhadas em soluções neutras.
- As fibras proteicas estão carregadas positivamente quando os valores de pH da fase aquosa são inferiores ao ponto isoelétrico (valor de pH onde uma molécula, por exemplo, um aminoácido ou uma proteína apresenta carga elétrica líquida igual a zero) e negativamente quando o pH é mais elevado [10;24].

A maior parte dos corantes, quando em solução, está quer no estado molecular e parcialmente ionizado, quer na forma de micelas iónicas semelhantes ao sabão. O aumento da temperatura tende a quebrar as micelas em unidades de agregados menores [10].

A migração do corante para a superfície da fibra pode ser conseguida por aumento da temperatura, que promove a atividade vibracional e também pela adição de eletrólito, que contraria o efeito do potencial zeta negativo [10].

Ao adicionar-se ácido, supõe-se que os aniões do ácido se movam mais rapidamente e ocupem temporariamente os “sítios eletropositivos” da fibra e sejam substituídos a uma velocidade menor pelos aniões do corante [10].

2.7.2. ETAPA 2 – DIFUSÃO DO CORANTE

A segunda etapa é a difusão das moléculas de corante em direção ao centro da fibra [10].

Esta etapa é governada pela denominada “lei de Fick”:

$$\frac{ds}{dt} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

em que ds é a quantidade de corante difundido através da unidade de área durante o intervalo de tempo (dt); c é a concentração num ponto x e D é o coeficiente de difusão [10].

O coeficiente de difusão (D) é a medida da capacidade do corante se difundir e também da capacidade de permeabilidade da fibra [10].

Quanto mais pequena for a molécula de corante tanto mais rapidamente ele se difundirá e quanto mais porosa a estrutura fina da fibra mais fácil será a passagem das moléculas de corante [10].

A velocidade de difusão é dependente da concentração das moléculas de corante na camada interfacial e esta pode, sob certas condições, ser influenciada pelo grau de agitação [10].

Os coeficientes de difusão dos corantes dependem de [10]:

- Concentração
- Tamanho molecular
- Afinidade
- Presença de agregados
- Mudanças da estrutura física do substrato
- Modificação das macromoléculas da fibra
- etc

2.7.3. ETAPA 3 – FIXAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE CORANTE

Com pequenas exceções, a fixação das moléculas de corante à fibra está dependente de tipos de ligações diferentes que se estabelecem entre as moléculas do corante e a estrutura da fibra:

Ligações iónicas - Tingimentos baseados em ligações mútuas entre o centro positivo dos grupos amina e carboxilatos presentes na fibra e a parte iónica da molécula do corante ou vice-versa, tal como se pode verificar pela **Figura 17**. Exemplos característicos deste tipo de ligação, são encontrados no tingimento da lã, seda e poliamida [25].

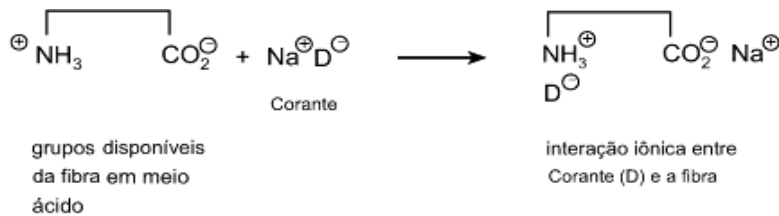


Figura 17 - Exemplo da interação iónica entre o corante (D) e os grupos amina da fibra da lã [25]

Ligações de Van der Waals - Tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais p do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são "ancoradas" firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim aproximar-se o máximo possível da molécula da fibra [25].

Ligações de Hidrogénio - Tingimentos que envolvem ligação entre átomos de hidrogénio covalentemente ligados no corante e pares de eletrões livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados no tingimento de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose [25]. Na **Figura 18** encontra-se um exemplo da ligação de hidrogénio.

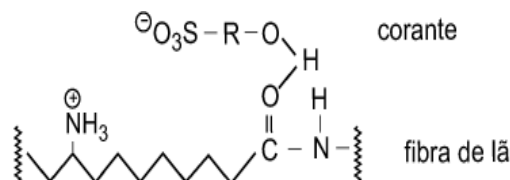


Figura 18 - Exemplo da interação de hidrogénio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilos da fibra de lã [25]

Ligações Covalentes – Estabelecem-se entre a molécula do corante contendo um grupo reactivo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra [25]. Exemplos característicos deste tipo de interação são o tingimento de fibra de algodão, como se verifica na **Figura 19**.

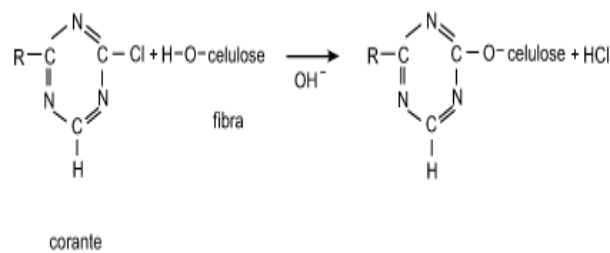


Figura 19 - Exemplo da ligação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxilo presentes na celulose da fibra de algodão [25]

2.8. CINÉTICA E IGUALIZAÇÃO DO TINGIMENTO

2.8.1. ESTADO DE EQUILÍBRIO

No processo de tingimento o estado de equilíbrio define-se como o estado estacionário a que se chega num tingimento em que o corante na solução ou no banho está em equilíbrio com o corante que se encontra na fibra. A partir deste momento a fibra não “fixa” mais corante, e diz-se que o banho está esgotado [10].

Este ponto de equilíbrio é afetado pela temperatura, pela presença de sais (com comportamento de eletrólito), pelo pH, etc [10].

2.8.2. CINÉTICA

Interessa que, enquanto a afinidade é muito grande, ou seja, no início do tingimento, a velocidade não seja demasiado elevada, para não conduzir à formação de manchas (“manchamento”). Interessa ainda que nos aproximemos do estado de equilíbrio num tempo não excessivo, normalmente da ordem de uma hora [10].

A velocidade de tingimento depende de:

- fatores mecânicos: agitação; circulação do material no banho
- fatores físicos: contextura do material; temperatura
- fatores químicos: tipo de fibra; tipo de corante; produtos químicos e auxiliares (pH, eletrólitos, etc) [10].

2.8.3. IGUALIZAÇÃO DO TINGIMENTO

Apesar da velocidade influenciar a igualização de um tingimento, o poder de igualização do corante é uma característica fundamental a ter em conta [10].

O poder de igualização do corante ajuda, através da migração, o corante a circular das partes “mais escuras” para as “mais claras” [10].

A igualização no tingimento abrange três etapas, que se representam na **Figura 20**.

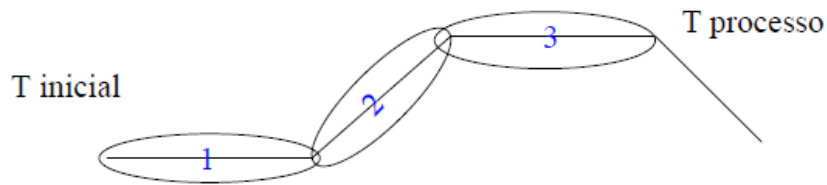


Figura 20 - Diferentes etapas da igualização no tingimento [10]

- 1- Etapa inicial curta para contacto material/banho corante
- 2- Etapa de aquecimento
- 3- Etapa de migração – corante passa das partes “mais tingidas” para as partes “menos tingidas” [10].

As desigualdades de cor podem produzir-se no início do tingimento ou na etapa de aquecimento por falta de homogeneidade, podendo corrigir-se no final da mesma sempre que os corantes tenham boas capacidades migratórias [10].

2.9. TINGIMENTO COM CORANTES REATIVOS

Descobriu-se que os corantes com um grupo diclorotriazínio eram capazes de formar ligações covalentes com a celulose, a um pH alcalino e a temperaturas moderadas (20-100 °C) [10].

Alguns corantes reativos são derivados da diclorotriazina, onde a união do cromóforo ao anel reativo se realiza através de reação entre uma amina do cromóforo e este anel reativo. Este conjunto fixa-se à fibra celulósica, através da reação de um grupo hidroxilo do anel celulósico [10].

Uma vez que a ligação não depende do peso molecular do corante, é possível utilizar moléculas de pequeno tamanho, sendo as cores muito brilhantes, estando a solidez à lavagem dos tingimentos assegurada pela ligação covalente [10].

Apesar do grande número de grupos reativos distintos, podem classificar-se segundo [10]:

- Corantes reativos que formam ésteres de celulose
- Corantes reativos que formam éteres de celulose

Em ambos os casos, a reação ocorre com os grupos hidroxilo ionizados da celulose. A celulose e o corante reativo estão em contacto com a água, a qual também pode reagir com o grupo reativo do corante, originando o corante hidrolisado. A reação entre corante e a celulose possui uma velocidade muito superior à da reação entre corante e água, por isso esta última não é preferencial [10;31].

No corante hidrolisado, o átomo ou grupo reativo transforma-se em OH. Este corante hidrolisado perde a sua capacidade de formar uma ligação covalente com a celulose, sendo assim absorvido como se fosse um corante direto, de maior ou menor afinidade. Por isso, a solidez à lavagem é muito inferior à do corante fixado covalentemente [10].

O pH alcalino entre 8 e 11, garante que os grupos da celulose estejam na forma de hidróxidos (-OH⁻). Nestas condições a solução também contém maior quantidade de iões OH⁻ [10].

O aumento da temperatura faz aumentar a velocidade de reação entre a celulose e a água [10].

Os corantes reativos têm um carácter aniónico e são solúveis na água. A sua absorção na fibra segue os mesmos princípios que os corantes diretos de baixa afinidade [10].

Os tingimentos são brilhantes, de elevada solidez à lavagem e à ebulição, mas têm baixa solidez ao hipoclorito [10].

Na **Figura 21** apresenta-se o processo de tingimento com corantes reativos utilizado na empresa Aquitex.

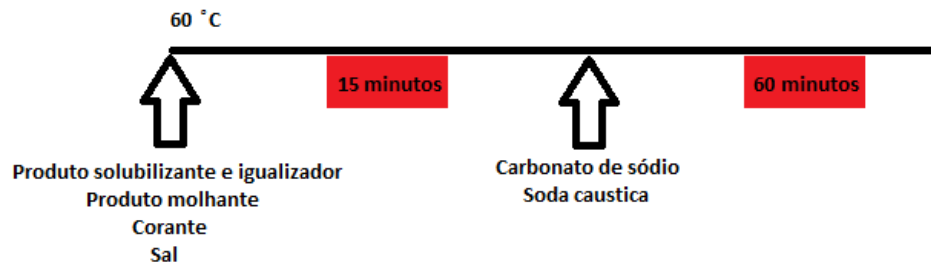


Figura 21 - Processo de tingimento utilizado na Aquitex para corantes reativos

2.9.1. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O TINGIMENTO COM CORANTES REACTIVOS

- Natureza do corante

Os corantes reativos apresentam um elevado coeficiente de difusão (D) [10].

A afinidade destes corantes aumenta com a temperatura, mas como estes corantes têm coeficientes de difusão elevados, usam-se a baixa temperatura [10].

A reatividade destes corantes é condicionada pela estrutura química do grupo reativo que contêm, podendo distinguir-se os corantes de alta reatividade que podem reagir a frio, 20-25 °C (diclorados), e os que necessitam de temperaturas elevadas de cerca de 70 °C (monoclorados) para que a reação se dê a uma velocidade razoável. Pode-se atingir o equilíbrio em tempos inferiores a uma hora [10].

- Relação de banho

A relação de banho (massa de matéria a tingir/volume do banho de tingimento) é um dos fatores mais importantes em processos por esgotamento, com este tipo de corantes. Um aumento da R.B. produz uma grande redução do esgotamento, embora os corantes de grande afinidade sejam pouco influenciados [10].

A relação de banho também influencia a hidrólise do corante, assim como a sua ação no esgotamento, na medida em que, existe sempre uma melhoria de rendimento quando se trabalha com R.B. inferiores [10].

A relação de banho é imposta pelo equipamento disponível [10].

- Utilização de eletrólito

A sua presença influencia muito a absorção dos corantes reativos, sendo a sua ação a de neutralizar o potencial eletronegativo da fibra, que esta adquire ao mergulhar na água, devido à ionização de grupos hidroxilo. As quantidades de sal a usar dependem da concentração do corante e da relação de banho. Os eletrólitos usualmente utilizados são o cloreto de sódio e o sulfato de sódio. O cloreto de sódio dissolve-se facilmente, enquanto o sulfato de sódio pode formar “grumos” e possui um custo mais elevado [10].

Quando o eletrólito cloreto de sódio é adicionado ao banho de corante, dissocia-se completamente em iões de sódio (Na^+) e iões cloreto (Cl^-). A carga negativa da fibra é suprimida pelos catiões que permitem que o anião do corante entre na fibra mais facilmente. A presença de aniões do eletrólito, também auxilia o anião do corante a deixar o banho de tingimento e penetrar na fibra devido ao efeito de repulsão [32]. Portanto, o Na^+ liga-se à fibra e atrai o corante que possui carga negativa. Começa a surgir uma força atrativa (força de Van der Waals) entre a fibra e o corante, que vai dar origem a uma ligação entre ambos e que faz com que o ião sódio se liberte da fibra. Desta forma, os eletrólitos não são esgotados voltando para o banho depois do tingimento.

Quando a base é introduzida no banho (pH sobe para 11/12) para facilitar a formação de ligação covalente entre a fibra e o grupo funcional do corante reativo, a abundância de iões hidroxilo causa hidrólise significativa dos corantes reativos. Esse corante hidrolisado é chamado de “corante morto”, pois não tem afinidade com a fibra, sendo enviado para o banho de corante. A sua deposição na fibra baixa as propriedades de solidez.

O tingimento com corantes reativos polui o meio ambiente, não só devido à alta coloração do banho, mas também às altas concentrações de eletrólito.

A quantidade de sal pode ser reduzida ou eliminada, pela modificação molecular da fibra para lhe conferir maior afinidade e atração para os corantes aniónicos.

Muitos têm sido os estudos realizados no âmbito de eliminar ou reduzir a quantidade de sal do processo de tingimento, sendo o mais comum o pré-tratamento da fibra de celulose com um agente reativo catiónico. Pela introdução de grupos amina, a fibra de celulose será cationizada, sob condições alcalinas, dando alta substantividade para os corantes aniónicos, devido à atração entre a carga positiva da fibra e a carga negativa dos corantes aniónicos [33].

- pH

A absorção do corante é feita em pH neutro. Com o aumento de pH dá-se a reação entre corante e fibra, mas se este não estiver absorvido pela fibra hidrolisa. Para evitar este fenómeno de hidrólise, adiciona-se lentamente a base (carbonato de sódio/soda cáustica), assim há uma subida gradual de pH de forma a permitir uma fixação uniforme. Um pH superior a 11 provoca uma diminuição do esgotamento, dando-se a reação com a água (hidrólise) [10,34].

A precipitação de sais alcalinoterrosos (reação entre as impurezas de cálcio e/ou magnésio e a base reduzem a alcalinidade do banho de tingimento, pelo que é necessário um controlo rigoroso do processo [10].

- Temperatura

Os corantes reativos, devido ao seu maior coeficiente de difusão, podem tingir a diferentes temperaturas, tais como [10]:

- Tingimento a 90-95 °C
- Tingimento a 80 °C
- Tingimento a 50-60 °C

- Tipo de fibra

A viscose tem uma absorção superior ao algodão mercerizado e este superior ao algodão em crú, sendo por isso o esgotamento do corante também diferenciado [10].

2.10. CATIONIZAÇÃO DA FIBRA DE ALGODÃO

A modificação química do algodão tendo em vista uma alternativa à utilização de um eletrólito como o NaCl pode consistir na introdução de grupos catiónicos na fibra de algodão. Tal modificação, usualmente referida como cationização, é alcançada por tratamento do algodão com um composto químico catiónico de baixo peso molecular ou com polímeros catiónicos (resinas). A cationização aumenta a utilização de corante em 30% com nenhuma mudança na solidez da cor e reduz a poluição ambiental [34; 35].

No tingimento com corantes reativos utilizando algodão cationizado, os corantes aniónicos são atraídos pela carga positiva da fibra, formando com esta uma ligação iónica forte, não sendo necessário nenhuma base para a fixação. O tingimento com algodão cationizado é realizado para consumir apenas cerca de 40% do vapor e 50% do tempo de um tingimento normal. No tingimento com corantes reativos, a cationização do algodão vem mostrar a capacidade de eliminar o sal e o alcali e levar à redução de uma grande quantidade de corante não fixado. Isto oferece muitos benefícios ambientais [34; 35].

Polímeros naturais como o amido catiónico e o quitosano (químico “amigo do ambiente”), polímero derivado da quitina, têm sido explorados como agentes de cationização. O *nitrogénio* tem um potencial positivo forte e esta inclusão na fibra faz atrair os aniões do corante. Daí o sal não ser necessário para forçar as moléculas de corante a transferir-se da solução para a fibra, como se passa no tingimento normal [34; 35].

2.11. A INDÚSTRIA DE CURTUMES

A indústria dos curtumes, uma das mais antigas e com mais tradição em Portugal, é bastante problemática em termos ambientais, não só pelo seu peso no conjunto da indústria transformadora mas, sobretudo pela taxa elevada de desperdícios produzidos, muitos dos quais de elevada perigosidade. Com efeito, admite-se que por cada tonelada de peles tratadas, apenas 40% resulta em produtos finais comercializáveis [36].

Em Portugal, esta indústria está essencialmente vocacionada para a transformação de peles de bovinos para a indústria de calçado [36].

Devido a características climáticas e geográficas, abundância de água, temperaturas elevadas e clima seco, é na região de Lisboa e Vale do Tejo, nomeadamente Alcanena, que existem mais unidades de curtumes no país, cerca de 85% do número total de empresas do sector, sendo correspondente a 90% da produção nacional [37].

A região do Porto ocupa a segunda posição de empresas de curtumes a nível nacional, distribuindo-se as restantes empresas por Guimarães e Seia [37].

As principais operações são: Ribeira, Curtimento e Acabamento molhado ou pós curtimento e Acabamento final, sendo do processo da Ribeira que se obtém o retalho, de onde se vai extrair o colagénio.

2.12. COLAGÉNIO

A estrutura histológica da pele é diferente de espécie para espécie, podendo mesmo diferir dentro da mesma espécie. Na generalidade, consiste em três camadas principais: epiderme, derme e tecido subcutâneo. O principal elemento da epiderme é a queratina, enquanto o principal constituinte da derme é o colagénio [38].

Esta proteína corresponde a 60% do total de proteínas do corpo, sendo o principal constituinte do tecido conjuntivo, contém cadeias peptídicas dos aminoácidos glicina, prolina, lisina, hidroxilisina, hidroxiprolina e alanina [38].

A molécula de colagénio tem 280 nm de comprimento, massa molecular de 300.000 Da, estabilizada por pontes de hidrogénio e por ligações intermoleculares. A sequência de aminoácidos no colagénio é, em geral, uma unidade tripeptídica, glicina-X-prolina ou glicina-X-hidroxiprolina, onde X pode ser qualquer um dos vinte aminoácidos padrão. (Esta molécula de colagénio é constituída por três cadeias polipeptídicas em forma de hélices, duas com orientação à direita e uma à esquerda. A molécula assim constituída, geralmente é chamada de tropocolagénio. Cada uma dessas cadeias tem cerca de 1052 resíduos de aminoácidos [39].

Como mostrado na **Figura 22**, estas cadeias enrolam-se umas nas outras formando a hélice tripla, através da formação de ligações de hidrogénio, que estabilizam esta estrutura.

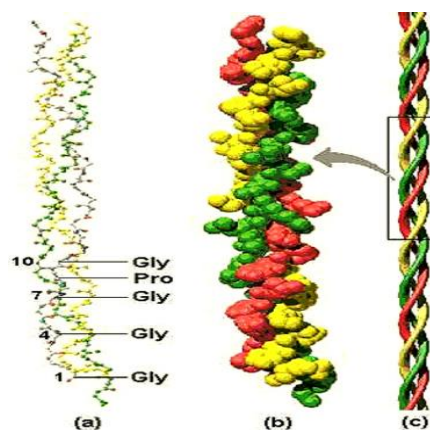


Figura 22 - Representação esquemática da molécula de colagénio
(a) forma de triplete presente nas matrizes colagénicas; (b)
tropocolagénio; (c) tripla hélice [38]

Do processo de Ribeira retiram-se pontas e defeitos das peles, chamados de retalhos. Esses retalhos são ricos em proteínas, principalmente o colagénio, pois nesta etapa os agentes depilantes destroem a queratina e deixam intacto o colagénio, ou seja, a epiderme é destruída enquanto a derme permanece preservada [37].

Este subproduto natural da indústria do couro possui uma grande quantidade de aplicações na cosmética e cuidados com a pele [37].

O processo de formação de colagénio ocorre, principalmente, durante a preparação da regeneração e do desenvolvimento do tecido embrionário [40].

O colagénio apresenta uma estrutura molecular relativamente simples e é insolúvel em água, em virtude da grande concentração de aminoácidos hidrofóbicos, quer no interior da proteína, quer na superfície [40].

O colagénio, na sua forma bruta, na forma de fibras ou pó, pode ser submetido à reacção de hidrólise, que leva à produção de gelatina e de colagénio hidrolisado. Uma vez hidrolisado, o colagénio torna-se numa mistura de peptídeos [40].

O ponto isoelétrico do colagénio hidrolisado é 5,2. Acima deste valor de pH o colagénio apresenta carácter aniónico, já abaixo de 5,2, apresenta carácter catiónico, tal como se pode verificar na **Tabela 4**. O que significa que o colagénio hidrolisado pode desempenhar o mesmo papel que o sal no processo de tingimento, uma vez que reduz a repulsão entre o corante e a fibra, quando se encontra a pH abaixo do ponto isoelétrico [40].

Tabela 4. Caráter do colagénio hidrolisado a pH inferior a 5,2 [40].

Colagénio hidrolisado	pH<5	Catiónico $NH_3^+ - R - COOH$	O colagénio hidrolisado fica fixo electrostaticamente, reduzindo a carga negativa do algodão.
------------------------------	------	----------------------------------	---

2.13. PROCESSOS DE HIDRÓLISE

De forma a obter o colagénio hidrolisado a partir de resíduo da indústria dos curtumes, um processo de hidrólise é realizado por meio ácido, alcalino ou enzimático. O tratamento alcalino é mais suave que o tratamento ácido e mais adequado para se obterem hidrolisados industriais. A hidrólise enzimática em meio alcalino a temperaturas moderadas é altamente recomendada porque permite o controlo da reacção, a fim de obter produtos com diferentes propriedades funcionais. O processo enzimático é preferível a qualquer processo químico, uma vez que é mais ecológico [40].

2.13.1. HIDRÓLISE ALCALINA

Esta técnica consiste num ataque alcalino a quente às proteínas, quebrando as ligações peptídicas, e transformando-as em peptídeos de diferentes tamanhos e em aminoácidos livres.

Este método não requer instalações nem equipamentos complexos, o que o torna atrativo em termos económicos. Também tem demonstrado não causar perigo sobre o meio ambiente nem sobre a saúde da população em geral, uma vez que não provoca a libertação de agentes químicos perigosos [36].

2.13.2. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

As enzimas são um grupo de substâncias orgânicas de natureza geralmente proteica, que têm função catalisadora. Catalisam reações químicas que, sem a sua presença, aconteceriam a uma velocidade demasiado baixa.

A atividade catalítica pode depender da presença de determinadas moléculas, genericamente designados cofatores. A natureza química dos cofatores é muito variável.

As enzimas atuam em concentrações muito baixas e em condições suaves de temperatura e pH. Possuem todas as características das proteínas. Podem, portanto, ser definidas como biocatalisadores cuja natureza proteica determina a presença de certas propriedades, tais como: especificidade de substrato, dependência da temperatura e dependência do pH.

A atividade enzimática é influenciada por fatores do meio, como a temperatura, o pH, a concentração do substrato, efetores e cofatores.

- **Temperatura** – A temperatura influencia a atividade enzimática. Em qualquer reação enzimática, a velocidade da reação aumenta com a temperatura até um determinado valor, a partir do qual diminui até se anular. A temperatura para a qual a atividade enzimática é máxima designa-se por temperatura ótima. Temperaturas baixas ou muito elevadas dificultam a ação enzimática, podendo as altas temperaturas destruir a enzima por desnaturação da proteína enzimática. Embora cada enzima tenha a sua temperatura ótima de atuação, verifica-se que a maioria das enzimas tem a temperatura ótima próxima da temperatura de muitos seres vivos (35 a 40 °C).
- **pH** – A alteração do pH do meio em que uma enzima atua interfere na atividade enzimática, pois provoca alterações nas cargas elétricas do centro ativo e do substrato. Verifica-se pois que cada enzima tem um pH ótimo de atuação, havendo, portanto, enzimas que têm a sua atividade máxima em meio ácido, outras em meio neutro e outras em meio alcalino.
- **Concentração do substrato** – É um dos fatores que mais influencia a atividade enzimática. Para baixas concentrações de substrato há uma relação direta entre o aumento da concentração de substrato e a velocidade da reação. Para maiores concentrações de substrato, o aumento da velocidade passa a ser cada vez menor e, a partir de determinada concentração, a velocidade estabiliza, mesmo que a concentração de substrato continue a aumentar. Isto acontece porque todos os centros ativos da enzima que catalisam a reação estão ligados a moléculas do substrato, havendo assim saturação dos centros ativos das enzimas. A partir deste momento, a quantidade de produto formado por unidade de tempo (velocidade da reação) é constante. A única possibilidade de, neste caso, aumentar a velocidade de reação é fazer aumentar a concentração de enzima.
- **Concentração da enzima** – A velocidade de qualquer reação enzimática é diretamente proporcional à concentração da enzima, desde que haja excesso de substrato durante a reação. Ao aumentarmos a concentração de enzima, observamos um aumento na velocidade de reação.
- **Efetores ou moduladores** – São compostos químicos que interferem na catálise enzimática e que podem atuar, quer ativando, quer inibindo a reação. Enquanto os ativadores orientam os grupos catalíticos presentes no centro ativo da enzima,

facilitando a formação do complexo enzima-substrato e acelerando assim a reação, os inibidores atuam impedindo a ligação do substrato à enzima, o que obriga a diminuir a velocidade da reação. É possível ultrapassar a ação dos inibidores competitivos aumentando a concentração do substrato, a inibição mantém-se por incapacidade das enzimas. Esta inibição só pode ser ultrapassada fazendo aumentar a concentração das enzimas, ou seja, substituindo as enzimas inibidas por outras.

- **Cofatores** – Como os cofatores são moléculas ou iões cuja presença é indispensável à atuação da enzima, a sua concentração interfere na capacidade catalítica das mesmas [36].

3. TRABALHO EXPERIMENTAL

O trabalho experimental realizado consistiu na preparação do hidrolisado proteico e na sua aplicação no processo de tingimento de algodão com o objectivo de diminuir ou mesmo eliminar a quantidade de cloreto de sódio utilizada no tingimento do algodão.

Numa primeira fase, testaram-se dois tipos de hidrólise: hidrólise alcalina e hidrólise enzimática, tendo-se estudado o efeito de alguns dos parâmetros fundamentais e seleccionando as condições mais favoráveis.

Numa segunda fase, o colagénio hidrolisado obtido foi testado na cationização de fibra de algodão, seguida de tingimento.

Relembra-se ainda que o resíduo usado neste estudo experimental foi o retalho tripa.

3.1. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

Hidrólises alcalina e enzimática

Os ensaios de hidrólise alcalina e de hidrólise enzimática foram realizados num agitador orbital termostaticado tipo estufa (**Figura 23**).



Figura 23 - Agitador orbital termostaticado tipo estufa

Cationização da fibra de algodão e Processo de tingimento

A cationização da fibra de algodão, bem como o processo de tingimento foram efetuados numa máquina laboratorial de tingimento por esgotamento (**Figura 24**).



Figura 24 - Máquina de tingimento por esgotamento laboratorial

3.2. REAGENTES E PRODUTOS AUXILIARES

A seguir apresentam-se os reagentes utilizados e outros produtos nos vários tipos de ensaios.

Hidrólise alcalina

- Água desmineralizada
- Hidróxido de sódio (NaOH) sólido
- Ácido clorídrico (HCl) a 50 %

Hidrólise enzimática

- Água desmineralizada
- Enzima pH 3895
- Ácido clorídrico (HCl) a 50 %
- Hidróxido de sódio (NaOH) sólido

Cationização da fibras de algodão

- Água desmineralizada
- Colagénio hidrolisado obtido previamente

Processo de tingimento

- Água desmineralizada
- Corante (Amarelo Everzol LX)
- Sal (NaCl)
- Soda solvay (Carbonato de sódio)
- Soda cáustica (NaOH 38° Bé)

3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de se estudar os processos de hidrólise do colagénio, propriamente ditos, foi efetuada uma desencalagem, cujo objetivo consistiu na eliminação da cal e produtos alcalinos do interior da pele (retalho tripa) através de lavagens e produtos químicos. A seguir apresenta-se o processo seguido.

3.3.1 Desencalagem

- I. Primeira lavagem
 300 % de água/massa de pele (retalho tripa)
 Temperatura igual a 33 °C, durante 15 minutos
 Desprezou-se o banho

- II. Segunda lavagem
 50 % água/massa de pele inicial + 1,5 % sulfato de amónio + 0,5 % bissulfito de sódio + 0,5 % ácido cítrico
 Temperatura igual a 33 °C, durante 60 minutos (No final desta segunda lavagem, o pH deve ser 7,5-8)

- III. Lavagens finais
 Com o pH neutro, fazem-se duas lavagens com 300 % de água (sempre relativamente à massa inicial), à temperatura ambiente

- IV. Corte e conservação
 Cortou-se a pele em bocadinhos, guardou-se em sacos plásticos transparentes e de seguida foi armazenada no frigorífico.

Após a desencalagem, realizaram-se as hidrólises alcalina e enzimática na pele com o intuito de obter o colagénio hidrolisado e assim avaliar os dois processos.

3.3.2 Hidrólises

As hidrólises foram efetuadas utilizando 5 g de pele e 50 mL de água, em cada ensaio. Para além disso, foram variados alguns parâmetros em cada processo de hidrólise realizado.

- Hidrólise alcalina

Os parâmetros variados ao longo das experiências (concentração de NaOH, tempo e temperatura) e respectivos valores encontram-se resumidos na **Tabela 5**.

Tabela 5. Parâmetros estudados nos vários ensaios de hidrólise alcalina e respectivos valores.

Parâmetro	Primeiro conjunto de ensaios	Segundo conjunto de ensaios	Terceiro conjunto de ensaios
Temperatura (° C)	80	80	40, 50, 60, 80
Agitação (rpm)	75	75	75
Tempo (minutos)	240	45, 60, 120, 180, 240	180
NaOH (% m/m)	2, 4, 6, 8, 10	2	2

- Hidrólise enzimática

Os parâmetros variados ao longo das experiências de hidrólise enzimática (concentração de enzima, tempo e temperatura) e os respectivos valores encontram-se resumidos na **Tabela 6**.

Tabela 6. Parâmetros estudados nos vários ensaios de hidrólise enzimática e respectivos valores.

Parâmetro	Primeiro conjunto de ensaios	Segundo conjunto de ensaios	Terceiro conjunto de ensaios
Temperatura (°C)	50	50	40, 50, 60
Agitação (rpm)	175	175	175
Tempo (minutos)	240	30, 60, 120, 180, 240	180
Enzima (% m/m)	0; 0,3; 0,5; 1; 2	2	2

3.3.4 Cationização da fibra de algodão

Para a cationização da fibra de algodão (CO) foi utilizado colagénio hidrolisado através de dois processos: fazendo um pré-tratamento da fibra, antes do tingimento; adicionando o colagénio directamente no banho de tingimento. Os ensaios foram efetuados a uma R.B.: 1:20 (2,5 g de algodão:50 mL de banho).

- Pré-tratamento da fibra CO com colagénio hidrolisado

Na **Tabela 7** encontram-se, resumidamente, os parâmetros estudados nos ensaios de cationização da fibra de algodão, através do pré-tratamento com colagénio hidrolisado.

Tabela 7. Parâmetros estudados na cationização da fibra de algodão através do pré-tratamento

Parâmetro	Primeiro Estudo (5 ensaios)	Segundo Estudo (1 ensaio)	Terceiro Estudo (1 ensaio)	Quarto Estudo (1 ensaio)	Quinto Estudo (1 ensaio)	Sexto Estudo (1 ensaio)
% Corante	1	1	1	1	1	1
Colagénio (mL)	5	5	2,5	5	15	25
Carbonato de sódio (mL) (solução 1g:20 mL)	-----	5	5	5	5	5
Soda cáustica 38° Bé (mL) (solução 1:20, vol)	-----	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Temperatura (° C)	80	80	80	80	80	80
Tempo (minutos)	20, 30, 40, 50, 60	30	30	30	30	30
Sólidos orgânicos (%)	3	3	19	19	19	19

Após o tratamento da fibra de algodão foi efetuado o tingimento, à temperatura de 60 °C, durante 60 minutos (temperatura e tempo do processo de tingimento convencionais) e posterior ensaboamento (processo que remove o corante hidrolisado, não fixado)

- Adição do colagénio hidrolisado no banho de tingimento

Na **Tabela 8** encontram-se, de forma resumida, os parâmetros estudados na cationização da fibra de algodão através da adição de colagénio hidrolisado no banho de tingimento.

Tabela 8. Parâmetros estudados na cationização da fibra de algodão através da adição de colagénio hidrolisado no banho de tingimento

Parâmetros	Primeiro Estudo (2 ensaios)	Segundo Estudo (3 ensaios)
% Corante	1	1
Colagénio (mL)	5, 10	5, 15, 25
Carbonato de sódio (mL) (solução 1g:20mL)	5	5
Soda cáustica 38° Bé (mL) (solução 1:20, vol)	1,5	1,5
Temperatura (° C)	60	60
Tempo (minutos)	60	60
Sólidos orgânicos (%)	3	19

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de maximizar o rendimento de hidrólise (definido pela equação 3), bem como minimizar os custos envolvidos, realizaram-se vários ensaios fazendo variar alternadamente um dos parâmetros de operação (fixando todos os restantes), de modo a avaliar a influência de cada um na eficiência do processo.

$$\text{Rendimento de hidrólise (\%)} = \frac{(m_{\text{inicial pele}} - m_{\text{final pele}})}{m_{\text{inicial pele}}} \times 100 \quad (3)$$

Nos vários ensaios, foi estudado o efeito dos seguintes parâmetros:

- Concentração de NaOH (hidrólise alcalina) ou de enzima (hidrólise enzimática)
- Tempo de contacto
- Temperatura

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA INICIAL

A caracterização do retalho tripa consistiu na determinação do teor (em %) de:

- Humidade
- Matéria mineral
- Matéria orgânica

Na **Tabela 9** encontra-se o teor de humidade, de matéria orgânica e mineral determinados.

Tabela 9. Caracterização do retalho tripa usado nos ensaios.

	% Humidade	% Matéria mineral	% Matéria orgânica
Retalho tripa	69	28	3

4.2. HIDRÓLISES

4.2.1 Hidrólise alcalina

De forma a otimizar as condições operatórias do processo de hidrólise alcalina, através da avaliação do rendimento de hidrólise, foram efetuados vários ensaios onde se fez variar a temperatura (T), o tempo de contacto (t) e a quantidade de NaOH adicionada. O primeiro conjunto de ensaios consistiu em fixar a temperatura e o tempo, variando a concentração de NaOH (2%, 4%, 6%, 8% e 10%). Na **Figura 25** encontram-se representados os resultados obtidos.

Tal como se pode verificar pela Figura 25, o rendimento de hidrólise foi sempre bastante elevado e de cerca de 99%. Pode observar-se, mesmo assim, que um dos valores mais altos foi obtido para uma concentração de NaOH de apenas 2%, sendo esta quantidade suficiente para hidrolisar todo o colagénio existente.

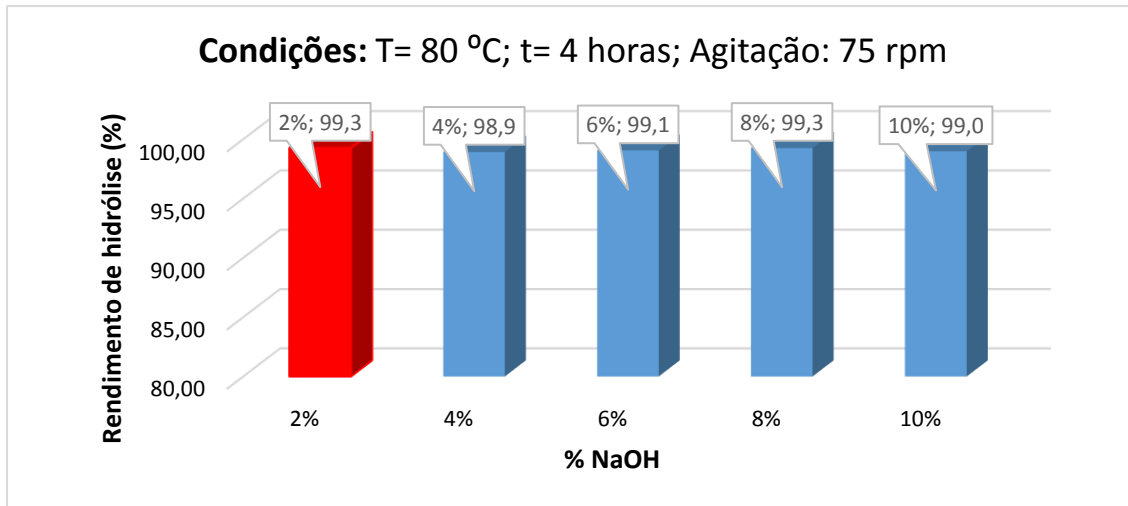


Figura 25 – Variação do rendimento de hidrólise alcalina (%) com a percentagem de NaOH, para uma temperatura igual a 80°C durante 4 horas, com agitação de 75 rpm

Sendo assim, de seguida, fez-se variar o tempo (30 min; 60 min; 120 min; 180 min e 240 min) utilizando a percentagem de NaOH de 2%, e mantendo a temperatura em 80 °C. Na **Figura 26** apresentam-se os resultados conseguidos.

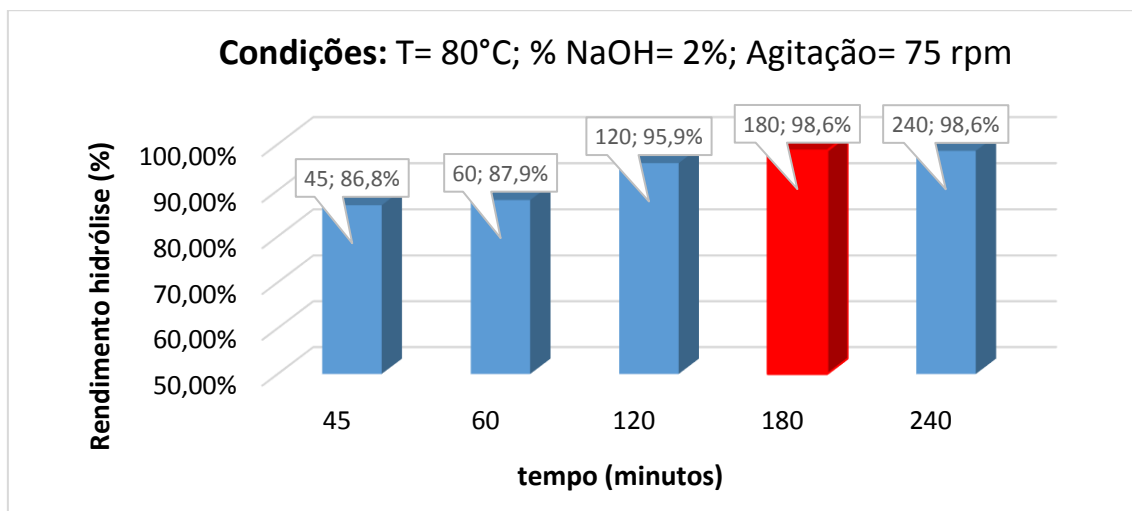


Figura 26 – Variação do rendimento de hidrólise alcalina com o tempo do ensaio, para uma temperatura igual a 80 °C e 2% NaOH

Pela observação do gráfico da Figura 26, pode concluir-se que 180 minutos, para uma temperatura de 80 °C e 2% NaOH, são suficientes para obter um rendimento de hidrólise próximo de 99%.

Por último, fez-se variar a temperatura usando a concentração de NaOH de 2% e tempo de 180 minutos, de acordo com as conclusões dos ensaios anteriores. Na **Figura 27** encontram-se os resultados obtidos.

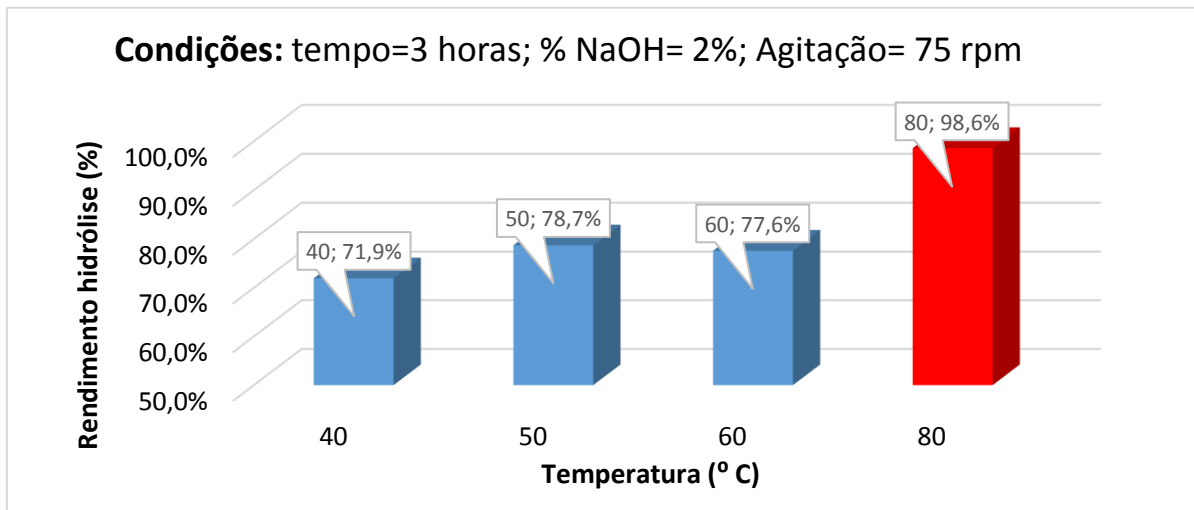


Figura 27 – Variação do rendimento de hidrólise alcalina com a temperatura, para 2% NaOH durante 3 horas (com exceção do ensaio a 50°C, com 4 horas)

Pela observação do gráfico da Figura 27 podemos concluir que as melhores condições para produzir colagénio hidrolisado e assim obter um melhor rendimento será a uma temperatura de 80 °C utilizando 2% NaOH, durante 3 horas. É de salientar que o rendimento obtido para a temperatura de 50 °C, foi para um ensaio realizado durante 4 horas, mas mesmo assim pode-se concluir que não são as melhores condições para o processo estudado.

4.2.2 Hidrólise enzimática

Esta etapa do trabalho experimental teve como principal objetivo otimizar as condições operatórias do processo de hidrólise enzimática, através da avaliação do rendimento de hidrólise. Tal como para o processo de hidrólise alcalina, foram efetuados vários ensaios onde se fez variar a temperatura (T), o tempo de contacto (t) e a quantidade de enzima adicionada. Começou-se por fixar a temperatura (50 °C) e o tempo (4 horas), variando a concentração de enzima (0%, 0.3%, 0.5%, 1% e 2%). Em cada ensaio foi adicionado 2% de NaOH para manter o pH no intervalo 10-13, pH de funcionamento da enzima (ERHA PH3895).

Tal como o esperado, o melhor rendimento de hidrólise corresponde a uma concentração de enzima igual a 2%.

Esta percentagem foi a utilizada para o segundo conjunto de ensaios, onde se manteve a temperatura de 50 °C e variou-se o tempo (30 min; 60 min; 120 min; 180 min e 240 min). Os resultados obtidos encontram-se representados na **Figura 29**. Assim como para o processo de hidrólise alcalina, foi aos 180 minutos que se obteve o melhor rendimento de hidrólise.

Por último, fixou-se a %enzima em 2%, variou-se a temperatura (40, 50 e 60 °C) e o tempo de cada ensaio foi de 180 minutos. A **Figura 30** mostra os resultados conseguidos.

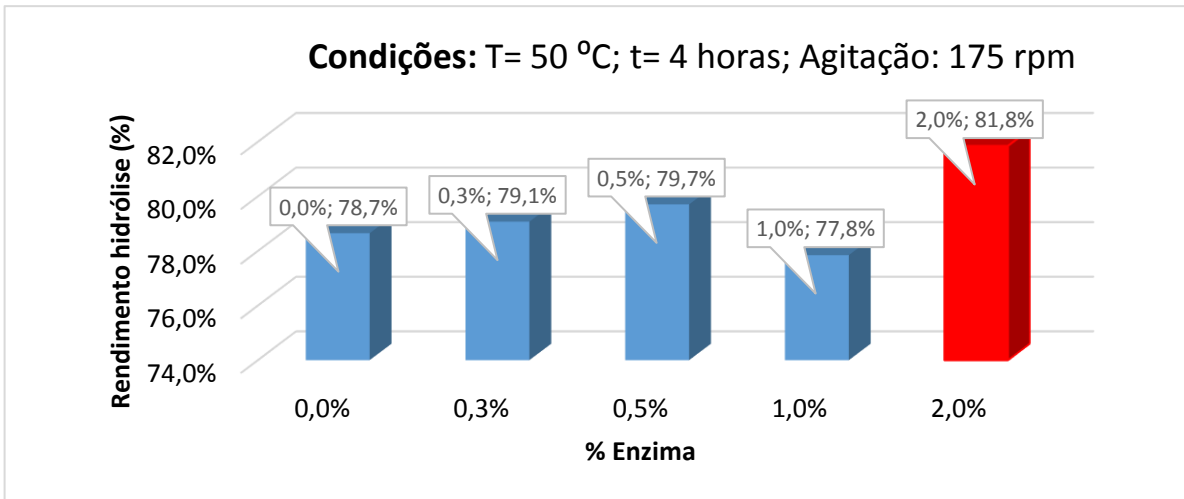


Figura 29 – Variação do rendimento de hidrólise enzimática com a concentração de enzima, para uma temperatura igual a 50 °C, durante 4 horas

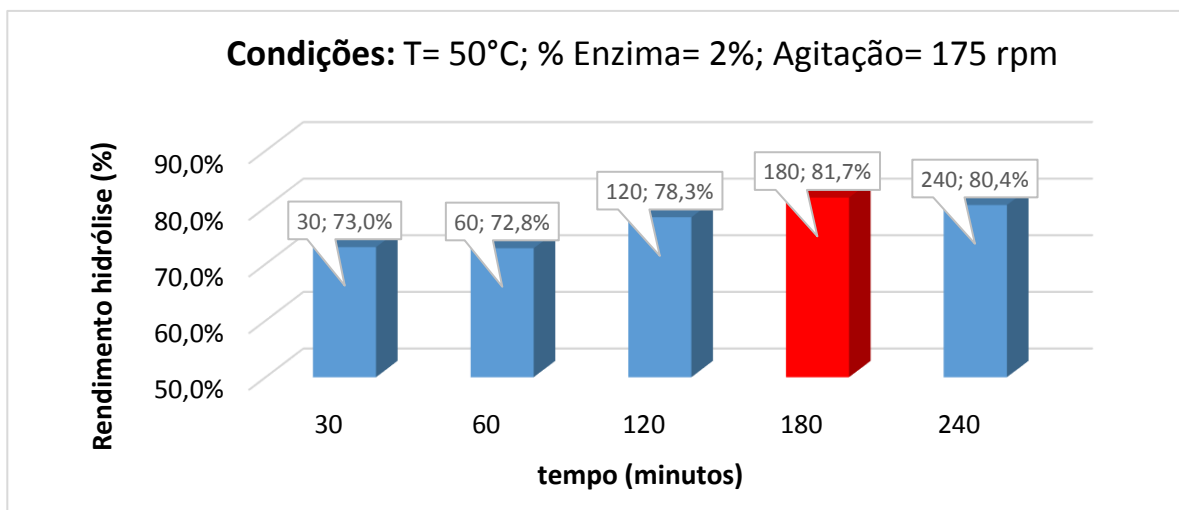


Figura 30 – Variação do rendimento de hidrólise enzimática com o tempo, para uma temperatura igual a 50 °C e 2% enzima

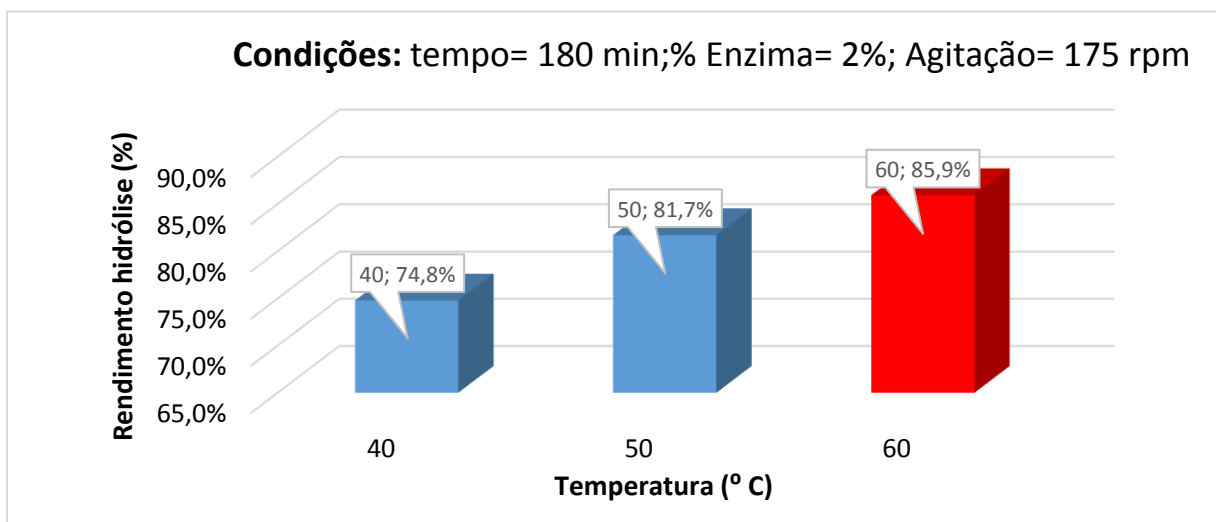


Figura 28 – Variação do rendimento de hidrólise enzimática com a temperatura, para concentração de enzima de 2% e um tempo de 3 horas

Pela observação do gráfico da Figura 30 pode-se concluir que o melhor rendimento é obtido para uma temperatura de 60 °C, temperatura máxima de funcionamento da enzima em estudo.

Desta forma, chegou-se à conclusão que as melhores condições para produzir colagénio hidrolisado através do processo de hidrólise enzimática são a uma temperatura de 60 °C, usando 2% de enzima durante 3 horas.

4.2.3 AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DOS PROCESSOS DE HIDRÓLISE ALCALINA E ENZIMÁTICA

- Hidrólise alcalina: o consumo de energia na hidrólise alcalina consiste no aquecimento de todo o sistema até 80°C e em assegurar a compensação devido à perda de calor durante o processo.
- Hidrólise enzimática: a vantagem da hidrólise enzimática tem a ver com o facto de não ser necessária uma temperatura tão elevada, 60°C como temperatura máxima aceitável por restrições de aplicação da enzima. A compensação devido a perdas térmicas será semelhante.

A grande diferença entre os dois processos está na temperatura de operação que origina um maior custo energético no caso da hidrólise alcalina, custo esse que tem a ver com a diferença de necessidade de aquecimento de um ΔT de 20°C, sendo que a compensação devido a perdas de calor será semelhante nos dois casos.















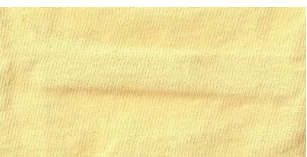

Apesar de tudo, o rendimento da hidrólise alcalina é superior ao da hidrólise enzimática e a opção pela hidrólise enzimática só deveria ser tomada no caso do custo energético compensar substancialmente o custo da enzima.

4.3.APLICAÇÃO DO COLAGÉNIO HIDROLISADO NO PROCESSO DE TINGIMENTO COM CORANTES REATIVOS

Depois de se chegar à conclusão sobre qual seria o processo mais rentável para produzir hidrolisado, começou-se a aplicação deste no processo de tingimento com corantes reativos. Optou-se por duas vias diferentes, uma que consistia na cationização da fibra de algodão através de um pré-tratamento e posterior tingimento e outra que residia na adição do colagénio hidrolisado no banho de tingimento.

Os resultados do primeiro pré-tratamento realizado encontram-se representados na **Tabela 10**.

Tabela 10. Resultados da primeira série de ensaios (1-6) de pré-tratamento da fibra com colagénio hidrolisado por via alcalina

<p>TINGIMENTO CONVENCIONAL (COM SAL)</p>	<p>TINGIMENTO SEM SAL</p>	<p>ENSAIO 1 (1% Amarelo Everzol LX; 5 mL colagénio hidrolisado; 3% sólidos orgânicos; 80 °C; 30 min *)</p>
 Antes do ensaboamento	 Antes do ensaboamento	 Antes do ensaboamento
 Depois do ensaboamento	 Depois do ensaboamento	 Depois do ensaboamento
<p>ENSAIO 2 (1% Amarelo Everzol LX; 5 mL colagénio hidrolisado 3% sólidos orgânicos; 80 °C; 30 min; 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL; 1,5 mL NaOH 38°Bé)</p>	<p>ENSAIO 3 (1% Amarelo Everzol LX; 2,5 mL colagénio hidrolisado 19% sólidos orgânicos; 80 °C; 30 min; 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL; 1,5 mL NaOH 38°Bé)</p>	<p>ENSAIO 4 (1% Amarelo Everzol LX; 5 mL colagénio hidrolisado 19% sólidos orgânicos; 80 °C; 30 min; 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL; 1,5 mL NaOH 38°Bé)</p>
 Antes do ensaboamento	 Antes do ensaboamento	 Antes do ensaboamento
 Depois do ensaboamento	 Depois do ensaboamento	 Depois do ensaboamento
<p>ENSAIO 5 (1% Amarelo Everzol LX; 15 mL colagénio hidrolisado 19% sólidos orgânicos; 80 °C; 30 min; 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL; 1,5 mL NaOH 38°Bé)</p>	<p>ENSAIO 6 (1% Amarelo Everzol LX; 25 mL colagénio hidrolisado 19% sólidos orgânicos; 80 °C; 30 min; 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL; 1,5 mL NaOH 38°Bé)</p>	
 Antes do ensaboamento	 Antes do ensaboamento	
 Depois do ensaboamento	 Depois do ensaboamento	

* este primeiro ensaio foi repetido para tempos diferentes: 20, 30, 40, 50 e 60 min, tendo-se obtido resultados idênticos

Relativamente aos resultados obtidos no ensaio 1, pode-se dizer que não houve diferenças de cor, após o tingimento e ensaboamento, entre os ensaios com a variação do tempo (20, 30, 40, 50 e 60) daí se apresentar apenas um dos ensaios.

Pela observação dos resultados obtidos do primeiro ensaio, representados na Tabela 10, concluiu-se que o pré-tratamento efetuado não é eficaz, pois, após o tingimento da fibra, a cor não se aproxima da de um tingimento convencional (com sal). Para além disso, a elevada perda de coloração após ensaboamento levou a crer que é necessário adicionar carbonato de sódio e soda cáustica durante o tingimento, para assim haver formação de ligações covalentes. Desta forma, estudou-se um segundo pré-tratamento e posterior tingimento.

Através da análise dos resultados obtidos no segundo ensaio, verifica-se que houve um melhoramento na coloração do primeiro para o segundo ensaio. No entanto, a diferença de cor existente, comparada com o tingimento convencional, é ainda bastante notória.















De seguida, procedeu-se a um pré-tratamento da fibra utilizando diferentes quantidades de colagénio hidrolisado (ensaios terceiro a sexto). Tendo utilizado previamente um colagénio hidrolisado com apenas 3% de matéria orgânica, pensou-se também que esta percentagem não devia ser suficiente para cationizar a fibra de algodão. Assim, concentrou-se a solução, por evaporação, até uma percentagem final de 19% de sólidos orgânicos, sendo este colagénio usado nos ensaios terceiro a sexto.

Nestes ensaios, verifica-se que, mais uma vez, o pré-tratamento não foi eficiente, pois a coloração da fibra de algodão ainda se encontra muita afastada da de um processo de tingimento normal. No entanto, é importante salientar que o aumento da quantidade de colagénio adicionada no pré-tratamento tornou a tonalidade da cor obtida mais fraca, após o tingimento.

Uma vez que o colagénio estava a ser utilizado para substituir ou eliminar o sal do processo de tingimento, foi realizado um outro conjunto de ensaios (7 a 11), em que se adicionou o hidrolisado directamente no banho de tingimento, tal como acontece com o sal. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 11**.

Nos ensaios 7 e 8, a percentagem de sólidos orgânicos no hidrolisado era de 3%. Nos ensaios 9 a 11, essa percentagem passou a ser de 19%, tendo-se variado a quantidade de hidrolisado adicionado ao banho.

Tabela 111. Resultados da segunda série de ensaios (7-11) de adição do colagénio hidrolisado por via alcalina ao banho de tingimento

<p>TINGIMENTO CONVENCIONAL (COM SAL)</p>	<p>TINGIMENTO SEM SAL</p>	<p>ENSAIO 7 (1% Amarelo Everzol LX; 5 mL colagénio hidrolisado; 3% sólidos orgânicos; 60 °C; 60 min, 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL; 1,5 mL NaOH 38°Bé)</p>
 Antes do ensaboamento	 Antes do ensaboamento	 Antes do ensaboamento
 Depois do ensaboamento	 Depois do ensaboamento	 Depois do ensaboamento
<p>ENSAIO 8 (1% Amarelo Everzol LX; 10 mL colagénio hidrolisado 3% sólidos orgânicos; 60 °C; 60 min, 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL; 1,5 mL NaOH 38°Bé)</p>	<p>ENSAIO 9 (1% Amarelo Everzol LX; 5 mL colagénio hidrolisado; 19% sólidos orgânicos; 60 °C; 60 min, 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL; 1,5 mL NaOH 38°Bé)</p>	<p>ENSAIO 10 (1% Amarelo Everzol LX; 15 mL colagénio hidrolisado 19% sólidos orgânicos; 60 °C; 60 min; 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL; 1,5 mL NaOH 38°Bé)</p>
 Antes do ensaboamento	 Antes do ensaboamento	 Antes do ensaboamento
 Depois do ensaboamento	 Depois do ensaboamento	 Depois do ensaboamento
<p>ENSAIO 11 (1% Amarelo Everzol LX; 25 mL colagénio hidrolisado 19% sólidos orgânicos; 60 °C; 60 min; 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL; 1,5 mL NaOH 38°Bé)</p>		
 Antes do ensaboamento		
 Depois do ensaboamento		

Pela observação da Tabela 11 conclui-se que a adição de colagénio hidrolisado no banho de tingimento não é de facto o melhor caminho para se conseguir reduzir ou eliminar a quantidade de sal adicionada no processo de tingimento com corantes reativos.

Dos dois conjuntos de ensaios, parece poder concluir-se que os melhores resultados foram os conseguidos no ensaio 3 (de pré-tratamento da fibra), com 2,5 mL colagénio hidrolisado contendo 19% sólidos orgânicos, a 80 °C, durante 30 min e usando 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL e 1,5 mL NaOH 38°Bé. No entanto, para validar esta conclusão, haveria necessidade de medir a diferença de cor conseguida entre as várias amostras e a amostra correspondente ao método convencional, o que não foi feito atendendo ao afastamento visível de todas elas, a olho nu.

4.4. APLICAÇÃO DO COLAGÉNIO HIDROLISADO NO PROCESSO DE TINGIMENTO COM CORANTES DIRECTOS

Realizou-se ainda um pequeno estudo experimental utilizando corantes directos no tingimento, após um pré-tratamento da fibra, durante 30 minutos, com pequenas quantidades de colagénio hidrolisado (0,5, 1 e 2 mL). Os corantes directos têm alta afinidade com a celulose, daí ser necessário usar pequenas quantidades de sal (7,5 g/L de sal para 1% de corante, no caso em estudo) e não é necessário adicionar soda cáustica e carbonato de sódio no processo de tingimento.

Comparando os resultados obtidos através do processo convencional com os três ensaios preliminares em que se realizou um pré-tratamento da fibra, conclui-se que a cor obtida entre os quatro tingimentos são muito idênticas, sendo este um estudo que deveria ser aprofundado.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O objectivo principal deste trabalho foi testar a utilização de um produto (colagénio hidrolisado) obtido a partir sub-produto da indústria de curtumes no processo de tingimento de fibras de algodão com corantes reactivos, tendo em vista a diminuição ou eliminação da quantidade de cloreto de sódio que é habitualmente utilizada nestes processos.

O cloreto de sódio, adicionado nos banhos de tingimento, permite favorecer a ligação das moléculas de corante às moléculas da fibra, nomeadamente pelo efeito de cationização que consegue produzir, na fibra de algodão. Assim, com o presente estudo, pretendeu-se avaliar a capacidade de o colagénio hidrolisado conseguir a cationização prévia da fibra ou actuar favoravelmente, por outra via, no processo de tingimento.

Para o efeito, usou-se retalho tripa previamente desescalado e caracterizado (em termos de teor de matéria sólida, orgânica e inorgânica), tendo-se sujeito este a um processo de hidrólise, para obtenção de colagénio hidrolisado. Foram realizados ensaios de hidrólise alcalina com hidróxido de sódio e ensaios de hidrólise enzimática, com uma protease. Testaram-se diferentes concentrações de base ou de enzima, tempo e temperatura.

Os resultados dos ensaios de hidrólise foram analisados através da quantificação do rendimento de hidrólise, concluindo-se que as condições mais favoráveis (de entre as estudadas) foram: hidrólise alcalina, a uma temperatura de 80 °C utilizando 2% NaOH, durante 3 horas.

O colagénio hidrolisado foi então usado em dois estudos experimentais, em que se usou como corante o amarelo de everzol (1%).

No primeiro conjunto de ensaios (1 a 6), sujeitou-se a fibra de algodão a um pré-tratamento em que se usou o colagénio e posteriormente procedeu-se ao tingimento da mesma. Nestes ensaios de pré-tratamento, estudou-se inicialmente a influência do tempo de contacto (entre 30 e 60 min), tendo-se concluído que não havia diferenças significativas. Testou-se o efeito da presença de carbonato de sódio e de hidróxido de sódio no pré-tratamento da fibra e a percentagem de sólidos na solução de colagénio hidrolisado usada (3 e 19%), bem como a quantidade (volume) de solução de hidrolisado (entre 2,5 e 25 mL, para 19% sólidos). A temperatura adoptada foi de 80°C.

No segundo conjunto de ensaios, a aplicação do colagénio hidrolisado foi feita directamente no banho de tingimento, em que se usou a temperatura de 60 °C, com um tempo de contacto de 60 min. Nestes ensaios também se utilizou carbonato de sódio e de hidróxido de sódio, no banho, e fizeram-se ensaios com: os dois teores de sólidos orgânicos já considerados anteriormente (3 e 19%), bem como diferentes quantidades de colagénio adicionado (entre 5 e 25 mL).

Os resultados obtidos para o tingimento da fibra ficaram todos eles aquém dos resultados obtidos com o método convencional (testado em paralelo), mas no entanto foi recorrendo ao pré-tratamento da fibra que se conseguiram os melhores resultados.

Dos dois conjuntos de ensaios, parece poder concluir-se que os melhores resultados foram os conseguidos no ensaio 3 (de pré-tratamento da fibra), com 2,5 mL colagénio hidrolisado contendo 19% sólidos orgânicos, a 80 °C, durante 30 min e usando 5 mL sol. carbonato de sódio 1g:20mL e 1,5 mL NaOH 38°Bé. No entanto, para validar esta conclusão, haveria necessidade de

medir a diferença de cor conseguida entre as várias amostras e a amostra correspondente ao método convencional, o que não foi feito atendendo ao afastamento visível de todas elas, a olho nu.

No âmbito deste trabalho foi ainda feito um conjunto de ensaios preliminares usando corantes directos, tendo-se obtido resultados interessantes e que devem ser aprofundados. Não sendo este o objectivo inicial, constatou-se que o colagénio hidrolisado teve uma acção positiva no tingimento da fibra de algodão com o corante testado.

Este trabalho deverá ter continuidade, pois ainda não se cumpriu o objetivo principal, ou seja, ainda não se conseguiu eliminar ou reduzir a quantidade de sal do processo de tingimento com corantes reativos. Desta forma, deverão ser feitos mais estudos com colagénio hidrolisado no tingimento do algodão com corantes reativos, assim como utilizando também os corantes directos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Almeida, PN, 2011. Manual de Produção + Limpa da Indústria Têxtil. AEP: Associação Empresarial de Portugal
- [2] Guia técnico setor têxtil. INETI: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial
- [3] <http://aquitex.com/por/index.php?lng=pt> (acedido em 28/03/2015)
- [4] Oliveira, MH. Principais matérias primas utilizadas na indústria têxtil; Lisboa
- [5] http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000100013 (acedido em 29/03/2015)
- [6] http://www.naturaljoias.com.br/loja/shop_by_price.php?range=6&sort=2d&page=14 (acedido em 29/03/2015)
- [7] http://pt.made-in-china.com/co_firstsilk/product_Silk-Stretch-Charmeuse-Fabric_hrosyyohg.html (acedido em 29/03/2015)
- [8] <http://comunidadeponteparaaliberdade.blogspot.pt/2013/05/irma-fraterna-amparo-carrascosa-pede.html> (acedido em 29/03/2015)
- [9] http://www.emporioberaldin.com.br/MateriasPrimas_Sisal.asp (acedido em 29/03/2015)
- [10] <http://portuguese.alibaba.com/product-gs/100-handmade-woven-ramie-cloth-hemp-fabric-cloth-manual-linen-601227363.html> (acedido em 29/03/2015)
- [11] <http://moschemeochoa.blogspot.pt/2013/05/vamos-falar-sobre-o-linho-tecido-de.html> (acedido em 29/03/2015)
- [12] Piccoli, HH, 2008; Determinação do comportamento tintorial de corantes naturais em substrato de algodão; Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos; Universidade Federal de Santa Catarina
- [13] <http://www.jovemsulnews.com.br/categoria/agronegocio/area-de-cultivo-de-algodao-no-brasil-deve-cair-12-diz-abrapa> (acedido em 29/03/2015)
- [14] <http://www.plantasmedicinaisfitoterapia.com/plantas-medicinais-algodao.html> (acedido em 29/03/2015)
- [15] Morgado, J, 2004/2005; Tecnologia de tinturaria substratos têxteis; Química têxtil; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- [16] Processos têxteis; Tecelagem
- [17] <http://www.engenhariatextil.ct.ufrn.br/> (acedido em 28/03/2015)
- [18] http://blogtextil.xpg.uol.com.br/Art_Tecel_01.html (acedido em 28/03/2015)
- [19] Araújo, M; Castro, EM, 1987; Manual de Engenharia Têxtil; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa
- [20] <http://portuguese.alibaba.com/product-free/jet-dyeing-machine-11334891.html> (acedido em 28/03/2015)
- [21] http://www.qrbiz.com/buy_jigger-plastic (acedido em 28/03/2015)
- [22] <http://pt.slideshare.net/jcneto/estudo-das-cincias-fsicas-no-processo-de-tingimento> (acedido em 28/03/2015)
- [23] <http://www.tecelagemmanual.com/index.php/cardas-manuais> 28/03/2015 (acedido em 28/03/2015)
- [24] [http://www.infopedia.pt/\\$corante](http://www.infopedia.pt/$corante) (acedido em 29/03/2015)
- [25] <http://www.triplicecor.com.br/corantes/tag/historia-dos-corantes/> (acedido em 03/04/2015)
- [26] Gomes, R; Tingimento e Ultimação; Curso Química da Qualidade; Universidade do Minho
- [27] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Crom%C3%B3foro> (acedido em 29/03/2015)
- [28] Gomes, J, 2000; Química da cor e dos corantes
- [29] http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422000000600016&script=sci_arttext

- (acedido em 04/04/2015)
- [30] Souza, CR, 2006; Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico; Química Analítica; Universidade Federal do Paraná
- [31] Khatri, A, 2010; Pad-steam Dyeing of Cotton with Reactive Dyes Using Biodegradable Alkaline Organic Salts; Textile Engineering; Mehran University Pakistan
- [32] <http://patricsanches.wix.com/quimicatextil#!tingimento-reactivo>
(acedido em 06/04/2015)
- [33] Montazer, M, Malek, RMA, Rahimi, A; 2007; Salt Free Reactive Dyeing of Cationized Cotton; Textile Department; Aminkabir University of Technology
(acedido em 30/05/2015)
- [34] Awais, K, Mazhar, PH, Muhammad, M, Max, W, 2014; A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution; Department of Textile Engineering; Mehran University of Engineering and Technology
(acedido em 11/05/2015)
- [35] Ramasamy, M, Kandasamy, PV, 2004; Effect of cationization of cotton on it's dyeability; Department of Textile Technology and P.S.G. College of Technology and Erode Institute of Technology
(acedido em 09/05/2015)
- [36] Silvana, MA, 2008; Estudo da obtenção de gelatina a partir de raspa Wet-Blue da Indústria de Curtumes; Mestrado em Engenharia Química; Instituto Superior de Engenharia do Porto
(acedido em 11/10/2015)
- [37] D.L. Ana Catarina, 2009; Optimização de Recursos numa Indústria de Curtumes; Mestrado em Engenharia Química; Instituto Superior de Engenharia do Porto
(acedido em 20/09/2015)
- [38] B.V.Glancia, H.Lucélia, VSL Christina, 2014; Hidrólises Enzimática e Ácida em pele bovina
(acedido em 15/09/2015)
- [39] S. Tatiane, P. Ana Lúcia, 2012; Colágeno: Características Químicas e Propriedades Funcionais; Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos
(acedido em 15/09/2015)
- [40] R. Paul, A. Josep, A. Marolda; B. Sandra, E. Helena, 2012; Hydrolyzed Collagen: A novel in cotton and leather dyeing; Barcelona, Espanha (acedido em 15/09/2015)