



Análise de parâmetros que influenciam o tingimento por esgotamento com corantes reativos

LUIS DIOGO DIAS BOAVENTURA

novembro de 2018

Análise de parâmetros que influenciam o tingimento por esgotamento com corantes reativos

Luís Diogo Dias Boaventura

Novembro de 2018

Orientação: ISEP: Eng^a. Margarida Ribeiro

DyStar: Eng^a. Paula Bernardes

Dedicado aos meus Avós,

Agradecimentos

A concretização desta dissertação é um marco de grande importância na minha vida, e a sua realização só foi possível graças à ajuda de algumas pessoas

Ao Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto pela oportunidade dada aos alunos de terem o contacto com o mundo de trabalho desde cedo.

À Engenheira Margarida Ribeiro, pela orientação, pelas suas correções, pelos seus incentivos e por todas as palavras confinadas em dias menos bons.

À DyStar pela oportunidade e apoio dado na elaboração deste trabalho.

À Engenheira Paula Bernardes, pela disponibilidade, pelo acompanhamento, pela exigência para a realização desta dissertação e pela forma como me integrou na sua equipa de trabalho.

Ao Engenheiro Silva Correia, pelo conhecimento que me transmitiu desta área, pelo incentivo e pelas palavras.

Um agradecimento especial à Engenheira Aurora por me ter ensinado coisas novas e por ter acompanhado o meu trabalho ao longo deste estágio. Agradeço também às restantes técnicas: à Mimosa, à Elsa, à Manuela, à Helena e à Engenheira Rita por todo o carinho, simpatia e conhecimento que me transmitiram.

À engenheira Sónia Figueiredo pelo conhecimento que me transmitiu na área da qualidade dos efluentes industriais.

Aos meus pais, pela oportunidade de ter ingressado no Ensino Superior, por ter descoberto uma vocação, pela paciência nos dias menos bons e por todo o apoio e incentivo.

Por fim, agradeço aos meus amigos que acompanharam de perto esta aventura, por todos os momentos de desabafo, de troca de ideias, de experiências e bons momentos de descontração.

Resumo

A presente dissertação, no âmbito da conclusão do mestrado em Engenharia Química, foi realizada na empresa DyStar, empresa líder de mercado na fabricação de corantes e produtos químicos para o setor têxtil.

O âmbito desta tese de mestrado consiste em, tendo em conta a relação de banho, avaliar o processo de tingimento numa fibra previamente tratada. A fibra escolhida para a realização deste estudo é uma fibra de 100% algodão. Esta avaliação foi realizada utilizando duas cores distintas.

O estágio teve como objetivo o estudo à escala laboratorial de vários parâmetros: o estudo de várias relações de banho no tingimento; a influência do eletrólito e a influência do sistema eletrólito e corante no processo de tingimento por esgotamento.

Para além dos estudos realizados teve-se em consideração o impacto ambiental do efluente proveniente dos tingimentos realizados, tendo-se realizado a caracterização do mesmo. A caracterização do efluente foi realizada, em parceria com os laboratórios do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Realizou-se uma análise de custos, com o propósito de se concluir sobre os custos efetivos: da realização de um tingimento nas diferentes relações de banho estudadas; na possibilidade de se reduzir a quantidade de um produto (eletrólito) necessário ao processo por forma a minimizar o custo final do tingimento e por fim, da caracterização dos efluentes provenientes do tingimento.

Por todos os aspetos acima mencionados, é de realçar a importância deste estágio, uma vez que permitiu o contacto com uma panóplia de novos conceitos e métodos de trabalho assim como o contacto com a realidade do mundo do trabalho na área da indústria têxtil.

Para além desses aspetos, a realização deste estágio proporcionou ao estagiário um crescimento quer a nível profissional como pessoal. Potenciou ainda um melhor conhecimento do modo como a engenharia química impacta sobre o contexto real de trabalho.

Palavras-chave: Algodão, Corante Reativo, Eletrólito, Relação de Banho, Substantividade, Tingimento por Esgotamento.

Abstract

The present dissertation, in the context of the conclusion of the master's degree in Chemical Engineering, was held at the DyStar Group, a market leader in the manufacture of dyes and chemicals for the textile sector.

The scope of this master's thesis consists in the evaluation of the dyeing process in a previously treated fiber, considering the bath ratio. The fiber chosen for this study is a 100% cotton fiber. This evaluation was performed using two different colors.

The aim of the stage was to study several parameters in the laboratory scale: the study of various bathing relationships in dyeing; the influence of the electrolyte and the influence of the electrolyte and dye system on the dyeing process by exhaustion.

In addition to the studies carried out, the environmental impact of the effluent from the dyeings performed was considered, and the characterization of the effluent was carried out. The characterization of the effluent was carried out, in partnership with the laboratories of the of the Instituto Superior de Engenharia do Porto.

A cost analysis was carried out, with the purpose of concluding on the actual costs: of dyeing in the different bathing relations studied; in the possibility of reducing the amount of a product (electrolyte) necessary to the process in order to minimize the final cost of the dyeing and, finally, the characterization of the effluents from the dyeing.

For all the above-mentioned aspects, it is important to highlight the importance of this internship, since it allowed the contact with a wide range of new concepts and methods of work as well as the contact with the reality of the world of work in the area of the textile industry.

In addition to these aspects, the accomplishment of this stage provided the trainee with a professional and personal growth. It also provided a better understanding of how chemical engineering impacts on the actual work context.

Keywords: Cotton, Reactive Dye, Electrolyte, Bath Ratio, Substantivity, Exhaustion Dyeing

Índice

Agradecimentos	v
Resumo.....	vii
Índice de figuras.....	xv
Nomenclatura ou siglas.....	xxi
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Tema e objetivo do estágio realizado	1
1.3 A Empresa.....	1
1.4 Organização do relatório	2
2. Fundamentos teóricos.....	3
2.1. A indústria têxtil e a tinturaria.....	3
2.2. Fibras têxteis e a fibra de algodão	4
2.3. Preparação da fibra de algodão antes do tingimento.....	7
2.3.1 Desencolagem.....	8
2.3.2 Fervura	8
2.3.3 Branqueio	8
2.4. O tingimento	9
2.4.1. Processo contínuo por foulardagem	9
2.4.2. Processo descontínuo ou por esgotamento	10
2.5. Corantes.....	14
2.5.1. Critérios para a escolha do corante	15
2.5.2. Corantes reativos.....	16
2.6. Etapas para o tingimento com corantes reativos	17
2.7. Qualidade da água em tinturaria.....	18
2.7.1. Para a realização do tingimento.....	18
2.7.2. Controlo de qualidade do efluente do tingimento	20
3. Materiais e Métodos.....	23
3.1. Material utilizado para a realização do tingimento	23
3.1.1. Fibra de algodão.....	23
3.1.2. Corantes	23
3.1.3. Eletrólitos e álcali.....	23
3.1.4. Produtos auxiliares	23
3.2. Pré-tratamento do material	24
3.3. Tingimento com corantes reativos	25
3.4. Procedimento do tingimento	26
3.4.1. Estudo da influência da relação de banho	27
3.4.2. Estudo do efeito do eletrólito.....	31
3.4.3. Estudo do efeito do eletrólito e corante.....	32
3.5. Método para avaliação das cores tingidas	33
3.6. Caracterização do efluente proveniente do tingimento	34
4. Resultados e discussão.....	35

4.1. Pré-tratamento do material	35
4.2. Estudo da influência da relação de banho	35
4.2.1. Relação de banho padrão (1:10).....	35
4.2.2. Relação de banho 1:5.....	36
4.2.3. Relação de banho 1:50.....	38
4.3. Estudo do efeito do eletrólito	39
4.4. Estudo do efeito da quantidade de eletrólito e de corante.....	41
4.5. Caracterização do efluente proveniente.....	43
4.6. Análise de custos	44
4.6.1. Custo da análise dos efluentes	44
4.6.2. Custo total de um tingimento para diferentes relações de banho.....	44
4.6.3. Custo do tingimento variando a quantidade de eletrólito e corante	46
5. Conclusões	49
6. Bibliografia	51
Anexos.....	55
A. Fichas técnica dos produtos auxiliares utilizados na realização dos tingimentos	57
A.1. Ficha técnica Sera Wet C-ANS	57
Representação da ficha técnica do agente molhante (figura A.1), com a descrição da função e das principais propriedades.	57
A.2. Ficha técnica Sera Lube M-LS	58
Representação da ficha técnica do agente anti-vinco (figura A.2), com a descrição da função e das principais propriedades.	58
A.3. Ficha técnica Sera Fast C-RD.....	59
Representação da ficha técnica do agente molhante (figura A.3), com a descrição da função e das principais propriedades.	59
B. Cálculo para a determinação de quantidades a pipetar.....	60
B.1. Cálculo para a determinação do volume de banho.....	60
B.2. Cálculos para medir as quantidades de corantes a pipetar	60
B.3. Cálculo para medir os produtos auxiliares e álcali.....	61
B.4. Cálculo para a conversão de soda caustica em g/L	61
C. Quantidade de eletrólito e álcali a utilizar no tingimento para uma relação de banho 1:10.....	62
C.1. No tingimento da cor verde	62
C.2. No tingimento da cor Bege.....	63
D. Quantidade de eletrólito e álcali a usar na relação de banho 1:5	64
E. Quantidade de eletrólito e álcali a utilizar no tingimento para uma relação de banho 1:50.....	65
E.1. No tingimento da cor verde	65
E.2. No tingimento da cor bege	66
F. Estudo do efeito do eletrólito e do corante	67
F.1. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio padrão (EC-P).....	67

F.2. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio EC-1.....	68
F.3. Quantidade de eletrólito e álcali - Ensaio EC-2.....	69
F.4. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio EC-3.....	70
F.5. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio EC-4.....	71
F.6. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio EC-5.....	72
F.7. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio EC-6.....	73
G. Quantidades gastas e custos auxiliares usados no custo total para um tingimento	74
G.1. Energia consumida na realização de um tingimento	74
G.2. Água gasta na realização de um tingimento	74
G.3. Quantidades e custos de corantes, produtos auxiliares e álcali utilizados na realização de um tingimento.....	75
H. Quantidades gastas de produtos na realização do estudo da influência do eletrólito e de corante num tingimento	78
I. Procedimentos para a caracterização do efluente	81
I.1. Determinação do pH.....	81
I.2. Determinação dos sólidos suspensos totais (SST)	82
I.3. Determinação de cloretos pelo método de Mohr.....	84
I.4. Determinação de sulfatos por turbidimetria.....	86
I.5. Determinação da condutividade	90
I.6. Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO).....	91
I.7. Determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO ₅).....	92
I.8. Determinação de Azoto total.....	94
I.9. Determinação de Fósforo Total	95

Índice de figuras

Figura 1.1: Logótipo da DyStar	2
Figura 2.1: Etapas de processo numa indústria têxtil.....	3
Figura 2.2: Representação esquemática sobre os tipos de fibras	4
Figura 2.3: Aspeto da planta de algodão	5
Figura 2.4: Várias camadas constituintes da fibra de algodão.....	6
Figura 2.5: Estrutura molecular da celulose	6
Figura 2.6: Representação esquemática do processo contínuo de tingimento.	9
Figura 2.7: Exemplo de uma autoclave.	11
Figura 2.8: Exemplo de um foguetão.....	12
Figura 2.9: Imagem ilustrativa de uma barca de sarilho. Vista lateral.....	13
Figura 2.10: Exemplo de um jigger	13
Figura 2.11: Exemplo de um jet.....	14
Figura 2.12: Reação entre a diclorotriazina (molécula do corante) e a fibra de celulose.....	16
Figura 3.1: Diagrama do processo para o branqueio do algodão em cru.....	25
Figura 3.2: Diagrama do processo de tingimento com corantes reativos.....	26
Figura 4.1: Variação dos produtos face ao custo de tingimento final.....	47
Figura A.1: Ficha técnica do agente molhante (Sera Wet C-ANS).....	57
Figura A.2: Ficha técnica do agente anti-vinco (Sera Lube M-LS).....	58
Figura A.3: Ficha técnica do agente dispersante (Sera fast C-RD).....	59
Figura C.1: Dados para determinação de eletrólito e álcali para a relação de banho 1:10 no tingimento de algodão não mercerizado com corantes reativos a uma temperatura de processo de 70°C a 80°C.	62
Figura C.2: Dados para determinação de eletrólito e álcali para a relação de banho 1:10 no tingimento de algodão não mercerizado com corantes reativos a uma temperatura de processo de 60°C.....	63
Figura D.1: Gráfico relativo à determinação de eletrólito para as relações de banho 1:5 no tingimento de algodão não mercerizado para uma temperatura de processo entre 60°C e 80°C.....	64
Figura D.2: Dados relativos à determinação de álcali para a relação de banho 1:5.....	64
Figura E.1: Dados para determinação de eletrólito e álcali para a relação de banho 1:50 no tingimento de algodão não mercerizado com corantes reativos a uma temperatura de processo de 70°C a 80°C.....	65
Figura E.2: Dados para determinação de eletrólito e álcali para a relação de banho 1:50 no tingimento da cor bege com corantes reativos a uma temperatura de processo de 60°C....	66

Figura F.1: Dados para a variação do sal, inicialmente a 55 g/L. Ensaio padrão (EC-P).....	67
Figura F.2: Dados para a variação de sal, em +15% o sal inicial. Ensaio EC-1	68
Figura F.3: Dados para a variação de sal, em +20% o sal inicial. Ensaio EC-2.	69
Figura F.4: Dados para a variação de sal, em +30% o sal inicial. Ensaio EC-3.	70
Figura F.5: Dados para a variação de sal, em -15% o sal inicial. Ensaio EC-4.	71
Figura F.6: Dados para a variação de sal, em -20% o sal inicial. Ensaio EC-5.	72
Figura F.7: Dados para a variação de sal, em -30% o sal inicial. Ensaio EC-6.	73
Figura I.1: Curva de calibração para determinação de sulfatos num efluente residual.....	89

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Composição do algodão no seu estado natural.....	7
Tabela 2.2: Características da qualidade da água utilizada na preparação do tingimento	19
Tabela 2.3: Valores limite de emissão (VLE) para os parâmetros estudados no tratamento dos efluentes industriais têxteis. Métodos analíticos e respetivos parâmetros.....	20
Tabela 2.4: Parâmetros em estudo e possíveis materiais de recolha e reagentes para preservação da amostra.....	21
Tabela 3.1: Produtos auxiliares usados no branqueio do algodão.	24
Tabela 3.2: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor verde na relação de banho 1:10	27
Tabela 3.3: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor bege na relação de banho 1:10	28
Tabela 3.4: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor verde na relação de banho 1:5	29
Tabela 3.5: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor bege na relação de banho 1:5	29
Tabela 3.6: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor verde na relação de banho 1:50	30
Tabela 3.7: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor bege na relação de banho 1:50	31
Tabela 3.8: Estudo do efeito do eletrólito no processo de tingimento com a relação de banho 1:10	31
Tabela 3.9: Quantidade de eletrólito e de corante que se fez variar para o tingimento da cor na relação de banho 1:10.....	32
Tabela 3.10: Esquema da folha de trabalho para o estudo da influência do eletrólito e corante no tingimento.....	33
Tabela 4.1: Resultado obtido para o pré-tratamento do material. Amostra inicial em cru e amostra branqueada.....	35
Tabela 4.2: Resultado obtido das cores padrão. Termo de comparação relativamente às restantes relações de banho	36

Tabela 4.3: Resultado obtido no tingimento da cor verde para a relação de banho 1:5.	36
Tabela 4.4: Resultado obtido analiticamente comparativamente ao padrão. Ensaio 1 escolhido.	36
Tabela 4.5: Resultado obtido no tingimento da cor bege para a relação de banho 1:5.	37
Tabela 4.6: Resultado obtido analiticamente comparativamente ao padrão. Ensaio 1 escolhido.	37
Tabela 4.7: Resultado obtido no tingimento da cor verde para a relação de banho 1:50.	38
Tabela 4.8: Resultado obtido analiticamente comparativamente ao padrão. Ensaio 8 escolhido.	38
Tabela 4.9: Resultado obtido no tingimento da cor bege para a relação de banho 1:50.	39
Tabela 4.10: Resultado obtido analiticamente comparativamente ao padrão. Ensaio 1 escolhido.	39
Tabela 4.11: Resultados obtidos no estudo do efeito do eletrólito.....	40
Tabela 4.12: Resultados obtidos analiticamente sobre a influência do eletrólito, comparativamente com o padrão (E-P).....	40
Tabela 4.13: Resultados obtidos no estudo do efeito do eletrólito e do corante.....	42
Tabela 4.14: Resultados obtidos analiticamente sobre a influência do eletrólito e corante, comparativamente com o padrão (EC-P).	42
Tabela 4.15: Resultados obtidos na caracterização do efluente provenientes dos tingimentos.....	43
Tabela 4.16: Custo na caracterização dos efluentes provenientes do tingimento	44
Tabela 4.17: Custo total no tingimento de uma cor verde para diferentes relações de banho	45
Tabela 4.18: Custo total no tingimento de uma cor bege para diferentes relações de banho	46
Tabela 4.19: Custo de um tingimento tendo em consideração a variação de eletrólito e o corante	47
Tabela G.1: Energia consumida para a realização de um tingimento.....	74
Tabela G.2: Água gasta e o seu custo na realização do tingimento da cor verde para as três relações de banho em estudo.	74

Tabela G.3: Água gasta e o seu custo na realização do tingimento da cor bege para as três relações de banho em estudo.	75
Tabela G.4: Quantidade de reagentes utilizados nos tingimentos da cor verde para diferentes relações de banho	75
Tabela G.5: Custo auxiliar dos reagentes utilizados nos tingimentos da cor verde para diferentes relações de banho.	76
Tabela G.6: Quantidade de reagentes utilizados nos tingimentos da cor bege para diferentes relações de banho.	76
Tabela G.7: Custo auxiliar dos reagentes utilizados nos tingimentos da cor bege para diferentes relações de banho.	77
Tabela H.1: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio padrão (EC-P).....	78
Tabela H.2: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC-1.	78
Tabela H.3: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC-2.	79
Tabela H.4: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC- 3	79
Tabela H.5: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC-4.	80
Tabela H.6: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC-5.	80
Tabela H.7: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC-6.	81
Tabela I.1: Resultados obtidos na leitura do pH do efluente residual.....	82
Tabela I.2: Resultados obtidos para a determinação dos sólidos suspensos totais (SST).....	84
Tabela I.3: Resultados obtidos na determinação de cloretos pelo método de Mohr.	86
Tabela I.4: Preparação das soluções padrões de sulfato	88
Tabela I.5: Resultados obtidos para a determinação da curva de calibração para determinação de sulfatos.	88
Tabela I.6: Leituras realizadas para a determinação da condutividade média obtida.	91

Tabela I.7: Resultados obtidos na determinação da Carência Química de Oxigénio.	92
Tabela I.8: Resultados obtidos na determinação de CBO5 pelo método Oxitop IS6.	94
Tabela I.9: Resultados obtidos na determinação de azoto total do efluente.....	95
Tabela I.10: Resultados obtidos na determinação de fósforo total para um efluente residual.....	96

Nomenclatura ou siglas

BSI: *British Standard Institution;*

CBO₅: Carência Bioquímica de Oxigénio;

CLY: Designação utilizada para denominar o lyocell;

CMD: Designação utilizada para denominar o modal;

CO: Designação utilizada para denominar o algodão;

CQO: Carência Química de Oxigénio;

CV: Designação utilizada para denominar a viscose (rayon);

E-X: Ensaio realizado no estudo do efeito do eletrólito. X designa o número do ensaio;

EC-X: Ensaio realizado no estudo do efeito do eletrólito e corante. X designa o número do ensaio;

LI: Designação utilizada para denominar o linho;

PA: Designação utilizada para denominar a poliamida;

PAN: Designação utilizada para denominar o acrílico;

PES: Designação utilizada para denominar o poliéster;

SE: Designação utilizada para denominar a seda;

SST: Sólidos Suspensos Totais;

VLE: Valor Limite de Emissão;

WO: Designação utilizada para denominar a lã;

1. Introdução

1.1 Enquadramento

A presente dissertação enquadra-se no setor da indústria têxtil, mais propriamente na área da tinturaria. Com o intuito de aprofundar conhecimentos sobre este setor, optou-se por estudar processos considerados essenciais em tinturaria, nomeadamente: a influência da relação de banho; do eletrólito e do sistema eletrólito e corante.

O estágio foi realizado no laboratório da empresa *DyStar*, líder no mercado dos corantes têxteis e sita no edifício da ANF, na zona industrial do Porto. Este teve a duração de cerca de cinco meses, com início a 14 de Março de 2018 e término no dia 27 de Julho de 2018.

1.2 Tema e objetivo do estágio realizado

O estágio realizado teve como objetivo principal a análise da relação de banho no tingimento por esgotamento, de uma fibra têxtil com corantes reativos e a partir de duas cores previamente selecionadas para o efeito. Posteriormente, fez-se o estudo na variação do eletrólito e corante, na mesma relação de banho.

Um outro objetivo do estágio consistiu em realizar um estudo da caracterização do efluente e uma análise de custos do processo de tingimento.

1.3 A Empresa

O Grupo *DyStar* é um fabricante que lidera o mercado de fornecimento de corantes e outros produtos químicos. Oferece aos seus clientes em todo o mundo um vasto portfólio destes produtos, assim como assistência técnica especializada.

A *DyStar* foi fundada em 1995 como uma *joint venture* entre a *Hoechst AG* e a *Bayer Textile Dyes*. Em 2000, o negócio de tintas têxteis da *BASF* foi integrado e mais recentemente, em 2010, o Grupo *DyStar* foi adquirido pelo *Zhejiang Longsheng Group* e *Kiri Industries Limited (KIL)* [1].

Para além da tradição no desenvolvimento de produtos e inovação para a indústria têxtil, a *DyStar* também se encontra inserida em outros setores industriais como sejam: indústria de tintas, revestimentos, papel e embalagens. Atualmente encontra-se em forte expansão no setor alimentar, bebidas e cuidados especiais fortalecendo-se como um grupo líder em produtos químicos especiais [1].

É uma empresa totalmente dedicada, atenta e cada vez mais preocupada com a gestão da qualidade sendo por isso certificada pela ISO 9001:2015 British Standard Institution (BSI) e pela ISO 14001:2015 [1].

A figura 1.1 apresenta o logótipo da empresa.



Figura 1.1: Logótipo da DyStar [1].

1.4 Organização do relatório

O presente relatório encontra-se dividido em 5 capítulos.

Ao longo do capítulo 1 é realizado o enquadramento, definidos os objetivos de estágio e apresentada a empresa onde esta dissertação foi baseada.

O capítulo 2 é inteiramente dedicado à apresentação dos fundamentos teóricos fundamentais à compreensão do trabalho realizado.

Os materiais e métodos adotados para a realização dos vários estudos realizados ao longo do estágio são enunciados ao longo do capítulo 3.

O capítulo 4 corresponde à apresentação e discussão dos resultados nas várias etapas e ensaios realizados.

Por fim, o capítulo 5 apresenta e analisa as conclusões obtidas nos vários estudos realizados ao longo do estágio.

2. Fundamentos teóricos

2.1. A indústria têxtil e a tinturaria

Uma indústria têxtil compreende diversas etapas no seu processo de produção como fiação, tecelagem, tinturaria, acabamentos, confeção, empacotamento e expedição. A figura 2.1 mostra as diversas fases do processo. Contudo, nem todas as empresas abrangem todas as etapas, algumas apenas se dedicam a uma ou duas destas etapas [2].

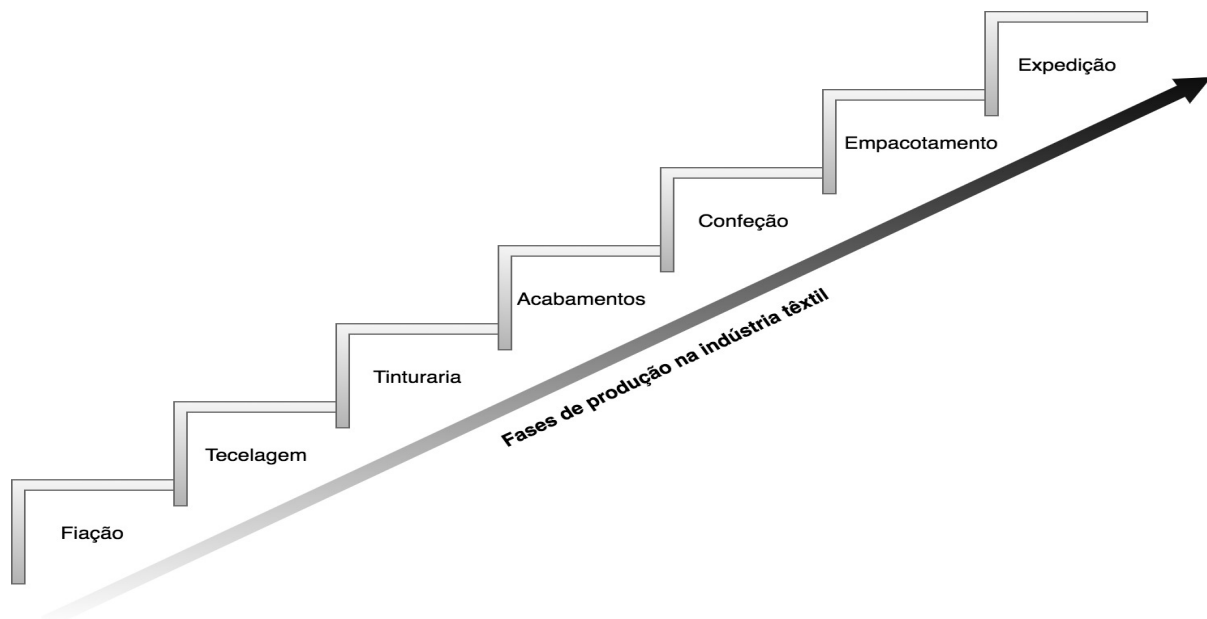


Figura 2.1: Etapas de processo numa indústria têxtil [2].

Nesta dissertação, apenas se aborda a etapa de tinturaria. Contudo os conhecimentos das etapas antecedentes, a fiação e tecelagem, são também fundamentais para que haja uma correta análise e compreensão dos resultados obtidos naquela que se trata de uma etapa subsequente e dependente das anteriores. É também fundamental que se compreenda as fases anteriores à tinturaria, de modo a que se garanta e promova um incremento na qualidade dos produtos produzidos.

A tinturaria surge na Antiguidade, existindo dados de que remonta aos primórdios do surgimento da Civilização. Esta técnica emerge pelo carácter curioso e ambicioso do Ser Humano, que procurou imitar a abundância de cores que a natureza oferecia. Inicialmente tentou obter o tingimento a partir de cores extraídas da terra e de pedras (como o amarelo, vermelho acastanhado ou preto). Contudo, ao compreender que estas não resistiam aos agentes atmosféricos, abandona a técnica para procurar outras soluções. É assim que tem início a obtenção de corantes tendo por base aplicar extratos de plantas e animais. Assim, a

tinturaria é uma técnica que, tendo surgido na antiguidade, foi sofrendo diversas alterações ao longo do tempo, mas continua ainda a ser utilizada na atualidade [2].

A fase de produção (tinturaria) a ser abordada na presente dissertação, deve ter em consideração múltiplos fatores como sejam: o tipo de material a tingir e de corante a utilizar, os produtos auxiliares, a maquinaria, os fatores económicos e os fatores humanos.

2.2. Fibras têxteis e a fibra de algodão

As fibras têxteis são matérias-primas filamentosas que mais tarde serão fiadas e originarão o fio. O fio, caracterizado pela sua espessura e flexibilidade, serve como matéria-prima à produção de tecidos [2]. As fibras podem ser divididas e classificadas em dois grandes grupos dependendo da sua origem. Assim, podem dividir-se em naturais e não naturais, conforme esquematizado na figura 2.2. As fibras naturais, obtidas através da natureza, podem ter origem animal, vegetal ou mineral. Por sua vez, as não-naturais, têm como base polímeros obtidos por regeneração ou transformação de macromoléculas naturais (fibras artificiais ou regeneradas) ou polímeros obtidos por processos de síntese química, a partir de compostos de baixo peso molecular (fibras sintéticas) [2].

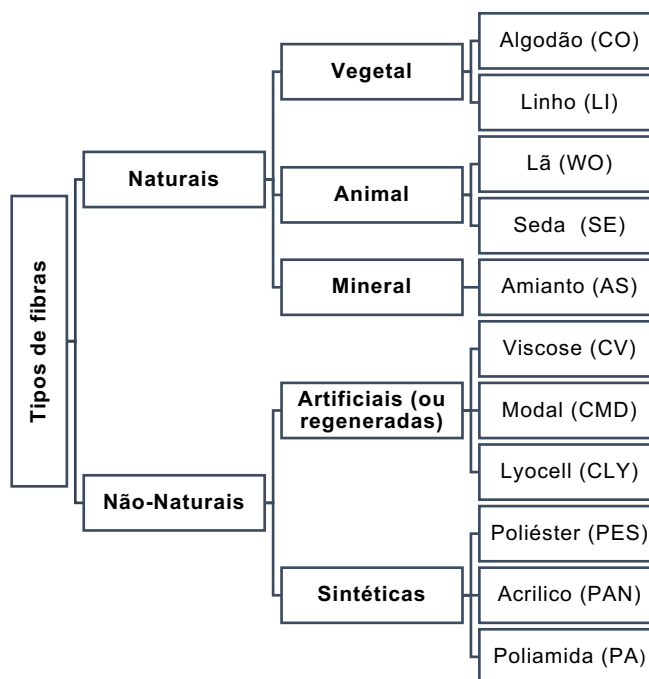


Figura 2.2: Representação esquemática sobre os tipos de fibras [2].

De entre as fibras mencionadas na figura 2.2, escolheu-se a fibra de algodão (CO) como objeto de estudo para a realização deste trabalho.

O **algodão** é uma fibra natural, de origem vegetal, que cresce na camada exterior das sementes do algodoeiro e tem a forma de uma flor branca (figura 2.3). Quando se efetua a colheita existe uma percentagem de fibras imaturas, que se caracterizam por ser menos quebradiças e por absorverem menos corantes no momento do tingimento. Por estes motivos, a percentagem de fibras maduras deve ser superior a 67%.

Após a etapa da colheita (que pode ser realizada manualmente ou mecanicamente) o algodão é armazenado durante um mês. Ao longo deste período vai sendo sujeito a um processo de secagem realizado por secadores contínuos através dos quais se faz passar uma corrente de ar quente que atravessa o algodão (permitindo a diminuição da humidade existente) [2].

Posteriormente, procede-se ao descaroçamento, realizado por serras ou por rolos. Este (por rolos) elimina menos impurezas, mas provoca menos emaranhados de fibras (*neps*) [2]. Ao invés, quando realizado por serras, esta operação elimina uma maior quantidade de impurezas, mas provoca também uma maior quantidade de *neps*.

O comprimento médio das fibras é variável em função da sua origem e normalmente está compreendido entre 2 a 4 cm. No que concerne à indústria têxtil, quanto mais longa for a fibra melhor é a sua qualidade [4].



Figura 2.3: Aspeto da planta de algodão [4].

A fibra de algodão (figura 2.4) é constituída por três camadas [4]:

- **Cutícula:** formada por ceras e pectinas, que é necessário destruir antes da fiação da fibra, de modo a tornar o algodão hidrófilo;
- **Camada primária:** constitui cerca de 3% da fibra. É uma camada muito importante uma vez que todos os reagentes de dimensões moleculares apropriadas devem atravessá-la para alcançar o interior do algodão;
- **Camada secundária:** é a camada mais espessa sendo formada por várias subcamadas celulósicas sobrepostas. Esta é formada por cerca de 95% de celulose. É também a responsável pela resistência mecânica das fibras, apresentando elevada cristalinidade [5].

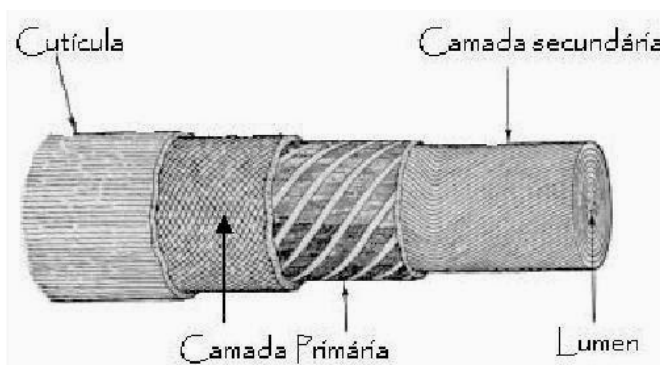


Figura 2.4: Várias camadas constituintes da fibra de algodão [5].

Como foi referido anteriormente, a fibra secundária é constituída essencialmente por celulose ($C_6H_{10}O_5$). Esta molécula (figura 2.5) é um polissacarídeo formado pela junção de várias moléculas de glicose [6].

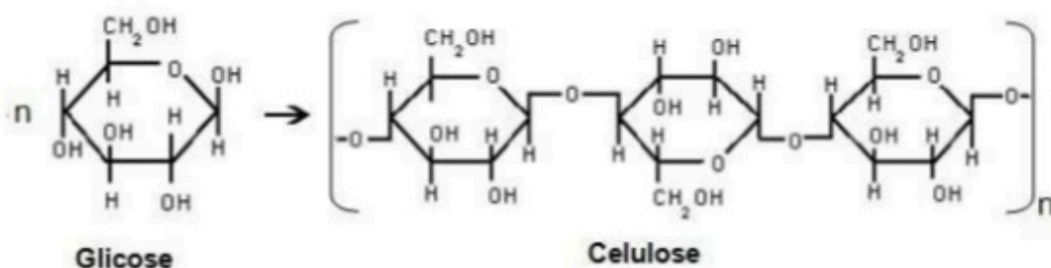


Figura 2.5: Estrutura molecular da celulose [7].

As moléculas de glicose unem-se através do grupo -OH. Estas longas cadeias encontram-se, paralelamente, formando uma espiral. Esta disposição confere à fibra uma grande resistência à tração e estabilidade dimensional [8].

A presença de um grande número de grupos hidroxilo (-OH) na fibra de algodão confere-lhe a hidrofiliidade, facilidade de tingimento e de lavagem que lhe são características.

2.3. Preparação da fibra de algodão antes do tingimento

O pré-tratamento da fibra têxtil é um procedimento essencial, uma vez que pode condicionar todo o processo de tingimento [2].

Uma fibra têxtil após ser produzida, no estado de rama, fio ou tecido é sempre acompanhado de impurezas, que acabam por ter influência no processo de tinturaria, devendo ser removidas por métodos adequados que sejam compatíveis com a natureza do material que constitui a fibra [2].

Um bom pré-tratamento conduz a um bom tingimento.

A fibra de algodão, no seu estado natural, apresenta uma cor amarelada e contém algumas impurezas associadas como sejam proteínas, gorduras, metais (como por exemplo o ferro) e ainda restos de cascas. De modo a obter um tingimento de qualidade é fundamental proceder à limpeza da fibra antes de dar seguimento ao processo [2]. A tabela 2.1 refere-se à composição do algodão no seu estado natural.

Tabela 2.1: Composição do algodão no seu estado natural.

Composição do algodão em cru (%)	
Celulose	88 a 96
Pectina	0,7 a 1,2
Cera	0,4 a 1,0
Proteínas	1,1 a 1,9
Cinzas	0,7 a 1,6
Outros componentes	0,5 a 1,0

Assim existem três processos essenciais para pré-tratar esta fibra: a descolagem, a fervura e o branqueio.

2.3.1 Desencolagem

A desencolagem é um processo de purificação do artigo têxtil cujo principal objetivo é conferir características adequadas para que se realize o tingimento em boas condições. Este processo é contrário ao de encolagem. No processo de encolagem, a fibra têxtil é inserida em soluções (como amido, gomas ou dextrina) que garantam a sua hidrofobicidade¹ aumentando assim a resistência à tração dos materiais [9].

Os produtos de encolagem, caso sejam solúveis em água, são facilmente eliminados com uso de um bom detergente numa lavagem alcalina, a quente. Assim, as propriedades tenso-ativas destes detergentes juntamente com o poder de saponificação dos álcalis são responsáveis pela eliminação dessas gorduras, gomas ou óleos de natureza amilácea.

Caso o produto de encolagem seja, total ou parcialmente, insolúvel em água (como é o caso dos produtos amiláceos) é necessário proceder a essa eliminação por um processo que elimine o amido e não degrade a celulose, devido à estrutura semelhante que apresentam [2]. Devido a esse fator recorre-se a amílases (enzimas que na maioria dos casos são de origem bacteriana). Assim ocorre uma reação bioquímica, em que o pH e a temperatura devem ser controlados para que a reação seja mais eficaz [10].

2.3.2 Fervura

Consiste em realizar a remoção de impurezas estranhas à constituição celulósica da fibra, como é o caso de ceras, pectinas, gorduras, sais minerais e cascas de modo a obter um algodão hidrófilo. Esta operação não altera a cor da malha. Pode utilizar-se este processo quando se pretende tingir cores médias a escuras pois a cor inicial do substrato não vai interferir com a tonalidade pretendida. Este processo é realizado a temperaturas próximas da ebulição da água, para garantir que as soluções alcalinas atuem [2].

2.3.3 Branqueio

Este processo realiza-se quando se pretende um artigo têxtil com um branco mais acentuado do que o que era fornecido pela fibra no seu estado natural, como também eliminar restos de cascas presentes. Este processo baseia-se em reações de oxidação e/ou redução para a obtenção de um branco mais intenso (pela ação de agentes químicos como água oxigenada, hidróxido de sódio, perborato de sódio ou hipoclorito de sódio). Assim, quanto

¹ Em química, é um termo que designa a repelência da fibra com as moléculas de água. Após o processo de encolagem, a fibra de algodão tende a ficar mais hidrofóbica do que inicialmente.

mais limpa estiver a malha de impurezas e mais branca se encontrar, maior será a pureza da cor no material tingido [2].

2.4. O tingimento

O tingimento é um processo químico que permite a modificação da cor da fibra têxtil através de substâncias coradas, vulgarmente denominadas de corantes. É conhecido e praticado desde a pré-história, mas só no século XIX é que atingiu o seu auge, deixando de ser uma arte para passar a ser uma tecnologia cada vez mais avançada [10].

Toda a ciência relacionada com o tingimento vai ao encontro da utilização de corantes aplicados por processos contínuos (*foulardagem*) e por processos descontínuos (esgotamento).

2.4.1. Processo contínuo por *foulardagem*

Neste tipo de processo, o fenómeno da substantividade² é indesejável. Pretende-se que o banho esgote no balseiro do *foulard*, uniformemente, ao longo do processo de tingimento [10].

Assim, neste caso, as etapas são as seguintes:

- Impregnação;
- Taxa de expressão (“*pick-up*”) para uniformização do banho;
- Difusão do corante no interior da fibra e a sua fixação.

Na figura 2.6 está representado o esquema do processo contínuo em escala industrial.

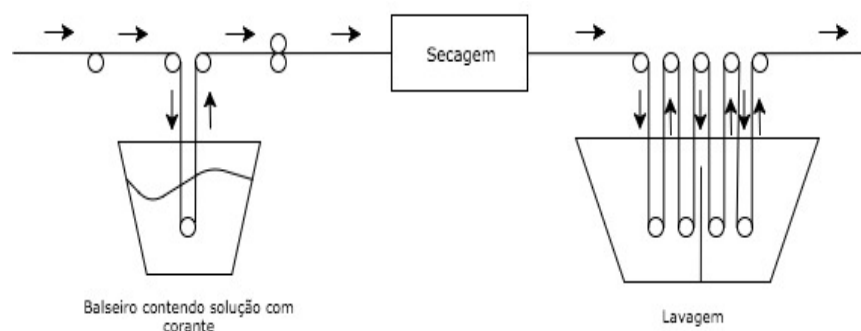


Figura 2.6: Representação esquemática do processo contínuo de tingimento [10].

² É a propriedade que define a afinidade que o corante tem com a fibra. No caso do processo de esgotamento, um corante que seja muito substantivo vai ser mais “atraído” – adsorvido – rapidamente que outros com menor substantividade.

2.4.2. Processo descontínuo ou por esgotamento

Neste processo, o movimento do corante em direção ao interior da fibra é provocado pela substantividade do corante. Este processo é compreendido pelas seguintes etapas [11]:

- Desagregação dos aglomerados de corantes no banho;
- Difusão do corante no banho;
- Adsorção superficial do corante na fibra;
- Difusão na fibra;
- Fixação do corante.

Estas etapas apenas são processadas caso se realize uma agitação mecânica constante ao longo do processo de tingimento, se a temperatura for suficiente e se o banho contiver os produtos auxiliares e álcali adequados ao sistema corante/fibra [10].

Neste tipo de processo, o tingimento não pode ser realizado de forma muito rápida (para não provocar má igualização), nem de forma muito lenta (o que provoca elevados custos, a hidrólise dos corantes e uma possível degradação da fibra) [10]. Normalmente usam-se soluções diluídas de corante com relações de banho que variam entre 1:5 e 1:20 (relação entre o peso do material e o volume de banho, em unidades de peso e volume equivalentes). Este processo envolve a aplicação de gradientes de temperatura que tem início a cerca de 25°C, aumentando lentamente até à temperatura final de tingimento dependendo do tipo de corante aplicado.

Para a realização deste estudo, utilizou-se o **processo de esgotamento**.

Em processos descontínuos - esgotamento, a maquinaria utilizada deve apresentar condições, para garantir um tingimento final bem-sucedido. Dessas condições destacam-se [11]:

- Agitação suficiente no banho e no material têxtil para que haja penetração uniforme;
- Mecanismo de aquecimento gradual do banho;
- Possuir um dispositivo de adição do corante diluído;
- Ser construído com aço inoxidável, por apresentar boa resistência ao desgaste;
- Serem fechados para reduzir perdas de calor;
- Apresentar válvulas de entrada e saída dos banhos;
- Apresentar um sistema de controlo automático dos processos de tingimento.

Seguem-se alguns exemplos de máquinas usadas nestes processos, dependendo da forma em que o material se encontre [2].

1º o material pode encontrar-se parado relativamente ao banho e aí as máquinas a utilizar são:

- **Autoclaves**

São máquinas que tingem a fibra em rama ou bobinas (fio). Neste tipo de máquinas, o banho de tingimento é submetido a um circuito realizado por ação de uma bomba centrífuga e de uma válvula de quatro entradas, invertendo o sentido do circuito do banho [12]. Na figura 2.7 encontra-se um exemplo de uma autoclave. [13]

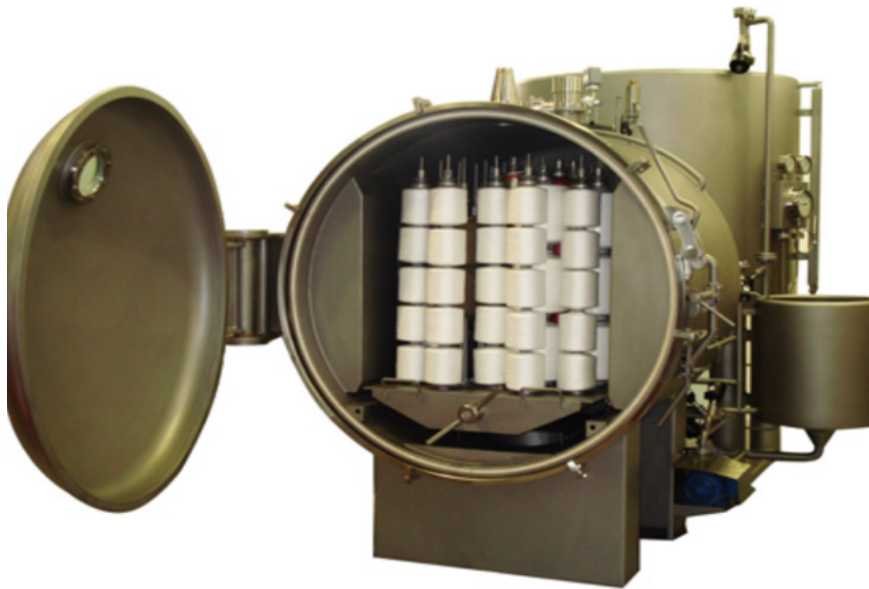


Figura 2.7: Exemplo de uma autoclave de tingimento. [13]

- **Foguetão**

Assemelha-se a uma autoclave, mas neste caso é apropriado para tecidos. Estes são tingidos ao largo enrolados num cilindro perfurado. O mecanismo de funcionamento é semelhante ao usado nas autoclaves [12]. A figura 2.8 apresenta um exemplo de um foguetão. [14]

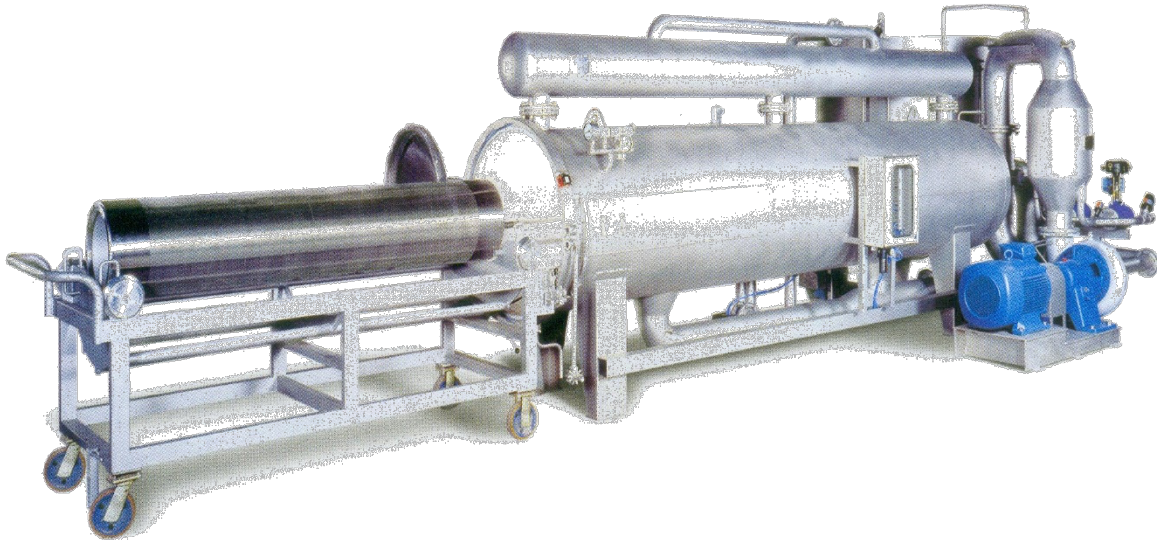


Figura 2.8: Exemplo de um foguetão [14].

2º o material pode encontrar-se em movimento:

- **Barcas de sarilho³**

São as máquinas mais tradicionais para tingir tecidos através do processo de esgotamento, mas caíram em desuso. A agitação, neste caso, é realizada pela circulação do tecido (que se encontra sob a forma de corda) provocado pelo sarilho disposto na parte superior da máquina, fora do banho. Estas máquinas normalmente são abertas, mas por vezes, podem ser fechadas, para ser possível manter a temperatura ao tingir [12]. A figura 2.9 representa o esquema de uma barca de sarilho [2].

³ Cilindro onde os fios de meada são enrolados. No presente caso, os tecidos em forma de corda são enrolados neste cilindro.

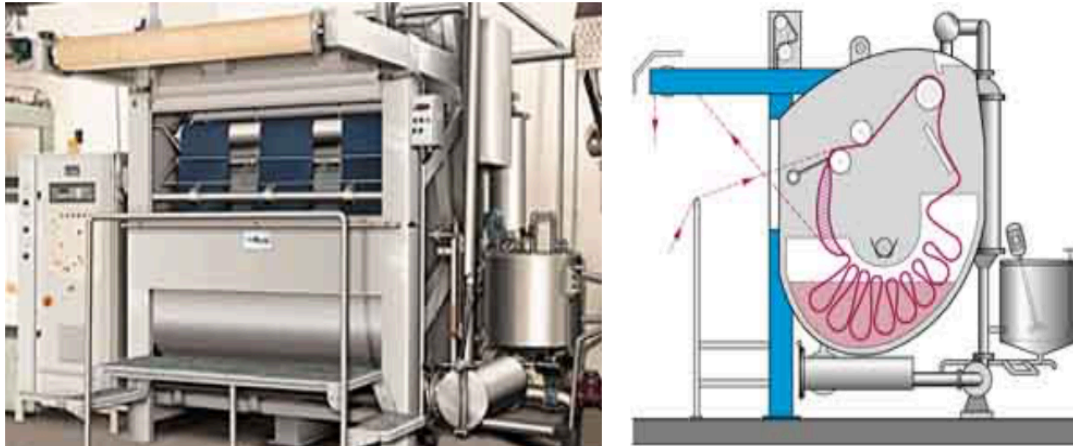


Figura 2.9: Imagem ilustrativa de uma barca de sarilho e representação em vista lateral [2].

- **Jiggers**

Trata-se de uma máquina em que o tecido é transportado de um rolo para outro passando pelo banho durante o percurso. O esgotamento do banho, neste caso, pode provocar uma maior intensidade de cor nos primeiros metros de tecido a passar no banho. Para se evitar este fenómeno, a adição de corante no banho deve ser gradual [12]. A figura 2.10 representa o exemplo de um jigger [15].

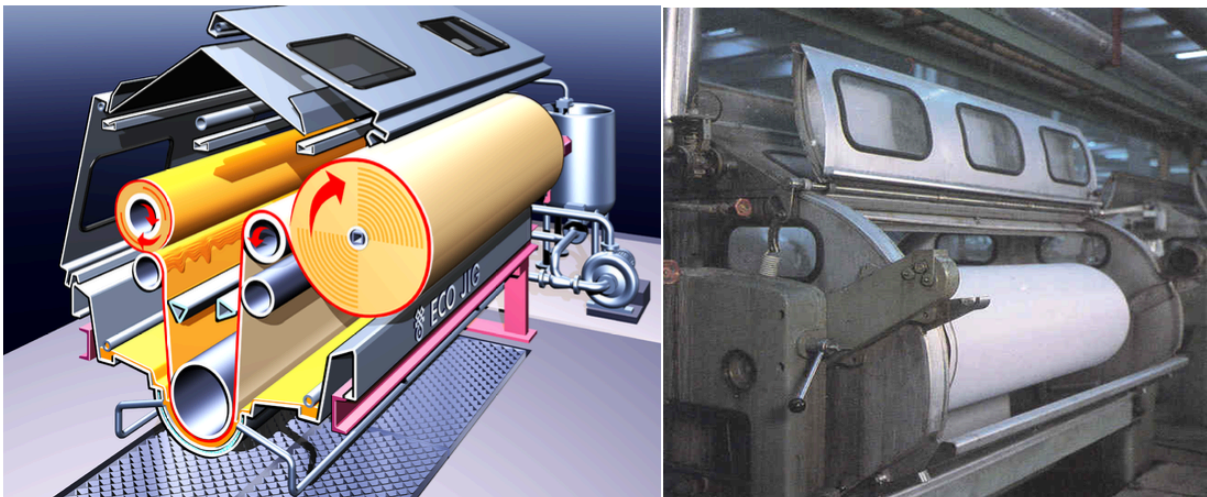


Figura 2.10: Exemplo de um jigger [15].

3º o material e o banho encontram-se ambos em movimento e neste caso é utilizado:

- **Jet**

Consiste no tingimento de tecido em corda (como acontece com a barca de sarilho), mas neste caso há simultaneamente uma circulação do tecido e do banho. Nestas máquinas, o tecido pode atingir velocidades na ordem dos 200 m/min, encontrando-se quase sempre submerso no banho [12]. Na figura 2.11 encontra-se representada o exemplo de um jet [15].



Figura 2.11: Exemplo de um jet [15].

2.5. Corantes

Os corantes são compostos químicos, de origem natural ou sintética que apresentam uma afinidade com um substrato (como é o caso da celulose) e são normalmente aplicados como soluções aquosas. São compostos orgânicos derivados de compostos cíclicos aromáticos apresentando uma elevada capacidade de se associar a moléculas maiores – cromogéneos⁴ [16,17] – levando a transições eletrónicas que originam cor.

Até ao final do século XIX, os corantes eram quase sempre obtidos de origem animal ou vegetal. Porém, com o passar dos anos e o avanço da tecnologia, houve a necessidade de se obter estes corantes de uma forma sintética. Curiosamente obteve-se o primeiro corante sintético (a mauveína ou púrpura de anilina), acidentalmente, em 1856, por William Perkin. Com esta descoberta, os corantes naturais foram substituídos ao longo dos tempos pelos

⁴ Denominação dada para uma substância que contém um grupo cromóforo. O cromóforo é a molécula responsável pela cor. Os auxocromos são grupos substituintes que têm a capacidade de ligar o cromogéneo à substância a ser corada. Assim cromogéneo=cromóforo+auxocromo.

sintéticos e nos dias de hoje, estes são os mais utilizados, com a exceção de alguns pigmentos inorgânicos. Como exemplo indica-se de seguida alguns tipos de corantes:

- ✓ Corantes ácidos;
- ✓ Corantes catiónicos;
- ✓ Corantes de cuba;
- ✓ Corantes diretos;
- ✓ Corantes dispersos;
- ✓ Corantes reativos.

2.5.1. Critérios para a escolha do corante

Os corantes apresentam propriedades que diferem na sua constituição química, no comportamento tintorial associado ao tipo de processo utilizado e na aplicação das diferentes fibras têxteis.

A escolha do melhor corante requer muito conhecimento e experiência. A seguir estão presentes alguns critérios considerados para a escolha [2]:

- ✓ A natureza **de uso** – Os corantes devem ser escolhidos de acordo com o destino do artigo final. Por exemplo, um artigo para cortinas deverá ter uma boa resistência à luz solar, assim como acontece com os artigos para o fabrico de camisaria, que deverão ter boa resistência às lavagens repetidas;
- ✓ A natureza **do processo de fabrico** – Caso o artigo contenha, por exemplo, fios coloridos e brancos, poderá ter que resistir à fervura e branqueamento. Se o artigo for de lã, poderá ter que resistir ao tratamento de tingimento em meio alcalino ou ácido;
- ✓ A natureza **do processo de tingimento** – Escolhendo o processo de esgotamento devemos dar preferência aos corantes com melhor igualização⁵, aqueles que permitam uma melhor uniformidade no tingimento da fibra;
- ✓ As **condições económicas** – Na escolha do corante a usar deve ser tomada em linha de conta não só apenas o preço, mas também o seu comportamento

⁵ É o resultado do comportamento dos corantes durante o processo de tingimento, que vai depender das características do corante, do banho de tingimento (do álcali, do eletrólito, dos produtos auxiliares), da fibra e da máquina.

tintorial, isto é, deve ser dada preferência aos corantes que permitam obter um processo mais barato e simultaneamente tingimentos com a melhor igualização.

No âmbito desta dissertação, apenas se estudaram os corantes reativos.

2.5.2. Corantes reativos

Até aos anos 50 os métodos de tingimento da celulose existentes, que conferiam muito boa solidez aos tratamentos a húmido, obrigavam à conversão das substâncias solúveis em substâncias insolúveis retidas na fibra. Estes processos de tingimentos eram complicados e morosos [2].

Assim, dois cientistas (*Rattee e Stephen*), em 1954, descobriram que um corante que contivesse um grupo triazina podia reagir com as fibras de celulose e ligar-se covalentemente, levando a que, no final do tingimento, se obtivesse uma boa solidez. Os primeiros corantes reativos foram lançados em 1956.

Os corantes reativos são de natureza aniónica e solúveis em água, reagindo com as fibras celulósicas em meio alcalino ($10 \leq \text{pH} \leq 11,5$) de modo a neutralizar o produto ácido libertado na reação com a celulose. O pH não deve ser superior a 12 pois acima deste limite o esgotamento tende a diminuir, devido ao potencial negativo adquirido pela fibra, incompatível com a natureza aniónica do corante.

A ligação covalente é estabelecida entre as moléculas de corante e a parte terminal da fibra, ou seja, ocorre a ligação entre a molécula de corante e o grupo hidroxilo (-OH) da fibra celulósica. Este tipo de corante apresenta uma estrutura do tipo R-B-X (figura 2.7) onde R representa o grupo cromóforo, B representa o grupo ligante (etilo e metilo, oxido, grupo sulfito e grupo triazina) e X representa o grupo reativo (-Cl, -Br, -SH, -OCH) [18,19].

O grupo reativo deve apresentar reatividade adequada com a celulose, e simultaneamente, baixa reatividade com água, sendo que esta pode desativá-lo por hidrólise.

Assim, ocorre também a reação entre o corante e a própria água do banho onde a fibra está introduzida, formando corante hidrolisado que é necessário eliminar posteriormente [2].

Na figura 2.7 encontra-se presente a reação entre a celulose e o corante em estudo.

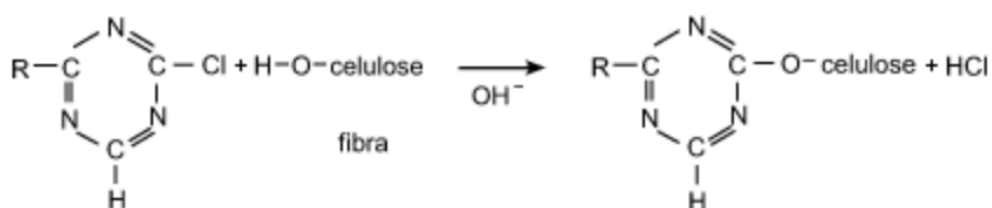


Figura 2.12: Reação entre a diclorotriazina (molécula do corante) e a fibra de celulose [20].

Como se pode verificar pela figura 2.12, o corante, ao entrar em contacto com a fibra, vai reagir com esta e formar uma molécula ácida. Por isso é necessário que a solução onde se encontra o material seja alcalina.

Os usos de corantes reativos possibilitam que os artigos têxteis produzidos hoje em dia apresentem melhores características. Estes corantes apresentam maior solidez⁶ à luz, a húmido e à lavagem, uma maior pureza de tons de cores, melhor solubilidade em água quando comparados com outro tipo de corantes e melhor estabilidade durante o seu armazenamento [8].

Porém, como foi descrito anteriormente, este tipo de corantes, ao reagir com as moléculas de água, vão originar corante hidrolisado, o que não é pretendido, uma vez que pode levar a problemas de solidez à lavagem no final do tingimento [8]. Podem também apresentar limitações de solidez ao cloro.

2.6. Etapas para o tingimento com corantes reativos

Os corantes reativos apresentam três etapas para o processo de tingimento:

1ª etapa: Montagem do corante na presença de um eletrólito

Os corantes reativos tingem a temperaturas compreendidas entre 50 e 90°C durante 60 a 90 minutos. Para que o tingimento da fibra ocorra é necessária a adição de um eletrólito. A adição do eletrólito vai controlar a velocidade de difusão do corante na fibra, transportando o corante do banho [2].

Utiliza-se cloreto de sódio (NaCl) por ser mais barato em relação ao sulfato de sódio (Na₂SO₄). Contudo, por vezes, é necessário recorrer ao sulfato de sódio quando o corante que se está a utilizar é sensível ao cloreto de sódio. Nestes casos, é necessária a utilização de um transportador que seja capaz de transportar os corantes que apresentem moléculas maiores.

2ª etapa: Fixação do corante através da ação de um álcali

A fixação do corante na fibra dá-se através da reação entre o grupo reativo -OH e a terminação celulósica da fibra, formando uma ligação covalente bastante forte.

⁶ É a resistência que um tingimento apresenta, variando ou perdendo a cor pretendida ao ser submetido á ação de um determinado agente. Destes agentes podemos citar, luz, lavagem, suor alcalino ou ácido, à cor por fricção, à lavagem a seco, entre outras.

Nesta fase o controlo do pH é importante e é feito pela adição de álcali de modo a permitir a fixação do corante na fibra [2].

Como álcali utiliza-se, por exemplo, a soda caustica e/ou carbonato de sódio. Esta escolha depende do tipo de fibra a tingir, por exemplo, tecidos delicados (como viscose ou algodão mercerizado) não se deve usar soda cáustica por ser muito forte, porque pode acelerar a fixação do corante. Estes artigos que apresentam, maior dificuldade de migração dos corantes, podendo originar problemas de igualização e aparecimento de manchados.

3ª etapa: Remoção do corante não fixado na fibra

O corante que não foi fixado fica hidrolisado na superfície das fibras e no banho. Por este motivo é necessário removê-lo, garantindo assim a melhor solidez aos tratamentos húmidos.

A eficiência desta etapa depende sobretudo do tipo de corante, da sua concentração e do rigor do tratamento a efetuar. Contudo, o principal fator é o corante utilizado. Se este for pouco substantivo, a eliminação do corante hidrolisado é favorecida. Com corantes muito substantivos é necessária uma lavagem mais intensa para obter os mesmos resultados. A temperatura, a agitação do banho, a qualidade da água de ensaboamento e a presença de detergentes não iónicos (produtos auxiliares) são os fatores a ter em conta para um bom resultado final [2].

2.7. Qualidade da água em tinturaria

2.7.1. Para a realização do tingimento

A indústria têxtil consome 15% de toda a água industrial do Mundo, principalmente na fase de tinturaria e no pré-tratamento do material têxtil.

A água é utilizada como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo bem como para a remoção do excesso destes.

A exigência dos padrões de qualidade da água a utilizar varia com o tipo de processo em causa, contudo existem limites de tolerância que definem os padrões de qualidade de água para uso no processo têxtil.

A tabela 2.2 sistematiza os parâmetros que é necessário controlar periodicamente na água, para que esta não provoque condicionamentos nos resultados finais obtidos [21].

Tabela 2.2: Características da qualidade da água utilizada na **preparação do tingimento.**

Parâmetros	Expressão de resultado	VMA
Cobre (Cu)	mg/L Cu	<0,01
Cor	mg/L, escala Pt-Co	<5
Dureza	mg/L CaCO ₃	<50
Ferro (Fe)	mg/L Fe	<0,1
Manganês (Mn)	mg/L Mn	<0,05
Nitratos	mg/L NO ₃	<50
Nitritos	mg/L NO ₂	<5
Oxidabilidade	mg/L O ₂	<20
pH	Escala de sorensen	6-7
Resíduos sólidos	mg/L	<50
Sais inorgânicos		<500
Sólidos Suspensos	mg/L SST	<1
Deve ser inodora e incolor		
Deve ser livre de ácido carbónico (H ₂ CO ₃) pois a sua presença pode levar à corrosão das máquinas a longo prazo		

A presença de cátions (como cálcio e magnésio, por exemplo) pode afetar a migração/difusão do corante para a fibra resultando em problemas de igualização. O pH deve estar entre 6 e 7, garantindo assim, por um lado, menos um fator de interferência para um mau tingimento e, por outro, evitando a corrosão tubagens e máquinas de tinturaria.

No caso de metais pesados (como cobre, ferro, por exemplo), é necessário ter em conta que podem influenciar a cor de certos corantes e ser também responsáveis pelo aparecimento de manchas nos materiais têxteis. Portanto, é recomendado garantir um controlo periódico da água.

2.7.2. Controlo de qualidade do efluente do tingimento

Com a intenção de aproveitar o efluente resultado do tingimento procedeu-se à recolha de uma amostra do tingimento e caracterizaram-se os parâmetros físico-químicos.

Como referido no subcapítulo 2.7.1, a tabela apresentada (tabela 2.2) refere as características que a água deve possuir para ser possível realizar-se um tingimento minimizando a ocorrência de efeitos indesejáveis.

No presente subcapítulo encontram-se os parâmetros mais usuais a serem determinados para que a descarga do efluente proveniente do tingimento seja efetuada: azoto total, CBO₅, cloretos, condutividade, CQO, fósforo total, pH, sólidos suspensos totais e sulfatos.

De acordo com o Decreto-Lei nº 236/98, que regulamenta o controlo de qualidade das águas de consumo, superficiais, balneares e residuais, realizaram-se análises e compararam-se os resultados obtidos com os valores limites de emissão (VLE). O procedimento determinaria que, caso os valores se encontrassem acima destes limites, a amostra analisada seria considerada não conforme e, nesse caso ter-se-ia que proceder a medidas de tratamento do efluente [21].

Na tabela 2.3. apresentam-se os métodos analíticos utilizados para determinar cada um dos parâmetros e os valores limites de emissão correspondentes [21].

Tabela 2.3: Valores limite de emissão (VLE) para os parâmetros estudados no tratamento dos efluentes industriais têxteis e métodos analíticos usados.

Parâmetros	Expressão de resultado	Método analítico	VLE
Azoto total	mg/L N	Quimiluminiscente	90
CBO ₅	mg/L O ₂ , 20°C	Respirométrico	500
Cloretos	mg/L Cl	Volumétrico. Método de Mohr	1000
Condutividade	µS/cm, 20°C	Eletrometria	3000
CQO	mg/L O ₂	Dicromato de potássio	1000
Fósforo Total	mg/L P	Espetrometria de absorção molecular	20
pH	Escala de Sorensen	Potenciométrico	5,5-9,5
SST	mg/L	Gravimétrico	1000
Sulfatos	mg/L SO ₄	Turbidimétrico	1000

Constatou-se que cada parâmetro apresenta condições ótimas de análise, ou seja, para cada um é necessário ter em conta o tipo de preservação a ser realizada, de modo a que

após a colheita seja possível analisar determinado parâmetro sem que haja degradação (devido a fatores externos como luz e temperatura) [21,22].

A tabela 2.4 representa o tipo de preservação que se realiza para cada parâmetro bem como o material de recolha da amostra e quantidade mínima a recolher [21].

Tabela 2.4: Parâmetros em estudo e possíveis materiais de recolha e reagentes para preservação da amostra.

Parâmetro	Material de recolha	Mínimo de quantidade de amostra (mL)	Tipo de preservação
CBO₅	Plástico ou vidro	1000	Refrigerar
CQO	Plástico ou vidro	100	Refrigerar ou adicionar H ₂ SO ₄ para pH<2
Cloretos	Plástico ou vidro	100	Não requerida
pH	Plástico ou vidro	50	Refrigerar
Fósforo total	Plástico ou vidro	100	Refrigerar
Sulfatos	Plástico ou vidro	100	Refrigerar
SST	Plástico ou vidro	200	Não requerida
Condutividade	Plástico ou vidro	100	Refrigerar
Azoto total	Plástico ou vidro	50	Refrigerar

3. Materiais e Métodos

Os seguintes pontos referem o tipo de material utilizado neste estudo, os produtos e métodos usados para a realização do tingimento e como se procedeu para a avaliação das cores obtidas nos ensaios realizados.

3.1. Material utilizado para a realização do tingimento

3.1.1. Fibra de algodão

Os tingimentos foram realizados utilizando como matéria-prima a fibra de 100% algodão, como referido na secção 2.2 do capítulo 2. Esta preparação passou pelo corte de provetes de 5 gramas.

3.1.2. Corantes

Visto ter sido usada uma fibra celulósica, e de acordo com a subsecção 2.5.1 do capítulo 2, o tipo de corante utilizado foi o Remazol, pertencente à classe dos corantes reativos.

3.1.3. Eletrólitos e *álcali*

Como referido na secção 2.6 do capítulo 2 utilizou-se cloreto de sódio (NaCl) ou sulfato de sódio (Na₂SO₄), como eletrólitos.

Os álcalis utilizados consistiram em soda cáustica (NaOH) e/ou carbonato de sódio (Na₂CO₃).

3.1.4. Produtos auxiliares

O **agente molhante** (*Sera Wet C-ANS*) tem como função principal melhorar a capacidade de molhagem da fibra, apresentando baixa formação de espuma, com excelente dispersão em pré-tratamentos e tingimentos.

O **agente anti-vinco** (*Sera lube M-LS*) apresenta a característica de anti-rugas com efeito de amaciamento na preparação e tingimento das fibras.

O **agente dispersante** (*Sera Fast C-RD*) atua na lavagem como um acelerador para a remoção de corantes reativos não fixados nas fibras celulósicas, após o tingimento.

As fichas técnicas referentes aos produtos auxiliares utilizados na preparação do material e no tingimento (agente molhante, agente anti-vinco e agente dispersante) encontram-se no anexo A (secção A.1 a secção A.3, respetivamente.)

3.2. Pré-tratamento do material

Branqueio

A secção 2.3 do capítulo 2 refere a importância da realização do pré-tratamento da fibra de algodão.

Na tabela 3.1 encontram-se os produtos auxiliares e as respetivas quantidades utilizadas para branquear a malha de algodão.

Tabela 3.1: Produtos auxiliares usados no branqueio do algodão.

Produtos Auxiliares	Quantidade
Agente Molhante (<i>Sera Wet C-ANS</i>) (g/L)	2
Agente Anti vinco (<i>Sera lube M-LS</i>) (g/L)	1
Água oxigenada 130 vol. (cm ³ /L)	4
Soda cáustica a 50°Bé (cm ³ /L)	1,7

A figura 3.1. apresenta o diagrama de processo para a realização do branqueio do algodão em cru. Realiza-se um banho onde se introduziu a malha em cru, a água e os respetivos produtos auxiliares e coloca-se à fervura durante 60 minutos. Posteriormente enxagua-se bem a malha com água quente e fria, neutraliza-se com ácido acético, centrifuga-se e obtém-se o material de algodão branqueado.

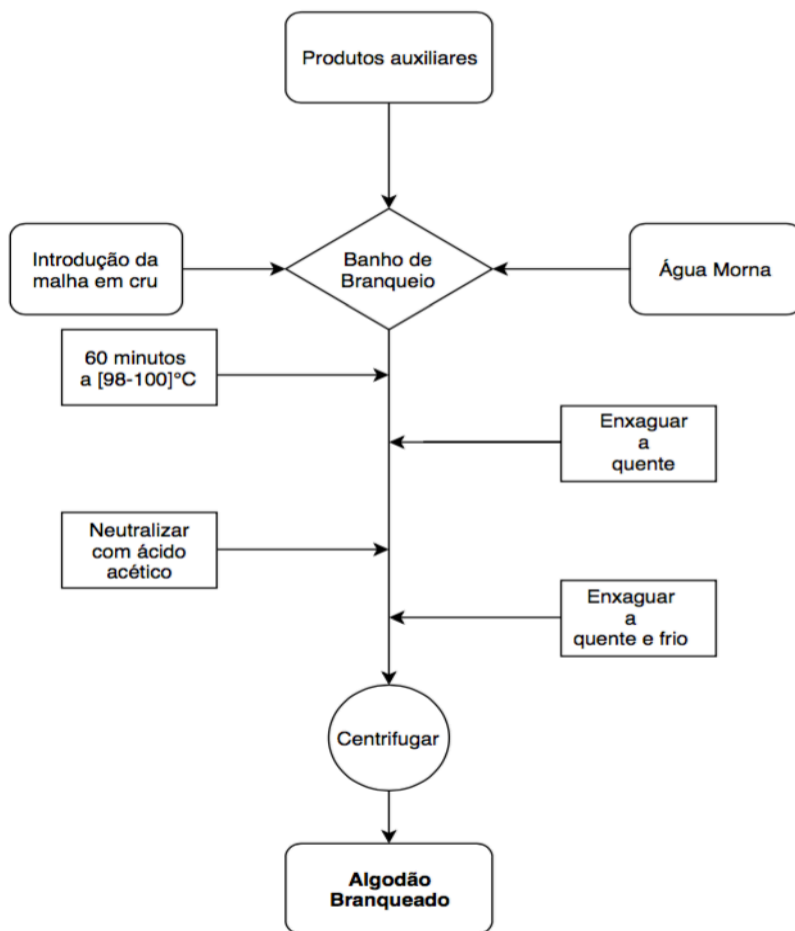


Figura 3.1: Diagrama do processo para o branqueio do algodão em cru.

3.3. Tingimento com corantes reativos

O tingimento com corantes reativos consistiu na utilização de um método denominado em tinturaria por “all-in” [2].

A figura 3.2. apresenta o diagrama de processo de tingimento para corantes reativos.

As etapas do processo de tingimento consistem na adição sucessiva de: água, corante, produtos auxiliares, eletrólito, álcali e material a tingir. Posteriormente, realizou-se o tingimento com recurso a um equipamento de infravermelho (*LaboMath*) durante cerca de uma hora. Salienta-se que a temperatura dependerá da gama de corantes utilizados. Em seguida, procede-se à lavagem do material tingido, ensaboa-se durante vinte minutos com o agente dispersante, centrifuga-se e seca-se na estufa (a cerca de 100°C).

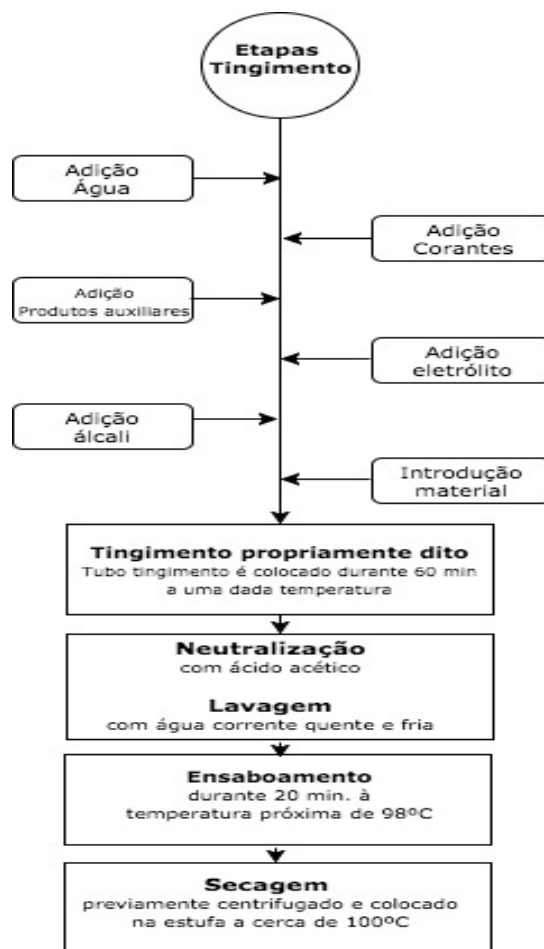


Figura 3.2: Diagrama do processo laboratorial de tingimento com corantes reativos [2].

3.4. Procedimento do tingimento

Durante o tingimento, e tal como referido na secção 1.2. do capítulo 1, estudou-se a influência: da relação de banho no tingimento de duas cores; do eletrólito e do sistema eletrólito e corante.

Para estudar a relação de banho realizaram-se tingimentos de duas cores muito distintas: uma escura (cor verde – PAN 18-5424 TCX) e uma clara (cor bege – PAN 17-1125 TCX). Para cada cor realizaram-se tingimentos com três relações de banho: 1:5; 1:10 (que será considerada o padrão) e 1:50. Esta relação é feita entre o peso de material e volume de água em unidades equivalentes.

As amostras, como referido na secção 3.1.1, apresentavam um peso de 5 gramas. Pelos dados obtidos verifica-se que o volume de banho a utilizar no tingimento está dependente do peso e que para uma relação de banho 1:10, o volume adequado é de 50 mL (anexo B).

3.4.1. Estudo da influência da relação de banho

3.4.1.1. Relação de banho padrão (1:10)

Os tingimentos foram realizados tendo por base o padrão determinado ao longo do trabalho realizado. Partindo da relação de banho 1:10 obtiveram-se as receitas para as diferentes relações de banho estudadas.

O cálculo das quantidades realizou-se de acordo com as tabelas auxiliares apresentadas no anexo C (secção C.1. e C.2.)

Cor Verde – Padrão / Cor Bege - Padrão

As tabelas 3.2. e 3.3 representam, esquematicamente, as folhas de trabalhos utilizadas para a realização do tingimento com uma relação de banho 1:10.

Tabela 3.2: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor verde na relação de banho 1:10

Folha de trabalho / Ensaio		
Processo: Esgotamento		Tempo – Temperatura: 60' – 80°C
Material: 100% CO		Relação de banho: 1:10
Designação: <i>Remazol</i>	Concentração	1
Amarelo brilhante 3GL Gran	%	0,67
Azul turquesa G 133%		1,4
Azul brilhante Gran. 133%		1,6
Agente molhante	g/L	1
Agente anti vinco		1
Agente dispersante		1
Sulfato de sódio	g/L	80
Carbonato de sódio		12

Tabela 3.3: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor bege na relação de banho 1:10

Folha de trabalho / Ensaio		
Processo: Esgotamento		Tempo – Temperatura: 60' – 60°C
Material: 100% CO		Relação de banho: 1:10
Designação: <i>Remazol / Levafix</i>	Concentração	1
Amarelo RR Gran.	%	0,92
Vermelho RR Gran		0,082
Azul CA Gran.		0,13
Agente molhante	g/L	1
Agente anti vinco		1
Agente dispersante		1
Cloreto de sódio	g/L	40
Carbonato de sódio		5
Soda caustica a 50°Bé	cm ³ /L	0,9

3.4.1.2. Relação de banho 1:5

O cálculo da quantidade de eletrólito e álcali para o tingimento das cores nesta proporção realizou-se tendo por base as tabelas auxiliares presentes no anexo D.

Cor Verde / Cor bege

As folhas de trabalho para a realização do tingimento na cor verde e bege numa relação de banho 1:5, encontram-se representados nas tabelas 3.4 e 3.5, respetivamente.

Relativamente à cor verde, realizou-se um único ensaio, dado que a cor obtida estava de acordo com o padrão (padrão de relação de banho 1:10) e não foi necessárias correções.

Tabela 3.4: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor verde na relação de banho 1:5

Folha de trabalho / Ensaio		
Processo: Esgotamento		Tempo – Temperatura: 60' – 80°C
Material: 100% CO		Relação de banho: 1:5
Designação: <i>Remazol</i>	Concentração	1
Amarelo brilhante 3GL Gran	%	0,67
Azul turquesa G 133%		1,4
Azul brilhante Gran. 133%		1,6
Agente molhante	g/L	1
Agente anti vinco		1
Agente dispersante		1
Sulfato de sódio	g/L	55
Carbonato de sódio		14,4

Tabela 3.5: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor bege na relação de banho 1:5

Folha de trabalho / Ensaio			
Processo: Esgotamento		Tempo – Temperatura: 60' – 60°C	
Material: 100% CO		Relação de banho: 1:5	
Designação: <i>Remazol</i>	Concentração	1	2
Amarelo RR Gran.	%	0,92	0,083
Vermelho RR Gran.		0,082	0,082
Azul CA Gran.		0,13	0,12
Agente molhante	g/L	1	
Agente anti vinco		1	
Agente dispersante		1	
Cloreto de sódio	g/L	30	
Carbonato de sódio		6	
Soda caustica a 50°Bé	cm ³ /L	1,1	

No caso da cor bege, foram necessários dois ensaios de modo a obter a coloração padrão pretendida.

Na preparação do segundo ensaio corrigiu-se apenas a quantidade do corante *Amarelo RR Gran.* e do *Azul CA Gran.* reduzindo a massa utilizada.

Relação de banho 1:50

No anexo E.5 (secção E.1. e secção E.2.) encontram-se as tabelas auxiliares utilizadas para calcular a quantidade de eletrólito e álcali necessário para o tingimento das cores na relação de banho 1:50.

Cor Verde / Cor bege

As realizações dos tingimentos nesta proporção realizaram-se de acordo com o representado nas tabelas 3.6 e 3.7.

Tabela 3.6: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor verde na relação de banho 1:50

Folha de trabalho / Ensaios									
Processo: Esgotamento					Tempo – Temperatura: 60' – 80°C				
Material: 100% CO					Relação de banho: 1:50				
Designação: <i>Remazol</i>	Conc.	1	2	3	4	5	6	7	8
Amarelo brilhante 3GL Gran	%	0,67	0,80	0,88	0,78	0,82	0,70	0,76	0,76
Azul turquesa G 133%		1,4	1,7	2	1,9	1,8	1,5	1,8	1,8
Azul brilhante Gran. 133%		1,6	1,9	2,1	2	2	1,7	2	1,8
Agente molhante	g/L	1							
Agente anti vinco		1							
Agente dispersante		1							
Sulfato de sódio	g/L	100							
Carbonato de sódio		9,3							

Para a cor verde foi necessário realizar múltiplos ensaios uma vez que a cor obtida não se encontrava de acordo com a padronizada. Assim, realizaram-se oito ensaios de correção de cor até se obter a cor pretendida.

Como se pode verificar em cima (tabela 3.6), a correção da cor foi obtida através da variação da quantidade de corante e, conseqüentemente, da quantidade de água a adicionar no tingimento.

Como se verifica na tabela 3.7, realizaram-se apenas dois tingimentos para se conseguir obter uma cor idêntica à padronizada, no caso do bege.

Para obtenção dos resultados pretendidos foi necessário reduzir-se a quantidade do corante *Red RR Gran*.

Tabela 3.7: Esquema da folha de trabalho para o tingimento da cor bege na relação de banho 1:50

Folha de trabalho / Ensaios			
Processo: Esgotamento		Tempo – Temperatura: 60' – 60°C	
Material: 100% CO		Relação de banho: 1:50	
Designação: <i>Remazol</i>	Concentração	1	2
Amarelo RRGran.	%	0,92	0,92
Vermelho RR Gran.		0,082	0,078
Azul CA Gran.		0,13	0,13
Agente molhante	g/L	1	
Agente anti vinco		1	
Agente dispersante		1	
Cloreto de sódio	g/L	100	
Carbonato de sódio		3,1	
Soda caustica a 50°Bé	cm ³ /L	0,6	

3.4.2. Estudo do efeito do eletrólito

Após o estudo da influência da relação de banho no processo de tingimentos, estudou-se o efeito do eletrólito no mesmo processo. Selecionou-se uma cor intensa/escuro (cor verde usada anteriormente) e fez-se variar a quantidade de eletrólito. A opção realizada relaciona-se com a facilidade de perceber as diferenças que poderia ocorrer ao nível dos resultados obtidos.

Para este estudo utilizou-se a relação de banho 1:10. Assim sendo, a folha de trabalho utilizada era idêntica à da tabela 3.2, fazendo-se apenas variar a quantidade de eletrólito em cada novo ensaio realizado.

A tabela 3.8 apresenta a variação de eletrólito efetuada na realização dos tingimentos.

Tabela 3.8: Variação do eletrólito nos vários ensaios de tingimento com a relação de banho 1:10

Ensaio	Variação de Eletrólito (%)	Eletrólito final (g/L)
E-P	0	80
E-1	-5	76
E-2	-10	72
E-3	-15	68
E-4	-20	64
E-5	+5	84
E-6	+10	88
E-7	+15	92
E-8	+20	96

Utilizou-se o ensaio E-P como padrão, pelo facto de corresponder à tipologia ao ensaio realizada nas condições habituais para o tingimento, neste tipo de relação.

3.4.3. Estudo do efeito do eletrólito e corante

O estudo da influência da quantidade de eletrólito e da quantidade de corante no tingimento foi realizado com o auxílio do *software Optidye CREXH*. Este, a partir de variações realizadas na quantidade de eletrólito, recalcula a quantidade mínima de corantes a utilizar.

Estas variações foram realizadas numa relação de banho 1:10 e encontram-se presentes no anexo F (secção F.1. a F.7 respetivamente).

Os corantes apresentam uma relevância elevada no custo do processo de tingimento. Um dos objetivos deste estudo é, portanto, procurar otimizar procedimentos no sentido de redução de custos relacionados com a utilização de corantes (ver anexo H).

A tabela 3.9 apresenta a quantidade de corante a usar dependendo da variação de eletrólito a utilizar. A cor obtida, também verde, foi formulada com outra gama de corantes.

Tabela 3.9: Quantidade de eletrólito e de corante que se fez variar para o tingimento da cor verde na relação de banho 1:10

Ensaio	Eletrólito final		Corantes (%)		
	Variação (%)	Quantidade (g/L)	Yellow RR Gran.	Red RR Gran	Blue RGB
EC-P	0	55	1,6	0,1	0,8
EC-1	15	64	1,57	0,097	0,78
EC-2	20	66	1,56	0,096	0,78
EC-3	30	71	1,55	0,095	0,77
EC-4	-15	47	1,64	0,10	0,82
EC-5	-20	44	1,65	0,11	0,83
EC-6	-30	38	1,69	0,11	0,85

Na tabela 3.10 está presente, esquematicamente, a folha de trabalho para a realização do presente estudo. Para o cálculo da quantidade de álcali, utilizaram-se as tabelas presentes no anexo A.3

Tabela 3.10: Esquema da folha de trabalho para o estudo da influência do eletrólito e corante no tingimento

Folha de trabalho / Ensaios								
Estudo: Influência do eletrólito e corante no tingimento					Tempo – Temperatura: 60' – 60°C			
Material: 100% CO					Relação de banho: 1:10			
Designação: Remazol	Conc.	EC-P	EC-1	EC-2	EC-3	EC-4	EC-5	EC-6
Yellow RR Gran.	%	1,60	1,57	1,56	1,55	1,64	1,65	1,69
Red RR Gran.		0,10	0,097	0,096	0,095	0,10	0,11	0,11
Blue RGB		0,80	0,78	0,78	0,77	0,82	0,83	0,85
Agente molhante	g/L	1						
Agente anti vinco		1						
Agente dispersante		1						
Cloreto sódio	g/L	55	64	66	71	47	44	88
Carbonato sódio		5						
Soda caustica a 50°Bé	cm ³ /L	1,3						

Foram realizados oito banhos de tingimento, onde se fez variar a quantidade de eletrólito e de corante. Este estudo foi realizado com o objetivo de minimizar a quantidade de corantes gastos e numa tentativa de diminuir o seu custo no tingimento.

3.5. Método para avaliação das cores tingidas

Após a realização dos tingimentos, procede-se à avaliação de cores através do teste de leitura da cor por espectrofotometria, garantindo desta forma que a cor tingida está de acordo com o denominado “color index”. Este é um catálogo onde se encontram as cores base e que são usadas como padrão de comparação [23].

O espectrofotómetro de UV-VIS (*DataColor 400™ Spectrum*) mede a quantidade de radiação, isto é, da luz que é absorvida por uma determinada cor sensível ao olho humano e compara essa intensidade de cor com a cor padrão a diferentes tipos de comprimentos de onda, que para a radiação visível varia entre os 400 nm e os 700nm [23].

Os tipos de lâmpadas utilizadas para realizar os testes são: uma lâmpada que simula a luz natural; uma lâmpada de filamento de tungsténio e uma lâmpada fluorescente.

A avaliação é feita segundo um sistema de coordenadas retangulares (*CIELAB*) em que cada eixo é designado por: L* (claridade, onde a base é o preto e o topo o branco); a* (eixo vermelho/verde) e b* (eixo amarelo/azul) com o intuito de definir espaços colorimétricos equidistantes [23].

Assim sendo, como parâmetro de avaliação das cores usou-se a diferença total de cor (DE), que varia entre 0 e 1. Para obter sucesso, os três tipos de lâmpadas necessitam de ter valores próximos entre si e dentro do critério. Caso os valores estejam acima deste intervalo a cor é rejeitada e ter-se-á que proceder à sua correção. Quanto mais próximo os valores de DE entre os diferentes tipos de lâmpadas, mais próxima do padrão é a cor.

Outro parâmetro a ter em consideração na avaliação é a intensidade da cor, medida em percentagem. Uma cor que esteja próxima da cor padrão apresentará uma intensidade próxima dos 100%.

3.6. Caracterização do efluente proveniente do tingimento

Na caracterização do efluente, como mencionado no capítulo 2, estudaram-se os parâmetros de: azoto total, CBO₅, cloretos, condutividade, CQO, fósforo total, pH, sólidos suspensos totais e sulfatos.

No anexo I (secção I.1. a I.9) apresentam-se os procedimentos que possibilitaram as análises dos parâmetros para a caracterização do efluente proveniente dos tingimentos realizados.

Realizaram-se estas análises nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

4. Resultados e discussão

4.1. Pré-tratamento do material

O método utilizado encontra-se presente no capítulo 3 (subcapítulo 3.2.1).

Branqueio

A tabela 4.1 apresenta uma amostra do material utilizado antes e após o branqueio. Como referido anteriormente, nos estudos realizados utilizou-se malha 100% CO branqueada.

Tabela 4.1: Resultado obtido para o pré-tratamento do material. Amostra inicial em cru e amostra branqueada.

Amostra em cru	Amostra Branqueada
	

Constata-se que os tingimentos que se realizam numa base de cor branqueada não produzem alterações na cor final do tingimento. Desta forma conclui-se que:

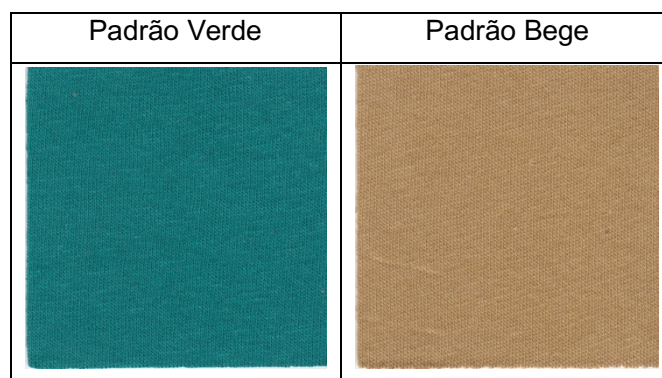
- A utilização de material branqueado garante melhor aspeto final da cor (mais brilho) e do tingimento;
- A utilização de material cru, desde que não implique problemas para a igualização do tingimento (impurezas, falta de molhagem, “pulga”), pode ser usada para tingir cores médias a intensas (castanhos, marinhos, pretos).

4.2. Estudo da influência da relação de banho

4.2.1. Relação de banho padrão (1:10)

A tabela 4.2 apresenta o resultado obtido dos padrões que foram utilizados como comparação com as restantes relações de banho (1:5 e 1:50) para as duas cores em estudo.

Tabela 4.2: Resultado obtido das cores padrão. Termo de comparação relativamente às restantes relações de banho



Os padrões tingidos foram lidos no espectrofotómetro (referido no subcapítulo 3.5) e introduzidos no *software* para posteriormente ser possível a comparação com os restantes tingimentos realizados.

4.2.2. Relação de banho 1:5

Cor Verde

A tabela 4.3 representa o resultado obtido no tingimento para a relação de banho 1:5. Na tabela 4.4 apresenta-se o resultado obtido ao espectrofotómetro do ensaio 1.

Tabela 4.3: Resultado obtido no tingimento da cor verde para a relação de banho 1:5.

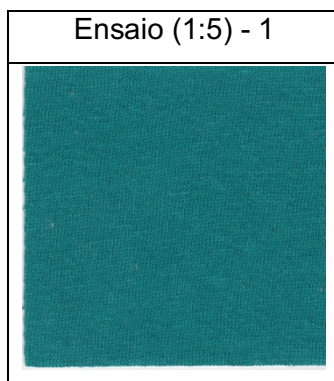


Tabela 4.4: Resultado obtido analiticamente comparativamente ao padrão. **Ensaio 1** escolhido.

Tipos de luz	Diferença total de Cor (DE)	Intensidade da cor (%)	Observação
Luz Natural	0,42	102,64	Escuro - Saturado + Amarelo
Lâmpada filamento tungsténio	0,43		
Lâmpada fluorescente	0,44		

Pela análise da tabela 4.4. é possível concluir que o tingimento realizado (ensaio 1) encontrava-se em conformidade com a cor verde padrão (tabela 4.2). A diferença de cor obtida (DE) na leitura do ensaio 1 mostra que para os três diferentes tipos de simulação de luz a cor encontra-se dentro critério de aceitação [0-1] e próximos entre si.

A cor obtida encontra-se um pouco escura em relação ao padrão, o que mostra a intensidade obtida, pois é superior a 100%.

Porém, a cor tingida encontra-se em conformidade com o padrão, não tendo sido necessário a realização de ensaios de correção.

Cor Bege

A tabela 4.5. apresenta o resultado obtido no tingimento para uma relação de banho 1:5. Na tabela 4.6 apresenta-se o resultado obtido pelo espectrofotómetro do ensaio 1.

Tabela 4.5: Resultado obtido no tingimento da cor bege para a relação de banho 1:5.

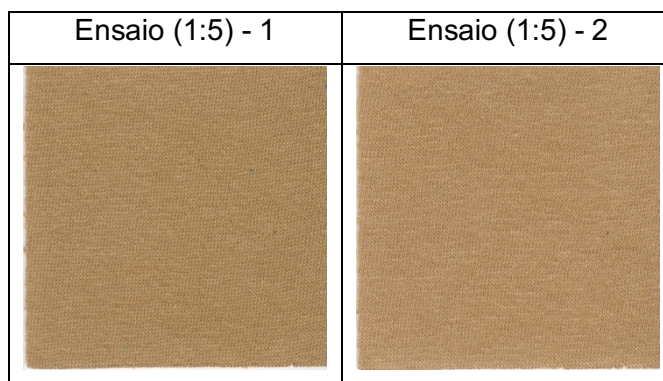


Tabela 4.6: Resultado obtido analiticamente comparativamente ao padrão. **Ensaio 1** escolhido.

Tipo de luz	Diferença total de Cor (DE)	Intensidade da cor, %	Observação
Luz Natural	0,61	102,67	escuro +saturado +amarelo
Lâmpada filamento tungsténio	0,64		
Lâmpada fluorescente	0,81		

Como se verifica pela tabela 4.6, o ensaio escolhido como sendo equivalente à cor padrão foi o ensaio 1.

Após se ter realizado a avaliação a olho nu, achou-se que se poderia tentar melhor o resultado anteriormente obtido e assim procedeu-se à realização do ensaio 2, numa tentativa de correção da cor. Porém, após se ter comparado os dois ensaios com o padrão pela avaliação no espectrofotómetro, concluiu-se que o ensaio 1 se encontrava mais próximo da cor

padrão. A diferença total de cor (DE) encontra-se dentro do critério de aceitação e a intensidade encontra-se ligeiramente acima de 100%, sendo que o ensaio está mais escuro, mas que não afeta a validação do mesmo.

4.2.3. Relação de banho 1:50

Cor Verde

A tabela 4.7. apresenta os resultados obtidos no tingimento para uma relação de banho 1:50. A tabela 4.8 mostra a leitura do ensaio escolhido como mais próximo em relação ao padrão.

Tabela 4.7: Resultado obtido no tingimento da cor verde para a relação de banho 1:50.

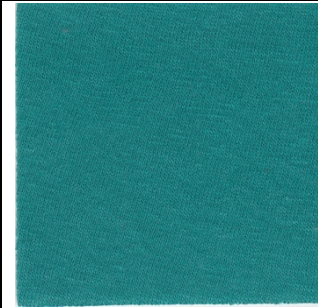
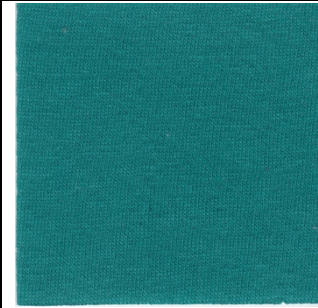
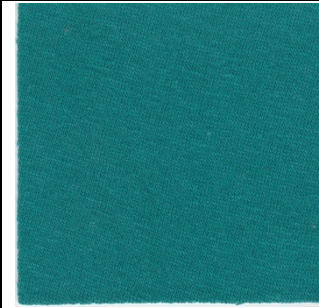
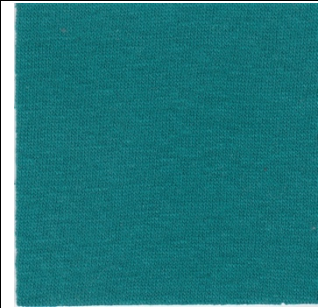
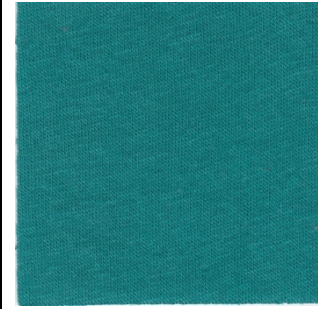
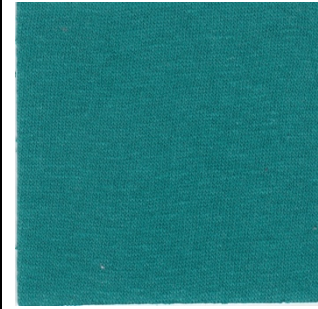
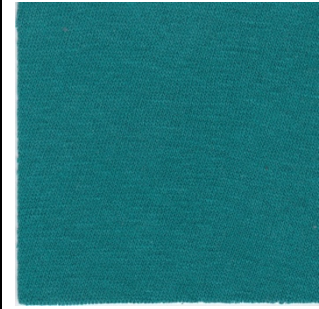
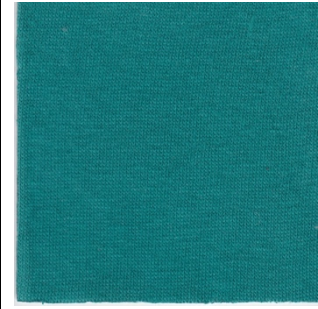
Ensaio (1:50) - 1	Ensaio (1:50) - 2	Ensaio (1:50) - 3	Ensaio (1:50) - 4
			
Ensaio (1:50) - 5	Ensaio (1:50) - 6	Ensaio (1:50) - 7	Ensaio (1:50) - 8
			

Tabela 4.8: Resultado obtido analiticamente comparativamente ao padrão. **Ensaio 8** escolhido.

Tipo de luz	Diferença total de Cor (DE)	Intensidade da cor (%)	Observação
Luz Natural	0,56	100,65	+ verde + amarelo
Lâmpada filamento tungsténio	0,69		
Lâmpada fluorescente	0,60		

Os resultados obtidos anteriormente mostram a dificuldade que se teve em obter-se uma cor que estivesse em conformidade com a padrão. Porém, de entre vários ensaios de correção realizados, o ensaio 8 encontrou-se dentro dos critérios de aceitação inicialmente verificados.

Cor Bege

A tabela 4.9 representa os tingimentos realizados para uma relação de banho 1:50. Na tabela 4.10 é feita referência à leitura do ensaio 1 escolhido, equivalente ao padrão.

Tabela 4.9: Resultado obtido no tingimento da cor bege para a relação de banho 1:50.

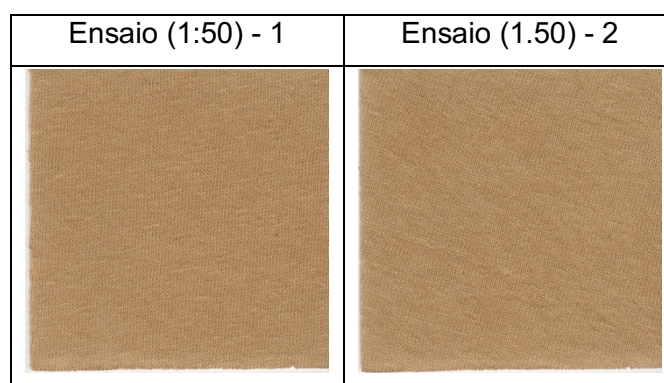


Tabela 4.10: Resultado obtido analiticamente comparativamente ao padrão. **Ensaio 1** escolhido.

Tipo de luz	Diferença total de Cor (DE)	Intensidade da cor (%)	Observação
Luz Natural	0,59	98,14	Claro + vermelho + azul
Lâmpada filamento tungsténio	0,48		
Lâmpada fluorescente	0,61		

Numa tentativa de se melhorar a cor, pela avaliação a olho nu pretendeu-se realizar outro ensaio (ensaio 2). Porém, após a avaliação ao espectrofotómetro, concluiu-se que o ensaio 1 comparativamente com o ensaio 2 estaria mais próxima da cor padrão.

O ensaio 1 escolhido apresenta uma diferença total de cor (DE) dentro do critério de aceitação. Porém apresenta uma intensidade inferior a 100%, mas que não vai interferir com o padrão, pois a cor obtida não está muito afastada deste.

4.3. Estudo do efeito do eletrólito

Na tabela 4.11. apresenta-se os tingimentos realizados tendo como variável apenas a quantidade de eletrólito. A tabela 4.12 mostra, para os diferentes ensaios, as intensidades na cor obtida.

Tabela 4.11: Resultados obtidos no estudo do efeito do eletrólito.

E-P (0%)	E-1 (-5%)	E-2 (-10%)	E-3 (-15%)
E-4 (-20%)	E-5 (+5%)	E-6 (+10%)	E-7 (+15%)
E-8 (+20%)			

Tabela 4.12: Resultados obtidos analiticamente sobre a influência do eletrólito, comparativamente com o padrão (E-P).

Ensaio	Varição de eletrólito (%)	Intensidade (%)
E-1	-5	101,2
E-2	-10	100,1
E-3	-15	95,5
E-4	-20	100,8
E-5	+5	101,8
E-6	+10	109,5
E-7	+15	108,1
E-8	+20	104,5

Como referido no capítulo 3 (subcapítulo 3.4.2) estudou-se a influência do eletrólito num tingimento e verificou-se o que aconteceria no final do tingimento. A nível visual (tabela 4.11) não se encontram diferenças significativas resultantes da variação da quantidade de eletrólito, dentro da gama de concentração testada.

Tal acontecimento pode ter-se devido à escala de trabalho utilizada (laboratorial), não se verificando diferenças significativas da variação do rendimento da cor em comparação com o padrão E-P (0% de variação).

Como se pode observar pelas tabelas 4.11 e 4.12 conseguiu-se obter resultados muito próximos variando a quantidade de eletrólito entre -20% e +20% do valor estabelecido sem alterar a quantidade de corantes. Contudo, este comportamento não seria o esperado uma vez que a quantidade de eletrólito a utilizar depende da quantidade de corante.

Para poder perceber melhor este efeito seria necessário fazer um estudo mais aprofundado, e eventualmente a uma escala um pouco maior

, mas teoricamente tal não é possível uma vez que a quantidade de eletrólito a usar depende da quantidade (em %) de corantes utilizados.

4.4. Estudo do efeito da quantidade de eletrólito e de corante

A tabela 4.13 apresenta os resultados obtidos na variação da quantidade de eletrólito e conseqüentemente de corante de acordo com a secção 3. A tabela 4.14 mostra os valores obtidos da intensidade de cor para os diferentes ensaios. As quantidades de corantes para cada ensaio podem ser consultadas no anexo H (tabelas H.1 a H.7).

Tabela 4.13: Resultados obtidos no estudo do efeito do eletrólito e do corante








EC-P	EC-1 (+15%)	EC-2 (+20%)	EC-3 (+30%)
			
EC-4 (-15%)	EC-5 (-20%)	EC-6 (-30%)	
			

Tabela 4.14: Resultados obtidos analiticamente sobre a influência do eletrólito e corante, comparativamente com o padrão (EC-P).

Ensaio	Variação da quantidade de	
	Eletrólito (%)	Intensidade (%)
EC-1	+15	101,4
EC-2	+20	108,8
EC-3	+30	113,9
EC-4	-15	102,0
EC-5	-20	101,2
EC-6	-30	101,7

Ao contrário do que aconteceu no estudo anterior, neste fez-se variar também a quantidade (em %) de corante. Como se verifica visualmente (tabela 4.13), os ensaios (com exceção do ensaio EC-3 e EC-4 que apresentam uma ligeira falta de igualização) encontram-se com a cor próxima do padrão. Como não existe uma razão técnica para a falta de igualização, deveria ter-se repetido estes ensaios, para confirmar resultados. Os resultados obtidos mostram que para a gama de variação estudada, o aumento de 30% da quantidade

de eletrólito permite uma diminuição de 11,65% da quantidade de corante usada, permitindo mesmo assim um resultado aceitável em termos de intensidade de cor e aspecto visual.

Estes resultados vão ser usados na subsecção 4.6.3 para a análise de custos.

Como referido no capítulo 3 (subcapítulo 3.4.3) este estudo realizou-se na tentativa de diminuir a quantidade total de corantes.

4.5. Caracterização do efluente proveniente

Na tabela 4.15 apresenta-se os resultados obtidos no estudo da caracterização do efluente mencionado no capítulo 3 (subcapítulo 3.6).

Tabela 4.15: Resultados obtidos na caracterização do efluente proveniente dos tingimentos

Parâmetro	Valor obtido (laboratorial)	VLE	Unidades
Sulfatos	0,0081	1000	mg/L SO_4^{2-}
Fósforo Total	1,32	20	mg/L P
CBO ₅	230	500	mg/L O ₂
CQO	687	1000	mg/L O ₂
pH	5,39	5,5-9,5	escala sorensen
Condutividade	1952	3000	$\mu\text{S/cm}$
SST	0,005	1000	mg/L SST
Azoto Total	5,98	90	mg/L N ₂
Cloretos	222,03	1000	mg/L Cl

Todos os parâmetros analisados, com exceção do pH, encontram-se dentro dos critérios de aceitação estipulados pelo DL 236/98, sendo considerados conformes. Deste modo, não existe qualquer impedimento ou impacto negativo decorrente da descarga das águas dos tingimentos realizados na rede do município.

O pH foi o único valor que se afastou do valor mínimo aceite para águas residuais. Isto pode ter-se devido ao facto de a amostra colhida conter os produtos destinados a um tipo de corantes (reativos), se encontrasse mais ácida. Numa situação análoga real seria facilmente possível a correção deste parâmetro.

4.6. Análise de custos

4.6.1. Custo da análise dos efluentes

Na tabela 4.16 apresenta-se o possível custo da análise de cada parâmetro realizada para a caracterização do efluente bem como o custo total da análise. Estes custos (em euros) não são reais tendo sido baseados numa empresa especializada na análise e caracterização de efluentes [24].

Tabela 4.16: Custo na caracterização dos efluentes provenientes do tingimento

Parâmetro	Preço (€) (s/IVA)	Preço (€) (c/IVA)
Azoto Total	30,00	36,9
CBO5	30,00	36,9
CQO	30,00	36,9
Cloretos	8,00	9,84
Condutividade	4,00	4,92
pH	4,00	4,92
Fósforo total	25,00	30,75
SST	17,00	20,91
Sulfato	8,00	9,84
Custo total (€)	156,00	191,88

A análise realizada permite ter a perceção do custo na caracterização do efluente têxtil utilizado.

Como se verifica pela tabela anterior, o custo da caracterização é cerca de 192€.

Os custos de análise para a caracterização dos efluentes, não são muito dispendiosos uma vez que não chegam aos 200€. Caso se pretenda controlar os efluentes trimestralmente (sendo um controlo muito rigoroso) o custo anual ronda os 768€ anuais.

4.6.2. Custo total de um tingimento para diferentes relações de banho

Realizou-se uma análise de custo onde se mostra o custo do tingimento para as duas cores consideradas no estudo da relação de banho.

As tabelas 4.17 e 4.18 representam o custo para o tingimento de duas cores (verde e bege, respetivamente) nas diferentes relações de banho estudadas.

A energia consumida pelos equipamentos utilizados e o preço da tarifa encontram-se no anexo G (secção G.1.) [25,26].

A quantidade de água gasta no processo para a realização desta análise encontra-se no anexo G(secção G.2).

Cor Verde

Tabela 4.17: Custo total no tingimento de uma cor verde para diferentes relações de banho

	Relação 1:5	Relação 1:10	Relação 1:50
Custo corantes (€)	0,001341	0,001341	0,001578
Custo auxiliares (€)	0,0001750	0,000350	0,001750
Custo eletrólito (€)	0,00552	0,016	0,1
Custo álcali (€)	0,00072	0,0012	0,00465
Custo água (€)	0,00208	0,00212	0,0024
Custo eletricidade (€)	0,7022	0,7022	0,7022
Custo total (€)	0,7120	0,7232	0,8126

Na tabela 4.17 verifica-se que como era de esperar, o tingimento mais caro (para o tingimento da cor verde) é o da relação de banho 1:50, sendo o seu custo 0,8126€ por cada ensaio realizado.

Cor Bege

Tabela 4.18: Custo total no tingimento de uma cor bege para diferentes relações de banho

	Relação 1:5	Relação 1:10	Relação 1:50
Custo corantes (€)	0,000398	0,000435	0,000433
Custo auxiliares (€)	0,000175	0,000350	0,001750
Custo eletrólito (€)	0,00075	0,002	0,025
Custo álcali (€)	0,000304	0,000775	0,00178
Custo água (€)	0,00211	0,00214	0,00245
Custo eletricidade (€)	0,7022	0,7022	0,7022
Custo total (€)	0,7059	0,7079	0,7336

Relativamente à cor bege (tabela 4.18) o mesmo acontece como para a cor verde. Porém, comparando com a mesma relação de banho (1:50), o custo de realização do tingimento da cor bege fica cerca de 11% mais barato.

Assim, é possível concluir dois aspetos:

- Que fica mais “barato” o tingimento de cores claras em relação às escuras, pois gasta-se menos quantidades de produtos no tingimento de cores claras;
- Para as duas cores estudadas (à escala laboratorial), o custo do tingimento nas relações de banho 1:5 e 1:10 praticamente são iguais. Porém, esta observação pode não se verificar com outro tipo de corantes e outros produtos.

4.6.3. Custo do tingimento variando a quantidade de eletrólito e corante

A tabela 4.19 mostra os custos obtidos no tingimento relativo ao efeito da quantidade de eletrólito e corante. Como mencionado no presente capítulo, realizou-se este estudo na tentativa de conseguir-se minimizar o custo de corantes (ver anexo H). A figura 4.1 mostra o gráfico relativo à variação do custo do corante e do eletrólito face ao custo final de tingimento

Tabela 4.19: Custo de um tingimento tendo em consideração a variação de eletrólito e o corante

	EC-P (padrão)	EC-1	EC-2	EC-3	EC-4	EC-5	EC-6
%Variação eletrólito	0%	15%	20%	30%	-15%	-20%	-30%
Custo corantes (€)	0,000875	0,000856	0,000853	0,000845	0,000896	0,000907	0,000928
Custo auxiliares (€)	0,00035						
Custo eletrólito (€)	0,00275	0,0032	0,0033	0,00355	0,00235	0,0022	0,0019
Custo Álcalis (€)	0,0008978						
Custo água (€)	0,0021184						
Custo eletricidade (€)	0,70219						
Custo total (€)	0,7092	0,7096	0,7097	0,710	0,7088	0,7087	0,7084

Pela tabela 4.19, verifica-se que à medida que a quantidade de eletrólito aumenta, diminui a quantidade necessária de corante, e vice-versa.

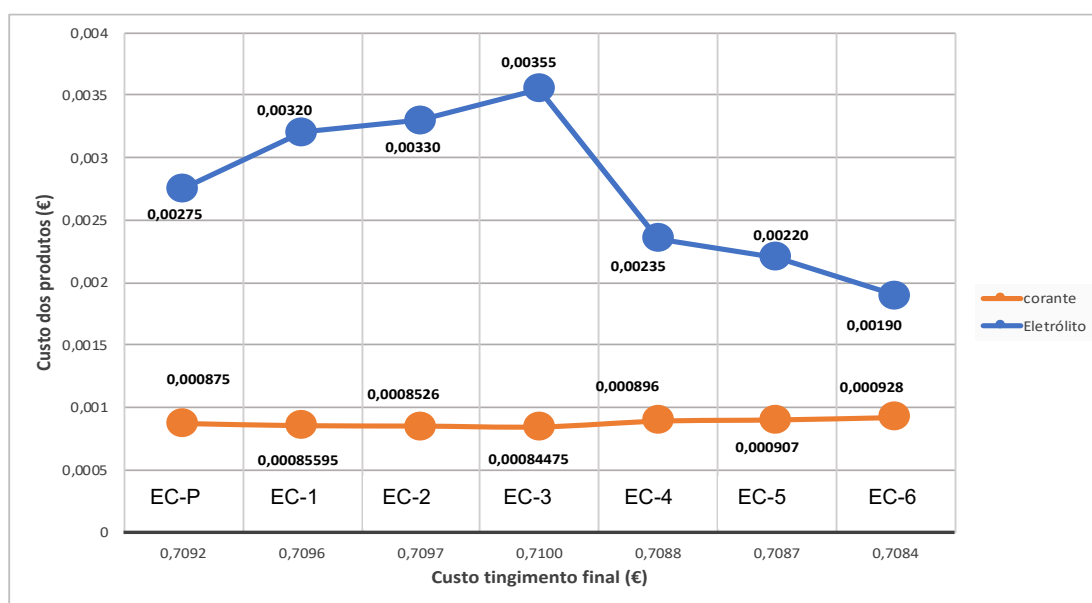


Figura 4.1: Variação do custo dos produtos face ao custo de tingimento final

A figura 4.1 mostra o que se verificou pela tabela 4.19. Numa perspetiva laboratorial, se se pretendesse escolher um ensaio de forma a minimizar a quantidade de corantes, optar-se-ia pelo ensaio EC-3, pois como se verifica, utiliza-se menos corante, sendo o custo do mesmo menor. Porém, o objetivo pretendido (minimizar o custo **final de tingimento**) não se aplica, uma vez que ao minimizar-se o corante, ir-se-ia obter um custo final de tingimento superior.

Como se verifica graficamente, a redução na quantidade de corante não é tão significativa como a quantidade de eletrólito que é aumentada e as quantidades usadas são bastante menores do que as de eletrólito. Logo o custo do eletrólito torna-se relevante no custo final do tingimento.

Apesar do custo unitário do eletrólito ser cerca de oito vezes menor que o custo de um corante (ver anexo H), como a quantidade que é gasta no tingimento é sempre maior que a quantidade de corante, o custo do eletrólito sobressair-se-á relativamente ao corante, levando ao tingimento final ficar mais caro.

5. Conclusões

Este estágio foi integrado no âmbito da disciplina de Dissertação/Estágio do 2º ano de Mestrado em Engenharia Química e teve como objetivo o estudo da influência dos parâmetros no processo de tingimento com corantes reativos, o estudo do impacto ambiental e a análise de custos.

Primeiramente estudou-se a **relação de banho** em duas cores distintas. Os ensaios realizados foram executados com sucesso.

Em seguida estudou-se o **efeito da variação da quantidade de eletrólito** para uma relação de banho definida. Relativamente a este estudo, pode-se concluir que os tingimentos foram realizados com sucesso e que na prática reduziu-se o eletrólito até 20%. Porém, este comportamento não é o esperado uma vez que não é correto reduzir a quantidade de eletrólito sem que se recalcule a quantidade (em %) de corantes, por forma a que se obtenha um rendimento da cor igual ao padrão. Em laboratório, como se verificou, isso conseguiu-se talvez porque a gama de trabalho é muito pequena. Teriam que ser feitos outros ensaios eventualmente a uma escala maior para compreender melhor os vários aspetos. À escala industrial o resultado poderia ser completamente diferente.

O último estudo a ser realizado teve como objetivo “reformular” o estudo anterior, em que à medida que se variou o eletrólito calculou-se uma nova quantidade de corantes a ser empregados de forma a encontrar uma receita alternativa por forma a minimizar a sua quantidade. O estudo foi realizado com sucesso pois conseguiu-se obter a mesma cor através da variação de eletrólito e corante.

Infelizmente, não se conseguiu concluir ser possível reduzir a quantidade do corante uma vez que para se reduzir essa quantidade ter-se-ia que aumentar a quantidade de eletrólito e conseqüentemente o custo total de um tingimento aumentaria, o que não é pretendido.

Por fim, na caracterização do efluente, todos os parâmetros analisados encontravam-se em conformidade com a legislação (à exceção do pH). Assim, para um efluente não tratado, este encontrava-se em perfeitas condições de ser descarregado para o município, sem que houvesse a contaminação da rede pública.

6. Bibliografia

- [1] "About DyStar Group" available: <https://www.dystar.com/> [online] (acedido em: 20-03-2018);
- [2] "Apontamentos cedidos pela DyStar sobre indústria têxtil" (acedido em: 17-03-2018);
- [3] F.P. FIADEIRO, Prof. Doutor José Miguel - "O tingimento de materiais têxteis: De arte a ciência", 30 de Abril de 1993, available in pdf: https://www.ubi.pt/Ficheiros/Entidades/Oracoes_Sapiencia/Prof%20José%20Fiadeiro.pdf [online] (acedido em: 5-06-2018);
- [4] "Diário da Mãe Natureza - algodoeiro-algodão-fruto-flor" available: <http://denisegomesludwig.blogspot.pt/2015/05/21-de-maio-algodoeiro-algodao-fruto-flor.html> [online] (acedido em: 5-06-2018);
- [5] "Estrutura da fibra de algodão" available: <http://teoriasdoeins.blogspot.pt/2014/01/morfologia-da-fibra-de-algodao.html> [online] (acedido em: 10-04-2018) (camadas da fibra de algodão);
- [6] "Celulose - Definição e propriedades" available: <https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/celulose/> [online] (acedido em: 15-04-2018);
- [7] "A estrutura molecular da celulose" available: <https://pt.slideshare.net/joaopsantos/ct0003-seminrios-gerais-ii-jpaulo-rev02> [online] (acedido em: 15-04-2018);
- [8] MENDES GONÇALVES - "Otimização do tingimento de fibras de algodão com corantes reativos bifuncionais", Outubro de 2017, available in pdf: <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/49564/1/Rogério%20António%20Mendes%20Gonçalves.pdf> [online] (acedido em: 14-06-2017);
- [9] BASTOS, Carlos - "Interacção de ultra-sons com sistemas enzimáticos para aplicações têxteis", 17-10-2017, available in pdf: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/7029/2/Tese%20CarlosBasto.pdf> (acedido em: 30-05-2018);
- [10] Rocha Gomes, J.I.N - "Tingimento e Ultimação I -Curso Química da Qualidade - Universidade do Minho" available in pdf: <http://www.geocities.ws/jnrgomes/Apontamentostingimento1.pdf> (acedido em 14-06-2018);
- [11] Lange, Cátia Rosana - "Estudo das condições operacionais do processo de tingimento de fibra mista acrílico/algodão em bobina cruzada", Dezembro de 2004, available in pdf: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/87736/212405.pdf?sequence=1> (acedido em 16-06-2018);

- [12] Araújo, Mário, Melo e Castro, E.M., 1984 -"Manual da Engenharia Textil, Volume II", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (acedido em: 26-06-2018);
- [13] "Representação de uma autoclave" available:
<http://www.bomval.com.br/index.php?destino=turbofios> [online] (acedido em 22-10-2018);
- [14] "Representação de um foguetão" available: https://pt.made-in-china.com/co_flyingfishmachinery/image_Industrial-Cloth-Dyeing-Machine-XGP-250H-_euonuurg_ZQTURFufVEkw.html [online] (acedido em 22-10-2018);
- [15] "Representação de um jigger" available:
<https://programadetextilizacion.blogspot.com/2015/02/capitulo-10-la-maquinaria-de-tintoreria.html> [online] (acedido em 22-10-2018)
- [16] "Técnicas de coloração -Laboratório online" available in:
[http://www.fcencias.com/2014/06/26/tecnicas-de-coloracao/\(definição de cromogeno,cromoforo,auxocromo](http://www.fcencias.com/2014/06/26/tecnicas-de-coloracao/(definição%20de%20cromogeno,cromoforo,auxocromo)) [online] (acedido em 01-07-2018)
- [17] "Ciências Biomédicas Laboratoriais, Métodos Cito-Histoquímicos" available: <https://sapientia.ualg.pt/bitstream/10400.1/9809/2/MCH%20aula%202.pdf> [online] (acedido em: 01-07-2018);
- [18] Textile Fashion Study, Textile Engeneering and Fashion Design Blog. "Reactive Dyes | Definition – Classification – Properties and Influence Factors". February 18. 2012, available: <http://textilefashionstudy.com/reactive-dyes-definition-classification-properties-and-influencing-factors/> [online] (acedido em 15-05-2018);
- [19] "Textil Learner. "Dyeing of Cotton Fabric with Reactive Dyes", 2017, available: <http://textilelearner.blogspot.pt/2012/01/dyeing-of-cotton-fabric-with-reactive.html> [online] (acedido em: 15-05-2018);
- [20] "Estrutura molecular dos corantes reativos", available:http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000100013 [online] (acedido em:18-05-2018)
- [21] Decreto-Lei nº236/98 - Diário da República Portuguesa - Série I-A, 1 de Agosto, available in pdf: <https://dre.pt/pesquisa/-/search/430457/details/maximized> (acedido em: 10-04-2018)
- [22] "Regulamento interno das condições de afluência de águas residuais às infra-estruturas da Simdouro- Sistema multimunicipal de saneamento do grande Porto" available in pdf: <http://www.simdouro.pt/userfiles/file/regulamentos/RegulamentoInternodasCondicoesdeAfluencia-SIMDOURO.pdf> (acedido em: 20-04-2018);
- [23] SALEM, Vidal "Tingimento têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias", São Paulo, 2017 available sample in pdf: <https://www.blucher.com.br/livro/detalhes/tingimento-textil-489> (acedido em: 05-07-2018)

- [24] "tabela custos de realização das análises de águas residuais pelas águas do porto" available
in: https://www.aguasdoporto.pt/assets/misc/img/qualidade_aqua/Preçário%20das%20análises%20à%20água%20residual%20doméstica.pdf (acedido em: 12-05-2018)
- [25] Máquinas de tingimento têxtil "Mathis", available in:
http://www.mathis.com.br/pt/produtos/industria_textil/4-esgotamento [online] (acedido em 2-07-2018);
- [26] Custo da tarifa energética, EDP energia, available
in: <https://www.edp.pt/particulares/energia/tarifarios/?prod=15421> (acedido em: 12-05-2018)
- [27] Rice, E.W., et al; "Standard Methods for Examination of water and waste water"; 22nd edition; 2012; American Water Works Association, American Public Health Association, Water environment Federation
- [28] "Doseamento de cloretos pelo Método de Mohr – Laboratório 2 - Licenciatura em Biorrecursos" (acedido em 26-05-2018)
- [29] "Análise de sulfatos em águas por turbidimetria -Laboratório 2 – Licenciatura em Biorrecursos" (acedido em 27-05-2018)
- [30] "Procedimento interno de determinação da CQO - laboratórios do ISEP" (acedido em 25-05-2018)
- [31] "Procedimento interno de determinação de CBO₅ – Laboratório 2 - Licenciatura em Biorrecursos ISEP" (acedido em 23-05-2018)
- [32] "Procedimento interno de determinação Azoto total - Laboratórios do ISEP" (acedido em 23-05-2018)
- [33] Procedimento interno para a determinação de fósforo total: pré-digestão da amostra – Laboratórios do ISEP" (acedido em 23-05-2018)

Anexos

A. Fichas técnica dos produtos auxiliares utilizados na realização dos tingimentos

A.1. Ficha técnica Sera Wet C-ANS

Representação da ficha técnica do agente molhante (figura A.1), com a descrição da função e das principais propriedades.

Product Information Process Auxiliaries

Sera® Wet C-ANS

Washing and wetting agent

Function	Low-foaming, alkali-resistant washing and wetting agent with excellent dispersing power for pre-treatment and dyeing of all fibre types	
Properties	<p>excellent wetting and scouring effects</p> <p>high stability to alkalis</p> <p>high soil suspending properties</p> <p>low-foaming</p> <p>distinct dispersing and emulsifying power</p> <p>does not affect enzyme activity</p> <p>soluble in cold water and stable in hard water</p> <p>no formation of gel, easily dosable</p> <p>bio-degradable</p> <p>no change of shade in reactive dyeing</p>	
Chemical Characteristics	Preparation of anionic, non-ionic surfactants and complexing agents	
Technical Data	Appearance:	yellow liquid
	Density (20°C):	approx. 1.1 g/cm ³
	Viscosity (20 °C):	approx. 100 mPa.s
	Ionicity:	anionic
	Dilution procedure:	in cold or warm water
	Shelf life:	in originally sealed drums, about one year from delivery under stated conditions, do not store product below + 3 °C and over + 35 °C. After exposure to frost it should be thawed and stirred well before each sampling or use
	Stabilities:	very good stability to alkalis, acids, electrolytes and water hardness.
	Packing:	polyethylene drums and IBC

Figura A.1: Ficha técnica do agente molhante (Sera Wet C-ANS)

A.2. Ficha técnica Sera Lube M-LS

Representação da ficha técnica do agente anti-vinco (figura A.2), com a descrição da função e das principais propriedades.

Product Information Process Auxiliaries											
Sera® Lube M-LS											
Anti-creasing agent											
Function	Anti-crease agent with enhanced softening effect for the preparation and dyeing of piece goods preferably made of cellulosic and wool fibers and their blends										
Properties	<ul style="list-style-type: none"> - can be used for exhaust pre-treatment and dyeing of all substrates apart from PAN and CDP (preference for CEL and WO and blended articles) - enhance core softening effect; particularly for heavy articles (> 300 g/m²) and for cellulosic articles with strong tendency of wet rigidity (e.g. regenerated cellulosic/linen) - reduce friction; even stronger sliding properties may be achieved by additional use of pure lubricating anti-crease agents (e.g. Sera Lube M-UFC conc. or Sera Lube M-CF) - due to high fiber affinity it allows reduction of anti-crease used in subsequent exhaust processes - provide softening effect ("dye liquor softener") - very low foaming - stable to electrolyte - stable under alkaline conditions, therefore suitable for pretreatment process as well as for hot reactive and vat dyeing processes - readily soluble in cold water and low viscosity, suitable for manual and automated dosing systems 										
Chemical Characteristics	Sulphated fat										
Technical Data	<table border="0"> <tr> <td>Appearance:</td> <td>orange, clear liquor</td> </tr> <tr> <td>pH:</td> <td>approx. 6,5 (10% solution)</td> </tr> <tr> <td>Density (20 °C):</td> <td>approx. 1,0 g/cm³</td> </tr> <tr> <td>Ionicity:</td> <td>anionic</td> </tr> <tr> <td>Dilution procedure:</td> <td>in cold water</td> </tr> </table>	Appearance:	orange, clear liquor	pH:	approx. 6,5 (10% solution)	Density (20 °C):	approx. 1,0 g/cm ³	Ionicity:	anionic	Dilution procedure:	in cold water
Appearance:	orange, clear liquor										
pH:	approx. 6,5 (10% solution)										
Density (20 °C):	approx. 1,0 g/cm ³										
Ionicity:	anionic										
Dilution procedure:	in cold water										

Figura A.2: Ficha técnica do agente anti-vinco (*Sera Lube M-LS*)

A.3. Ficha técnica Sera Fast C-RD

Representação da ficha técnica do agente molhante (figura A.3), com a descrição da função e das principais propriedades.

Product Information Process Auxiliaries

Sera® Fast C-RD

Highly effective aftersoaping formulation for reactive dyestuffs

Function	Washing accelerator for removal of unfixed reactive dyestuffs from cellulosic fibers and blends with synthetic fibers after dyeing or printing	
Properties	<ul style="list-style-type: none"> - removes unfixed hydrolysed dyestuff from the fiber and keeps it in solution - prevents re-exhaustion of hydrolysed and unfixed dyestuff onto the fiber - independent of pH, salt concentration and water hardness - reduces the total water consumption - suitable for continuous and discontinuous processes - low foaming 	
Chemical Characteristics	Formulation of a polymeric carboxylic acid derivative	
Technical Data	Appearance:	slightly yellowish liquid
	pH:	approx. 6 - 8 (10% solution)
	Density (20 °C):	1.0 - 1.1 g/cm ³
	Ionicity:	nonionic/cationic
	Dilution procedure:	easily soluble in water
	Shelf life:	24 months in closed original containers

Figura A.3: Ficha técnica do agente dispersante (*Sera fast C-RD*)

B. Cálculo para a determinação de quantidades a pipetar

Neste anexo é feita uma exemplificação relativa aos cálculos efetuados para a medição das quantidades de corante, produtos auxiliares, sais e álcali a pipetar.

Apenas serão feitos um exemplo de cálculo para cada tipo de reagente que foi utilizado na realização dos tingimentos.

B.1. Cálculo para a determinação do volume de banho

Todos os cálculos a seguir apresentados tem com base um material de 100% algodão onde se cortou provetes de 5 gramas e utilizou-se uma relação de banho 1:10, onde o volume de banho obtido é 50 mL, pois pela equação 1:

$$\frac{\text{massa de material, 1 g}}{\text{Volume de solução, 10mL}} = \frac{\text{5 g de material}}{V_{\text{banho}} \text{ (mL)}} \quad (\text{eq. 1})$$

$$(\text{=}) \quad V_{\text{banho}} = 50 \text{ mL}$$

B.2. Cálculos para medir as quantidades de corantes a pipetar

O cálculo para medir a quantidade de corante tem por base o peso do material, sendo então efetuado consoante a quantidade de material a utilizar-se.

Por exemplo, utilizando um corante com 2% (m/m).

$$\% \text{ (m/m)} = \frac{\text{massa de corante, g}}{\text{massa de material, 100g}} \quad (\text{eq. 2})$$

Como a massa de provete utilizada é 5 g, a quantidade de corante será proporcional a esse peso, em g (eq.2).

$$\text{massa de corante (g)} = \frac{2 \times 5}{100} = \frac{10}{100} = 0,1 \text{ g}$$

As soluções de corantes foram realizadas a partir de uma razão de 1:100 (massa de corante, em g, em relação a volume de solução, em mL). Assim, é necessário saber qual o volume a pipetar de corante (eq.3).

$$\% \text{ (m/V)} = \frac{\text{massa de corante, 1g}}{\text{volume de solução, 100 mL}} \quad (\text{eq. 3})$$

$$(=) \quad \text{Volume a pipetar, mL} = \frac{0,1 \times 100}{1}$$

$$(=) \quad \text{Volume a pipetar, mL} = 10 \text{ mL de corante}$$

B.3. Cálculo para medir os produtos auxiliares e álcali

Relativamente aos produtos auxiliares e álcalis, o cálculo tem por base a volume de banho utilizado, ou seja, a relação de banho usada na preparação do tingimento.

Como exemplo de cálculo supõe-se um agente anti vinco com 1 g/L. Então pela equação 4 tem-se:

$$\%(m/V) = \frac{\text{massa de auxiliar, 1g}}{\text{volume de solução, 1000 mL}} \quad (\text{eq. 4})$$

$$(=) \quad \%(m/V) = \frac{50 \text{ mL} * 1\text{g}}{1000 \text{ mL}} = 0,05 \text{ g de produto auxiliar}$$

As soluções de produtos auxiliares foram preparadas a uma relação de 1:10 (massa de auxiliar, em g, em relação a volume de solução, em mL). Assim, é necessário saber qual o volume a pipetar de auxiliar (eq.5).

$$\%(m/V) = \frac{\text{massa de produto auxiliar, 1g}}{\text{volume de solução, 10 mL}} \quad (\text{eq. 5})$$

$$(=) \quad \text{Volume a pipetar, mL} = \frac{0,05 \times 10}{1}$$

$$(=) \quad \text{Volume a pipetar, mL} = 0,5 \text{ mL de produto auxiliar}$$

B.4. Cálculo para a conversão de soda caustica em g/L

A soda caustica é um álcali que é utilizado quando a temperatura de tingimento é realizada a 60°C. Para este efeito utilizou-se, soda caustica a 50 °Bé.

Para a realização dos custos de tingimento, foi necessário converter o valor de °Bé para g/L para aí saber a massa necessária utilizada.

Por valores tabelados sabe-se que NaOH a 50 °Bé corresponde a 1530 g/cm³, logo a densidade (d) é 1,53. Como exemplo têm-se 1,3 cm³/L de NaOH.

Assim, pela equação 6, tem-se:

$$D \text{ (g/L)} = \rho \text{ (cm}^3\text{/L)} * d \quad \text{(eq. 6)}$$

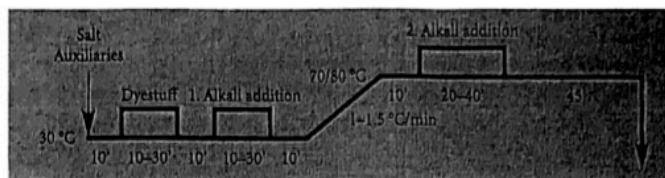
$$D \text{ (g/L)} = 1,3 * 1,53 = 1,99 \text{ g/L}$$

C. Quantidade de eletrólito e álcali a utilizar no tingimento para uma relação de banho 1:10

C.1. No tingimento da cor verde

Para a relação de banho 1:10, utiliza-se a quantidade de eletrólito e álcali (figura C.1.) de acordo com a soma de corante usada. No presente caso utiliza-se num processo entre 70°C a 80°C.

3.1.9. Temperature rise process 70/80 °C, Remazol Turquoise Blue G and Remazol Brilliant Green 6B



100% CO, bleached, non mercerised, LR 10:1

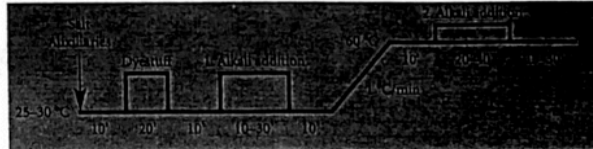
		Dyestuff concentration (%)						
		< 0.1	0.1-0.5	0.5-1.0	1.0-2.0	2.0-3.0	3.0-5.0	> 5.0
Glauber's salt	g/l	20	20-25	25-40	40-50	50-60	60-80	80-100
Soda ash	g/l	3	3	3-5	5-8	8-10	10-12	12-15
1. Alkali addition		1/4 Soda ash			1/3 Soda ash		1/2 Soda ash	
2. Alkali addition		3/4 Soda ash			2/3 Soda ash		1/2 Soda ash	

Figura C.1: Dados para determinação de eletrólito e álcali para a relação de banho 1:10 no tingimento de algodão não mercerizado com corantes reativos a uma temperatura de processo de 70°C a 80°C.

C.2. No tingimento da cor Bege

A figura C.2 mostra a quantidade de eletrólito e álcali a utilizar de acordo com a soma da percentagem da concentração de corante obtida. Neste caso para um processo entre 25°C e 60°C [2].

3.1.7. Temperature rise process 25–60 °C, Remazol RR/Remazol RGB and Remazol



100% CO, bleached, non mercerised, LR 10:1

		Dyestuff concentration (%)						
		< 0.1	0.1–0.5	0.5–1.0	1.0–2.0	2.0–3.0	3.0–5.0	> 5.0
Remazol RR/Remazol RGB/Remazol 60 °C								
Salt	g/l	20	20–25	25–40	40–50	50–60	60–80	80–100
Soda ash	g/l	5	5	5	5	5	5	5
Caustic soda 50%	ml/l	–	0.6–0.75	0.75–0.9	0.9–1.2	1.2–1.5	1.5–2.0	2
1. Alkali addition			Soda ash			Soda ash + 1/3 Caustic soda		
2. Alkali addition			Caustic soda			2/3 Caustic soda		
Fixation time	min	15	15	15	30	30	30	30
Remazol RR/Remazol RGB/Remazol 60 °C								
Salt	g/l	20	20–25	25–40	40–50	50–60	60–80	80–100
Soda ash	g/l	5	5–7	7–10	10–13	13–15	15–20	20
1. Alkali addition			1/3 Soda ash			1/2 Soda ash		
2. Alkali addition			2/3 Soda ash			1/2 Soda ash		
Fixation time	min	15	15	15	30	30	30	30

Figura C.2: Dados para determinação de eletrólito e álcali para a relação de banho 1:10 no tingimento de algodão não mercerizado com corantes reativos a uma temperatura de processo de 60°C.

D. Quantidade de eletrólito e álcali a usar na relação de banho 1:5

Apresenta-se, neste anexo, a determinação da quantidade de sal (figura D.1.) e álcali (figura D.2) que deve ser utilizada quando se utiliza uma razão de banho 1:5 [2].

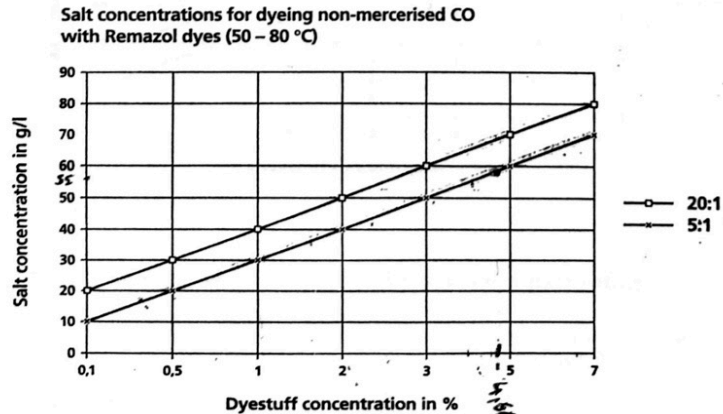


Figura D.1: Gráfico relativo à determinação de eletrólito para as relações de banho 1:5 no tingimento de algodão não mercerizado para uma temperatura de processo entre 60°C e 80°C.

When altering the liquor ratio by ± 5 (5:1, 15:1, 20:1), starting from a standard liquor ratio of 10:1 the amount of alkali should be modified as follows:

Liquor ratio	Amount of alkali
5:1	+ 20% alkali
10:1	see tables
15:1	- 10% alkali
20:1	- 20% alkali

Figura D.2: Dados relativos à determinação de álcali para a relação de banho 1:5.

E. Quantidade de eletrólito e álcali a utilizar no tingimento para uma relação de banho 1:50

E.1. No tingimento da cor verde

No tingimento da cor verde a figura E.1 mostra a quantidade de eletrólito e álcali utilizados para a relação de banho 1:50 [2].

Página 1 de 1

Optidye® CR EXH



Additional information			
Date	21.03.2018	Customer	
Recipe	Default	Color	
Article			

Input data EXH calculations				21.03.2018
Fiber type	Non merc. cotton	Lot no.	TEST1234	
Pretreatment	Bleached	CEL share	100 %	
Calculation	Laboratory	Temperature	80 °C	
Procedure	Temperature rise	Salt calculation	Standard	
Type of alkali	Soda ash	Liquor volume	5000000.0 ml	
		Lot weight	100000.0 g	

Recipe

	Old	New	Changes	Amount
Liquor ratio	1 : 10.0	1 : 50.0		
Dyes				
Remazol Brilliant Yellow 3GL	0.6800 %	0.7473 %	9.8932 %	747.2736 g
Remazol Brilliant Blue BB 133%	1.6000 %	2.0873 %	30.4559 %	2087.2943 g
Remazol Turquoise Blue G 133%	1.3500 %	1.5677 %	16.1287 %	1567.7372 g
Levafix Red CA gran	0.0000 %	0.0000 %	0.0000 %	0.0000 g
Levafix Blue CA gran	0.0000 %	0.0000 %	0.0000 %	0.0000 g
Alkali				
Common salt (solid)	80.0 g/l	100.0 g/l		500000.0 g
Soda ash (solid)		9.3 g/l		46387.4 g
Type of recipe : Remazol Turquoise / Green				

Figura E.1: Dados para determinação de eletrólito e álcali para a relação de banho 1:50 no tingimento de algodão não mercerizado com corantes reativos a uma temperatura de processo de 70°C a 80°C.

E.2. No tingimento da cor bege

No tingimento da cor bege a figura E.2 mostra a quantidade de eletrólito e álcali utilizados para a relação de banho 1:50 [2].

Optidye® CR EXH



Additional information			
Date	19.03.2018	Customer	
Recipe	Default	Color	
Article			

Input data EXH calculations				19.03.2018
Fiber type	Non merc. cotton	Lot no.	TEST1234	
Pretreatment	Bleached	CEL share	100 %	
Calculation	Laboratory	Temperature	60 °C	
Procedure	Constant temperature	Salt calculation	Standard	
Type of alkali	Soda ash / caustic soda	Liquor volume	5000000.0 ml	
		Lot weight	100000.0 g	

Recipe

	Old	New	Changes	Amount
Liquor ratio	1 : 10.0	1 : 50.0		
Dyes				
Remazol Yellow RR gran	0.9200 %	0.9290 %	0.9743 %	928.9634 g
Remazol Red RR gran	0.0820 %	0.0735 %	-10.3124 %	73.5438 g
Levafix Red CA gran	0.0000 %	0.0000 %	0.0000 %	0.0000 g
Levafix Blue CA gran	0.1300 %	0.1272 %	-2.1838 %	127.1610 g
Alkali				
Common salt (solid)	40.0 g/l	100.0 g/l		500000.0 g
Caustic soda (liquid 50%)		0.6 ml/l		2805.8 ml
Soda ash (solid)		3.1 g/l		15462.5 g
Type of recipe : Remazol Standard				

Figura E.2: Dados para determinação de eletrólito e álcali para a relação de banho 1:50 no tingimento da cor bege com corantes reativos a uma temperatura de processo de 60°C.

F. Estudo do efeito do eletrólito e do corante

F.1. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio padrão (EC-P)

A figura F.1. apresenta a quantidade de eletrólito e álcali utilizado como padrão para o estudo do efeito do eletrólito e corante nos tingimentos [2].

Página 1 de 1

Optidye® CR EXH



Additional information			
Date	12.07.2018	Customer	Diogo lab
Recipe	50 g/l Sal - 60° C	Color	2
Article	1:10		

Input data EXH calculations			12.07.2018
Fiber type	Non merc. cotton	Lot no.	TEST1234
Pretreatment	Bleached	CEL share	100 %
Calculation	Laboratory	Temperature	60 °C
Procedure	Constant temperature	Salt calculation	Fixed salt conc.
Type of alkali	Soda ash / caustic soda	Liquor volume	500.0 ml
		Lot weight	50.0 g

Recipe

	Old	New	Changes	Amount
Liquor ratio	1 : 10.0	1 : 10.0		
Dyes				
— Remazol Yellow RR gran	1.6000 %	1.6209 %	1.3071 %	0.8105 g
— Remazol Red RR gran	0.1000 %	0.1023 %	2.2659 %	0.0511 g
— Remazol Blue RGB = RR	0.8000 %	0.8116 %	1.4461 %	0.4058 g
Alkali				
Common salt (solid)	55.0 g/l	50.0 g/l		25.0 g
Caustic soda (liquid 50%)		1.0 ml/l		0.5 ml
Soda ash (solid)		5.0 g/l		2.5 g
Type of recipe : Remazol Standard				

Figura F.1: Dados para a variação do sal, inicialmente a 55 g/L. Ensaio padrão (EC-P).

F.2. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio EC-1

A figura F.2 apresenta a variação de +15% na quantidade de eletrólito e o ajuste da quantidade de corantes para essa nova variável [2].

Optidye® CR EXH

+15% SAL



Additional information			
Date	12.07.2018	Customer	Diogo lab
Recipe	64 g/l Sal - 60° C (+15%)	Color	4
Article	1:10		

Input data EXH calculations			12.07.2018
Fiber type	Non merc. cotton	Lot no.	TEST1234
Pretreatment	Bleached	CEL share	100 %
Calculation	Laboratory	Temperature	60 °C
Procedure	Constant temperature	Salt calculation	Fixed salt conc.
Type of alkali	Soda ash / caustic soda	Liquor volume	500.0 ml
		Lot weight	50.0 g

Recipe

	Old	New	Changes	Amount
Liquor ratio	1 : 10.0	1 : 10.0		
Dyes				
Remazol Yellow RR gran	1.6000 %	1.5698 %	-1.8884 %	0.7849 g
Remazol Red RR gran	0.1000 %	0.0968 %	-3.2464 %	0.0484 g
Remazol Blue RGB	0.8000 %	0.7834 %	-2.0783 %	0.3917 g
Alkali				
Common salt (solid)	55.0 g/l	64.0 g/l		32.0 g
Caustic soda (liquid 50%)		1.0 ml/l		0.5 ml
Soda ash (solid)		5.0 g/l		2.5 g
Type of recipe : Remazol Standard				

Figura F.2: Dados para a variação de sal, em +15% o sal inicial. Ensaio EC-1

F.3. Quantidade de eletrólito e álcali - Ensaio EC-2

A figura F.3 apresenta a variação de +20% na quantidade de eletrólito e o ajuste da quantidade de corantes para essa nova variável [2].

Optidye® CR EXH

+20% SAL



Additional information			
Date	12.07.2018	Customer	Diogo lab
Recipe	64 g/l Sal - 60° C (+20%)	Color	7
Article	1:10		

Input data EXH calculations				12.07.2018
Fiber type	Non merc. cotton	Lot no.	TEST1234	
Pretreatment	Bleached	CEL share	100 %	
Calculation	Laboratory	Temperature	60 °C	
Procedure	Constant temperature	Salt calculation	Fixed salt conc.	
Type of alkali	Soda ash / caustic soda	Liquor volume	500.0 ml	
		Lot weight	50.0 g	

Recipe

	Old	New	Changes	Amount
Liquor ratio	1 : 10.0	1 : 10.0		
Dyes				
Remazol Yellow RR gran	1.6000 %	1.5641 %	-2.2447 %	0.7820 g
Remazol Red RR gran	0.1000 %	0.0961 %	-3.8554 %	0.0481 g
Remazol Blue RGB	0.8000 %	0.7802 %	-2.4689 %	0.3901 g
Alkali				
Common salt (solid)	55.0 g/l	66.0 g/l		33.0 g
Caustic soda (liquid 50%)		1.0 ml/l		0.5 ml
Soda ash (solid)		5.0 g/l		2.5 g
Type of recipe : Remazol Standard				

Remarks

(+20%)

Figura F.3: Dados para a variação de sal, em +20% o sal inicial. Ensaio EC-2.

F.4. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio EC-3

A figura F.4 apresenta a variação de +30% na quantidade de eletrólito e o ajuste da quantidade de corantes para essa nova variável [2].

Optidye® CR EXH

+ 30% sal

DyStar®

Additional information			
Date	12.07.2018	Customer	Diogo lab
Recipe	71 g/l Sal - 60° C (+ 30%)	Color	9
Article	1:10		

Input data EXH calculations			12.07.2018
Fiber type	Non merc. cotton	Lot no.	TEST1234
Pretreatment	Bleached	CEL share	100 %
Calculation	Laboratory	Temperature	60 °C
Procedure	Constant temperature	Salt calculation	Fixed salt conc.
Type of alkali	Soda ash / caustic soda	Liquor volume	500.0 ml
		Lot weight	50.0 g

Recipe

	Old	New	Changes	Amount
Liquor ratio	1 : 10.0	1 : 10.0		
Dyes				
Remazol Yellow RR gran	1.6000 %	1.5511 %	-3.0551 %	0.7756 g
Remazol Red RR gran	0.1000 %	0.0948 %	-5.2367 %	0.0474 g
Remazol Blue RGB	0.8000 %	0.7732 %	-3.3560 %	0.3866 g
Alkali				
Common salt	55.0 g/l	71.0 g/l		35.5 g
Caustic soda		1.0 ml/l		0.5 ml
Soda ash		5.0 g/l		2.5 g
Type of recipe : Remazol Standard				

Figura F.4: Dados para a variação de sal, em +30% o sal inicial. Ensaio EC-3.

F.5. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio EC-4

A figura F.5 apresenta a variação de -15% na quantidade de eletrólito e o ajuste da quantidade de corantes para essa nova variável [2].

Optidye® CR EXH

-15% sal



Additional information			
Date	12.07.2018	Customer	Diogo lab
Recipe	64 g/l Sal - 60° C (-15%)	Color	5
Article	1:10		

Input data EXH calculations				12.07.2018
Fiber type	Non merc. cotton	Lot no.	TEST1234	
Pretreatment	Bleached	CEL share	100 %	
Calculation	Laboratory	Temperature	60 °C	
Procedure	Constant temperature	Salt calculation	Fixed salt conc.	
Type of alkali	Soda ash / caustic soda	Liquor volume	500.0 ml	
		Lot weight	50.0 g	

Recipe

	Old	New	Changes	Amount
Liquor ratio	1 : 10.0	1 : 10.0		
Dyes				
Remazol Yellow RR gran	1.6000 %	1.6353 %	2.2073 %	0.8177 g
Remazol Red RR gran	0.1000 %	0.1038 %	3.8359 %	0.0519 g
Remazol Blue RGB	0.8000 %	0.8196 %	2.4460 %	0.4098 g
Alkali				
Common salt (solid)	55.0 g/l	47.0 g/l		23.5 g
Caustic soda (liquid 50%)		1.0 ml/l		0.5 ml
Soda ash (solid)		5.0 g/l		2.5 g
Type of recipe : Remazol Standard				

Figura F.5: Dados para a variação de sal, em -15% o sal inicial. Ensaio EC-4.

F.6. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio EC-5

A figura F.6 apresenta a variação de -20% na quantidade de eletrólito e o ajuste da quantidade de corantes para essa nova variável [2].

Optidye® CR EXH

- 20% SAL



Additional information			
Date	12.07.2018	Customer	Diogo lab
Recipe	64 g/l Sal - 60° C (-20%)	Color	6
Article	1:10		

Input data EXH calculations			12.07.2018
Fiber type	Non merc. cotton	Lot no.	TEST1234
Pretreatment	Bleached	CEL share	100 %
Calculation	Laboratory	Temperature	60 °C
Procedure	Constant temperature	Salt calculation	Fixed salt conc.
Type of alkali	Soda ash / caustic soda	Liquor volume	500.0 ml
		Lot weight	50.0 g

Recipe

	Old	New	Changes	Amount
Liquor ratio	1 : 10.0	1 : 10.0		
Dyes				
Remazol Yellow RR gran	1.6000 %	1.6514 %	3.2130 %	0.8257 g
Remazol Red RR gran	0.1000 %	0.1056 %	5.5994 %	0.0528 g
Remazol Blue RGB	0.8000 %	0.8285 %	3.5669 %	0.4143 g
Alkali				
Common salt (solid)	55.0 g/l	44.0 g/l		22.0 g
Caustic soda (liquid 50%)		1.0 ml/l		0.5 ml
Soda ash (solid)		5.0 g/l		2.5 g
Type of recipe : Remazol Standard				

Figura F.6: Dados para a variação de sal, em -20% o sal inicial. Ensaio EC-5.

F.7. Quantidade de eletrólito e álcali – Ensaio EC-6

A figura F.7 apresenta a variação de -30% na quantidade de eletrólito e o ajuste da quantidade de corantes para essa nova variável [2].

Optidye® CR EXH -30% sal

DyStar®

Additional information			
Date	12.07.2018	Customer	Diogo lab
Recipe	64 g/l Sal - 60° C (-30%)	Color	8
Article	1:10		

Input data EXH calculations			12.07.2018
Fiber type	Non merc. cotton	Lot no.	TEST1234
Pretreatment	Bleached	CEL share	100 %
Calculation	Laboratory	Temperature	60 °C
Procedure	Constant temperature	Salt calculation	Fixed salt conc.
Type of alkali	Soda ash / caustic soda	Liquor volume	500.0 ml
		Lot weight	50.0 g

Recipe				
	Old	New	Changes	Amount
Liquor ratio	1 : 10.0	1 : 10.0		
Dyes				
Remazol Yellow RR gran	1.6000 %	1.6900 %	5.6231 %	0.8450 g
Remazol Red RR gran	0.1000 %	0.1099 %	9.8683 %	0.0549 g
Remazol Blue RGB	0.8000 %	0.8502 %	6.2707 %	0.4251 g
Alkali				
Common salt	55.0 g/l	38.0 g/l		19.0 g
Caustic soda		1.0 ml/l		0.5 ml
Soda ash		5.0 g/l		2.5 g
Type of recipe : Remazol Standard				

Figura F.7: Dados para a variação de sal, em -30% o sal inicial. Ensaio EC-6.

G. Quantidades gastas e custos auxiliares usados no custo total para um tingimento

A tabela G.1 é relativa à energia consumida pelos equipamentos utilizados e o custo desse consumo para a realização dos tingimentos.

G.1. Energia consumida na realização de um tingimento

Tabela G.1: Energia consumida para a realização de um tingimento.

Equipamento	Energia consumida (kW.h)	Custo tarifa (€/kW.h)	Custo por equipamento (€/dia)	Custo total (€)
LaboMath	2,3	0,1633	0,376	0,7022
Placa de aquecimento	2,0		0,327	

G.2. Água gasta na realização de um tingimento

A tabela G.2 e a tabela G.3 mostram a quantidade de água utilizada para a realização dos tingimentos nas diferentes relações de banho e o seu custo associado, para a cor verde e cor bege, respetivamente.

Cor Verde

Tabela G.2: Água gasta e o seu custo na realização do tingimento da cor verde para as três relações de banho em estudo.

	Relação de banho		
	1:5	1:10	1:50
Volume H ₂ O ensaio (dm ³)	0,0030	0,0240	0,2000
Volume H ₂ O lavagem (dm ³)	1,30	1,30	1,30
Volume H ₂ O total (dm ³)	1,30	1,32	1,50
Custo (€/dm ³)	0,0016		
Custo H₂O (€)	0,00208	0,00212	0,00240

Cor Bege

Tabela G.3: Água gasta e o seu custo na realização do tingimento da cor bege para as três relações de banho em estudo.

	Relação de banho		
	1:5	1:10	1:50
Volume H ₂ O ensaio (dm ³)	0,0180	0,0400	0,2300
Volume H ₂ O lavagem (dm ³)	1,30	1,30	1,30
Volume H ₂ O total (dm ³)	1,32	1,34	1,53
Custo (€/dm ³)	0,0016		
Custo H₂O (€)	0,00211	0,00214	0,00245

G.3. Quantidades e custos de corantes, produtos auxiliares e álcali utilizados na realização de um tingimento.

A tabela G.4 mostra a quantidade de produtos utilizados para as diferentes relações de banho e a tabela G.5 representa o custo associado na cor verde.

Cor Verde

Tabela G.4: Quantidade de reagentes utilizados nos tingimentos da cor verde para diferentes relações de banho

Produtos	Quantidade de produtos utilizados (g)		
	Relação Banho		
	1:5	1:10	1:50
Amarelo brilhante 3GL Gran.	0,0335	0,0335	0,038
Azul turquesa G Gran. 133%	0,070	0,070	0,090
Azul brilhante BB Gran. 133%	0,080	0,080	0,090
Agente molhante (Sera Wet C-ANS)	0,025	0,05	0,250
Agente anti vinco (Sera lube M-LS)	0,025	0,0500	0,250
Agente dispersante (Sera Fast C-RD)	0,025	0,050	0,250
Carbonato de sódio	0,360	0,600	2,325
Sulfato sódio	1,380	4,00	25,00

Tabela G.5: Custo auxiliar dos reagentes utilizados nos tingimentos da cor verde para diferentes relações de banho.

Produtos	Custo (€/kg)	Custo dos produtos utilizados (€)		
		Relação de banho		
		1:5	1:10	1:50
Amarelo brilhante 3GL Gran.	6,00	0,000201	0,000201	0,000228
Azul turquesa G Gran. 133%	6,00	0,000420	0,000420	0,000540
Azul brilhante BB Gran. 133%	9,00	0,000720	0,000720	0,000810
Agente molhante (Sera Wet C-ANS)	3,00	0,000075	0,000150	0,000750
Agente anti vinco (Sera lube M-LS)	2,00	0,000050	0,0001	0,00050
Agente dispersante (Sera Fast C-RD)	2,00	0,000050	0,0001	0,00050
Carbonato de sódio	2,00	0,000720	0,0012	0,00465
Sulfato sódio	4,00	0,005520	0,016	0,1

Cor bege

A tabela G.6 mostra a quantidade de produtos utilizados para as diferentes relações de banho e a tabela G.7 representa o custo associado na cor bege.

Tabela G.6: Quantidade de reagentes utilizados nos tingimentos da cor bege para diferentes relações de banho.

Produtos	Quantidade de produtos utilizados (g)		
	Relação Banho		
	1:5	1:10	1:50
Amarelo Gran.	0,042	0,046	0,046
Vermelho RR Gran.	0,0041	0,0041	0,0039
Azul CA Gran.	0,006	0,0065	0,0065
Agente molhante (Sera Wet C-ANS)	0,025	0,05	0,25
Agente anti vinco (Sera lube M-LS)	0,025	0,05	0,25
Agente dispersante (Sera Fast C-RD)	0,025	0,05	0,25
Soda caustica 50°Bé	0,001052	0,06885	0,05738
Carbonato sódio	0,15	0,25	0,775
Cloreto sódio	0,75	2	25

Tabela G.7: Custo auxiliar dos reagentes utilizados nos tingimentos da cor bege para diferentes relações de banho.

Produtos	Custo (€/kg)	Custo dos produtos utilizados (€)		
		Relação de banho		
		1:5	1:10	1:50
Amarelo RR Gran.	6,00	0,000249	0,000276	0,000276
Vermelho RR Gran.	7,00	0,0000287	0,0000287	0,0000273
Azul CA Gran.	20,0	0,000120	0,000130	0,000130
Agente molhante (Sera Wet C-ANS)	3,00	0,000075	0,000150	0,000750
Agente anti vinco (Sera lube M-LS)	2,00	0,000050	0,000100	0,000500
Agente dispersante (Sera Fast C-RD)	2,00	0,000050	0,000100	0,000500
Soda caustica a 50°Bé	4,00	0,000004	0,000275	0,000230
Carbonato sódio	2,00	0,000300	0,000500	0,001550
Cloreto sódio	1,00	0,00075	0,002	0,025

H. Quantidades gastas de produtos na realização do estudo da influência do eletrólito e de corante num tingimento

As tabelas H.1 a H.7 representam a quantidade dos produtos gastos e o seu custo para a realização dos ensaios fazendo-se variar a quantidade de corante e de eletrólito.

Tabela H.1: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio padrão (EC-P).

Produtos	Ensaio EC-P (padrão)		
	Custo (€/kg)	massa gasta (g) (p/tingir 5 g)	Custo (€)
Amarelo RR Gran.	6	0,08	0,00048
Vermelho RR Gran.	7	0,005	0,000035
Azul RGB	9	0,04	0,00036
Sera wet C-ANS (molhante)	3	0,05	0,00015
Sera lube M-LS (antivinco)	2	0,05	0,0001
Sera fast C-RD (dispersante)	2	0,05	0,0001
NaCl (eletrólito)	1	2,75	0,00275
Carbonato de sódio	2	0,25	0,0005
Soda caustica a 50°Bé	4	0,10	0,0003978

Tabela H.2: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC-1.

Produtos	Ensaio EC-1		
	Custo (€/kg)	massa gasta (g) (p/tingir 5 g)	Custo (€)
Amarelo RR Gran.	6	0,0785	0,000471
Vermelho RR Gran.	7	0,00485	0,00003395
Azul RGB	9	0,039	0,000351
Sera wet C-ANS (molhante)	3	0,05	0,00015
Sera lube M-LS (antivinco)	2	0,05	0,0001
Sera fast C-RD (dispersante)	2	0,05	0,0001
NaCl (eletrólito)	1	3,2	0,0032
Carbonato de sódio	2	0,25	0,0005
Soda caustica a 50°Bé	4	0,10	0,0003978

Tabela H.3:Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC-2.

Produtos	Ensaio EC-2		
	Custo (€/kg)	massa gasta (g) (p/tingir 5 g)	Custo (€)
Amarelo RR Gran.	6	0,078	0,000468
Vermelho RR Gran.	7	0,0048	0,0000336
Azul RGB	9	0,039	0,000351
Sera wet C-ANS (molhante)	3	0,05	0,00015
Sera lube M-LS (antivinco)	2	0,05	0,0001
Sera fast C-RD (dispersante)	2	0,05	0,0001
NaCl (eletrolito)	1	3,3	0,0033
Carbonato de sódio	2	0,25	0,0005
Soda caustica a 50°Bé	4	0,10	0,0003978

Tabela H.4: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC- 3

Produtos	Ensaio EC-3		
	Custo (€/kg)	massa gasta (g) (p/tingir 5 g)	Custo (€)
Amarelo RR Gran.	6	0,0775	0,000465
Vermelho RR Gran.	7	0,00475	0,00003325
Azul RGB	9	0,0385	0,0003465
Sera wet C-ANS (molhante)	3	0,05	0,00015
Sera lube M-LS (antivinco)	2	0,05	0,0001
Sera fast C-RD (dispersante)	2	0,05	0,0001
NaCl (eletrolito)	1	3,55	0,00355
Carbonato de sódio	2	0,25	0,0005
Soda caustica a 50°Bé	4	0,10	0,0003978

Tabela H.5: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC-4.

Produtos	Ensaio EC-4		
	Custo (€/kg)	massa gasta (g) (p/tingir 5 g)	Custo (€)
Amarelo RR Gran.	6	0,082	0,000492
Vermelho RR Gran.	7	0,005	0,000035
Azul RGB	9	0,041	0,000369
Sera wet C-ANS (molhante)	3	0,05	0,00015
Sera lube M-LS (antivinco)	2	0,05	0,0001
Sera fast C-RD (dispersante)	2	0,05	0,0001
NaCl (eletrolito)	1	2,35	0,00235
Carbonato de sódio	2	0,25	0,0005
Soda caustica a 50°Bé	4	0,10	0,0003978

Tabela H.6: Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC-5.

Produtos	Ensaio EC-5		
	Custo (€/kg)	massa gasta (g) (p/tingir 5 g)	Custo (€)
Amarelo RR Gran.	6	0,0825	0,000495
Vermelho RR Gran.	7	0,0055	0,0000385
Azul RGB	9	0,0415	0,0003735
Sera wet C-ANS (molhante)	3	0,05	0,00015
Sera lube M-LS (antivinco)	2	0,05	0,0001
Sera fast C-RD (dispersante)	2	0,05	0,0001
NaCl (eletrolito)	1	2,2	0,0022
Carbonato de sódio	2	0,25	0,0005
Soda caustica a 50°Bé	4	0,10	0,0003978

Tabela H. 7:Quantidades de corantes, produtos auxiliares e álcalis utilizados na realização do ensaio EC-6.

Produtos	Ensaio EC-6		
	Custo (€/kg)	massa gasta (g) (p/tingir 5 g)	Custo (€)
Amarelo RR Gran.	6	0,0845	0,000507
Vermelho RR Gran.	7	0,0055	0,0000385
Azul RGB	9	0,0425	0,0003825
Sera wet C-ANS (molhante)	3	0,05	0,00015
Sera lube M-LS (antivisco)	2	0,05	0,0001
Sera fast C-RD (dispersante)	2	0,05	0,0001
NaCl (eletrolito)	1	1,9	0,0019
Carbonato de sódio	2	0,25	0,0005
Soda caustica a 50°Bé	4	0,10	0,0003978

I. Procedimentos para a caracterização do efluente

Os seguintes procedimentos são relativos aos parâmetros que foram estudados para caracterizar o efluente residual recolhido. Os procedimentos a seguir apresentados foram baseados no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 6th edition [27].

I.1. Determinação do pH

Princípio do Método

É conhecido como um método simples, aplicado em maior parte das análises. Este método aplica-se a águas de consumo humano, águas brutas, águas residuais e águas de piscinas, baseando-se no método normalizado do *Standard Methods for Examination of water and waste water* [27].

Procedimento experimental

Em seguida apresenta-se todo os elementos necessários para um bom desempenho na determinação do parâmetro em questão com melhor exatidão e precisão.

Equipamento

Utilizou-se um potenciómetro equipado com um eléctrodo combinado específico para leitura de pH e uma sonda de temperatura, para garantir que a temperatura no momento de leitura é 20°C. Apresenta restrições ao uso de 15°C a 25°C.

Procedimento

1. Calibração do equipamento
2. Introdução da amostra em estudo num gobelé;
3. Leitura do pH da amostra em triplicado.

Na tabela I.1 encontra-se as leituras realizadas para a determinação do pH no efluente residual.

Tabela I.1: Resultados obtidos na leitura do pH do efluente residual

Leitura	pH obtido (escala de sorensen)	\overline{pH}
1	5,38	5,39
2	5,40	
3	5,39	

I.2. Determinação dos sólidos suspensos totais (SST)

Princípio do método

Este método baseia-se na determinação dos sólidos presente numa certa quantidade de amostra presente.

A amostra é filtrada através de um filtro de vidro padrão que é pesado previamente. Efetua-se a filtração da amostra, e o resíduo retido por esse filtro é seco a uma temperatura entre os 103°C e os 105°C. Este é colocado na estufa durante 24 horas.

O aumento do peso do filtro representa o total de sólidos suspensos que contem a amostra a ser analisada.

Porém, caso a amostra em estudo contenha muitos sólidos presentes, pode obstruir o filtro ou prolongar o tempo de filtração é necessário aumentar o diâmetro do filtro utilizado ou diminuir o volume de amostra [27].

O teor de SST é expresso em mg/L de sólidos suspensos presente na amostra (equação 1):

$$Teor\ SST\ \left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(A - B) * 1000}{Volume\ amostra,\ mL} \quad (eq. 7)$$

Onde:

A – Peso, em gramas, do cadinho + filtro antes de ocorrer filtração;

B – Peso, em gramas, do cadinho + filtro + resíduos após filtração.

Procedimento experimental

Em seguida apresenta-se todo os elementos necessários para um bom desempenho na determinação do parâmetro em estudo, por forma a garantir um melhor exatidão e precisão de resultados.

Material

- Bomba de Vácuo;
- Suporte de Filtração
- Kitasato;
- Filtros de lã de vidro;
- Gobelé contendo a amostra em estudo.

Procedimento

1. Efetuar uma montagem específica do método a analisar;
2. Colocação de filtro nos copos de filtração;
3. Medir 300 mL de amostra e ligar a bomba de vácuo;
4. Efetuar duas repetições da filtração.
5. Pesar cadinhos com filtro antes da filtração;
6. Colocar na estufa a uma temperatura entre 103°C e 105°C durante 24h e posteriormente levar ao exsiccador;
7. Pesar cadinhos após a filtração e registar resultado;

8. Efetuar os cálculos para o teor de SST presentes na amostra.

Na tabela I.2 encontra-se os resultados obtidos para a determinação de sólidos suspensos totais (SST) numa amostra de efluente residual.

Tabela I.2: Resultados obtidos para a determinação dos sólidos suspensos totais (SST).

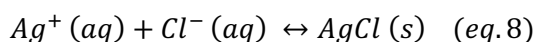
Amostra	massa cadinho inicial (g)	massa cadinho + amostra (g)	Δ massa (g)	Concentração (mg SST/L)	$\overline{\text{Concentração}}$ (mg SST/L)
A1	41,1579	41,1579	0	0	0,0045
A1 duplicado	39,134	39,1367	0,0027	0,009	

I.3. Determinação de cloretos pelo método de Mohr

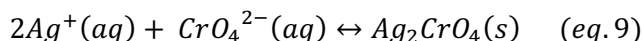
Princípio do método

Este método volumétrico é importante para a determinação de cloretos, uma vez que há precipitação de um sal (halogenato ou tiocianato) de prata [28].

Esta determinação baseia-se numa volumetria direta de precipitação (equação 8):

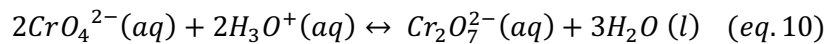


Como se trata de uma volumetria, o ponto final é obtido pelo método de Mohr, onde se forma um precipitado adicional de cromato de prata, após a precipitação de cloreto da amostra (equação 9):



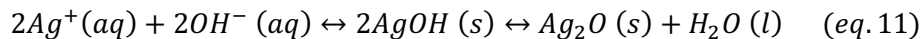
Durante a titulação, o cloreto de prata (AgCl) precipitará primeiro (de cor branca) após se ultrapassar o ponto de equivalência. O Ag^+ , na reação, aumentará a sua concentração e aí a precipitação de Ag_2CrO_4 (cor vermelha). O ponto final da titulação é indicado por esta precipitação.

Para indicar o ponto final, pelo método de Mohr, exige que o meio reacional seja aproximadamente neutro, $6,5 \leq pH \leq 10$. Em meio ácido, o equilíbrio (equação 10):



Vai deslocar-se no sentido direto, diminuindo a concentração de CrO_4^{2-} em solução e aumentando a concentração de Ag^+ , onde é essencial para a precipitação de Ag_2CrO_4 .

Em meio alcalino ($ph \geq 10$) precipita Ag_2O (equação 11):



Pela equação 11, o catião monovalente de prata é consumido levando à não estequiometria da reação de titulação. Para efeitos de ajustamento de acidez, utiliza-se $CaCO_3$ sólido [28].

Material

- Balão volumétrico de 100,00 mL;
- Bureta de 25,00 mL;
- Gobelés;
- Matrizes de 250 mL;
- Pipetas volumétricas.

Reagentes

- Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$);
- Solução de cromato de potássio (K_2CrO_4) 5% (m/v);
- Solução de dextrina 2% (m/v);
- Solução padrão de nitrato de prata ($AgNO_3$) 0,1 mol/L;
- Água desionizada;
- Amostra (efluente industrial têxtil).

Procedimento

Para a determinação de cloretos, é necessário realizar dois ensaios, um prévio que consiste em determinar a concentração de cloretos na amostra e um segundo ensaio onde se pretende dosear a quantidade de cloretos no efluente em estudo [28].

1. Ensaio Prévio

- Num matraz de 250 mL, medir 1 mL de efluente, 50 mL de água desionizada e adicionar, com precaução, carbonato de cálcio até que não se dissolva mais;
- Adicionar 5 mL da solução de dextrina e 1 mL da solução de cromato de potássio;
- Titular com a solução padrão de nitrato de prata até ao aparecimento de uma coloração castanha avermelhada pálida persistente à agitação;
- Proceder à concentração aproximada do cloreto no efluente;

Na tabela A.17 está presente os resultados obtidos na determinação de cloretos pelo método de Mohr.

Tabela I.3: Resultados obtidos na determinação de cloretos pelo método de Mohr.

Ensaio	V _{inicial} (mL)	V _{final} (mL)	Concentração (mol/L)	$\overline{\text{Concentração}}$ (mol/L)	$\overline{\text{Concentração}}$ (mg/L)
1	0,6	4,6	4,1670	0,00626	222,03
2	5,0	9,2	0,00606		
3	9,2	13,4	0,00636		

I.4. Determinação de sulfatos por turbidimetria

Princípio do método

A turbidimetria é um método espectrofotométrico que se baseia quando um feixe de radiação eletromagnética atravessa uma solução com partículas em suspensão e parte dessa radiação é dispersa/refletida pelas partículas em suspensão (dependendo do tamanho da partícula e do comprimento de onda da radiação incidente). A radiação eletromagnética medida é a que é dispersa na zona do visível [29].

Assim, a concentração do material disperso relaciona-se com a radiação incidente da seguinte forma (equação 12):

$$S = k * b * C \quad (\text{eq. 12})$$

Em que:

S – turbidância;

k – Constante de proporcionalidade (coeficiente turbidimétrico);

C – Concentração da espécie envolvente (mol/L)

Para a determinação de sulfatos no efluente residuais em estudo, têm-se que garantir que se forma uma mistura coloidal. Este procedimento envolve a adição, em meio ácido, de uma solução de cloreto de bário contendo *tween 20* [29].

Material

- Balança analítica;
- Balão volumétrico de 100,00 mL;
- Cuvetes de plástico (b=1 cm);
- Espectrofotómetro de UV/VIS (feixe duplo);
- Matrizes de 125 mL.

Reagentes

- Solução de HCl (1:10);
- Solução de cloreto de bário com *tween 20*;
- Sulfato de sódio;
- Efluente (amostra);
- Água desionizada.

Procedimento

1. Preparação das soluções padrão de sulfato

- Preparação de 100,00 mL de uma solução stock de sulfato 250 mg/L;
- Preparar o branco e 5 padrões de sulfato em matrizes de 125 mL, colocando sucessivamente os volumes dos diferentes reagentes indicados na tabela a seguir;
- Agitar vigorosamente as diferentes soluções e deixar repousar durante 15 minutos.

2. Preparação da amostra

- Preparar a amostra, igual aos padrões, exceto a adição de água desionizada que é substituída por amostra.

3. Análise turbidimétrica

- Seleção do comprimento de onda a 650 nm no espectrofotómetro;
- Leitura em triplicado das turbidâncias quer dos padrões como da amostra;

Na tabela I.4 encontra-se presente as preparações necessárias a realizar para efetuar-se a curva de calibração para a determinação de sulfatos.

Tabela I.4: Preparação das soluções padrões de sulfato

Solução	V_{sulfato stock} (mL)	V_{água desionizada} (mL)	V_{sol.HCl} (mL)	V_{sol. BaCl2 c/ tween 20} (mL)
Branco	----	39,00	1,00	5,00
P1	1,00	38,00	1,00	5,00
P2	3,00	36,00	1,00	5,00
P3	5,00	34,00	1,00	5,00
P4	7,00	32,00	1,00	5,00
P5	9,00	30,00	1,00	5,00

Em seguida, na tabela I.5 encontra-se presente a absorvância, a média de absorvâncias e a concentração das soluções que foram utilizadas para a construção da curva de calibração para determinação de sulfatos.

Tabela I.5: Resultados obtidos para a determinação da curva de calibração para determinação de sulfatos.

Ensaio	Absorvância	Média de Absorvâncias	Concentração (mg/L)
Branco	0,000	0,000	0
	0,000		
	0,000		
P1	0,035	0,037	0,0008213
	0,036		
	0,039		
P2	0,086	0,086	0,002640
	0,087		
	0,084		

P3	0,141	0,145	0,004620
	0,146		
	0,147		
P4	0,227	0,228	0,006808
	0,229		
	0,229		
P5	0,297	0,298	0,009000
	0,297		
	0,299		

Na figura I.1 encontra-se a curva de calibração para determinação de sulfatos.

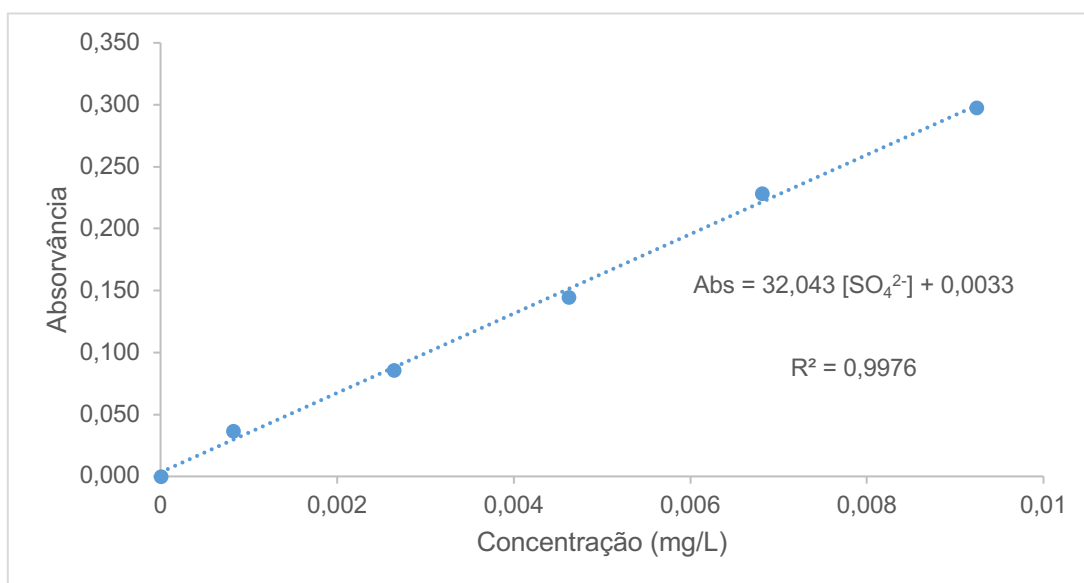


Figura I.1: Curva de calibração para determinação de sulfatos num efluente residual.

O efluente recolhido (com um fator de diluição, F_d , de 1,6x), apresentou uma absorvância média de 0,165. Assim de acordo com a equação 13, determinou-se o teor em sulfatos na amostra analisada.

$$\text{Abs} = 32,043 [\text{SO}_4^{2-}] + 0,0033 \quad (\text{eq. 13})$$

$$(\Rightarrow) 0,165 = 32,043 [\text{SO}_4^{2-}] + 0,0033$$

$$(\Rightarrow) [\text{SO}_4^{2-}] = 0,005054 \text{ mg/L}$$

$$(\Rightarrow) [\text{SO}_4^{2-}] * F_d = 0,005054 * 1,6 = \mathbf{0,0081 \text{ mg/L}}$$

I.5. Determinação da condutividade

Princípio do método

A condutividade, k ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$), é um parâmetro que mede a quantidade de corrente elétrica que uma solução aquosa consegue transportar. Esta depende da presença de iões, do tipo de iões presentes, na concentração total e a temperatura a que se realiza a determinação [27].

Normalmente, a maioria dos compostos inorgânicos apresentam uma boa condutividade e boa capacidade de transportar a corrente elétrica. Quanto aos compostos orgânicos, tal não acontece uma vez que estes não apresentam a devida afinidade no que diz respeito à passagem de corrente elétrica.

Por vezes, na determinação deste parâmetro, ocorrem erros nos valores obtidos, por isso, deve-se ter em atenção a origem desses erros. Esses problemas na obtenção de bons resultados estão relacionados com a obstrução do elétrodo e/ou circulação inadequada da amostra aquando do momento de leitura [27].

Material

- Condutímetro equipado com elétrodo de condutividade;
- Termómetro;
- Gobelés.

Reagentes

- Água desionizada;
- Efluente têxtil (amostra).

Procedimento

1. Ligar o equipamento e proceder à sua calibração;
2. Leitura dos padrões (fornecidos pelo laboratório de tecnologias do ISEP);
3. Introdução da amostra num gobelé;
4. Leitura da condutividade da amostra em triplicado.

Na tabela I.6 está presente as leituras realizadas para a determinação da condutividade e a média obtida.

Tabela I.6: Leituras realizadas para a determinação da condutividade média obtida.

Leitura	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
1	1950	~ 1952
2	1952	
3	1953	

I.6. Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO)

Princípio do método

A carência química em oxigénio (CQO), é um parâmetro utilizado como medida do oxigénio equivalente à fração de matéria orgânica e mineral que possa ser oxidada.

Neste parâmetro, o oxidante natural (o O_2) é substituído por outras substâncias químicas oxidantes, que podem ser o dicromato, cério IV, iodato e permanganato, pelas suas características oxidantes. O que é mais usual na análise do CQO é o recurso ao dicromato como oxidante. Esta determinação é frequentemente utilizada como forma de se quantificar a quantidade de poluentes em águas naturais e residuais, como é o caso [24].

O princípio utilizado para a determinação de CQO consiste na digestão com dicromato de potássio, com a presença de um catalisador. Durante a digestão, o ião dicromato vai oxidar toda a matéria presente, originando-se uma coloração concordante com a concentração de CQO presente na amostra, que pode ir desde amarela até verde. O desenvolvimento de cor e, conseqüentemente, a quantificação do CQO deve-se à redução do anião dicromato a catião crómio III [27].

Material

- Reator de digestão (marca: *VELP*);
- Tubos de ensaio;
- Gobelés;

Reagentes

- Solução catalisadora;
- Solução digestora

Procedimento [30]

1. Ligar o reator e programar a temperatura a 150°C
2. Homogeneizar a amostra e pipetar 2,5 mL para o interior de um tubo de ensaio, já contendo a solução digestora (1,5 mL) e a solução catalisadora (3,5 mL);
3. Tapar os tubos de ensaio rapidamente, homogeneizar e limpar cuidadosamente e introduzir no reator. Colocar os tubos a digerir durante 2 horas. Repetir o mesmo procedimento para as restantes amostras.
4. No final do tempo retirar os tubos do reator e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.
5. Medir o teor de CQO pelo método colorimétrico.

A tabela I.7 apresenta os resultados obtidos na determinação do CQO.

Tabela I.7: Resultados obtidos na determinação da Carência Química de Oxigénio.

Ensaio	Concentração (mg/L O ₂)	Concentração (mg/L O ₂)
Branco	0	0
Amostra 1	664	687
	665	
	665	
Amostra 1 duplicado	709	
	709	
	710	

I.7. Determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅)

Princípio do método

Os microrganismos presentes ou adicionados (intencionalmente) a uma amostra de água que contenha matéria orgânica biodegradável usam o oxigénio para as suas funções vitais e produzem um volume equivalente de dióxido de carbono [31].

Se este processo for desenvolvido num sistema fechado e se o dióxido de carbono for absorvido por meio de uma base forte, pode ser medido o decréscimo da pressão interna do sistema.

Este equipamento é constituído por um sensor eletrónico, um suporte de NaOH e um sistema de agitação por cada garrafa de amostra, num total de 6. O equipamento mede e memoriza os valores de CBO em intervalos de 24h (num total de 5 valores) num período de 5 dias [31].

Para a determinação deste parâmetro utilizou-se o método de OxyTop IS6.

Preparação da amostra e realização do ensaio

1. Verificar se o pH da amostra em estudo se situa na gama de valores de 6,5 e 7,5. Caso seja necessário corrigir utilizando uma solução acertadora de pH ácida ou básica de acordo com o pH obtido;
2. Estimar o valor de CBO das amostras de forma a que a medição seja efetuada numa escala adequada. Pode realizar-se a aproximação: $CBO=0,5xCQO$;
3. De acordo com valores tabelados escolher a gama de trabalho de CBO e escolher o volume de amostra a medir, em mL. De acordo com o objeto de estudo utilizou-se a gama de [0-400] mg/L onde se mediu 164 mL de amostra;
4. Colocar nas garrafas inóculo preparado. Este foi previamente preparado com lamas retiradas das instalações do ISEP. Normalmente é equivalente a 10% do volume de amostra;
5. Com o mesmo volume de amostra efetuar um ensaio em branco com água desionizada;
6. Colocar barras magnéticas nos frascos;
7. Introdução de NaOH no suporte (cápsula preta);
8. Introduzir os ensaios realizados dentro de uma incubadora e regular a temperatura desejada (temperatura cerca de 20°C);
9. Esperar cerca de 15 minutos para que se atinja o equilíbrio térmico entre o equipamento e as amostras. Após esse tempo colocar um sensor sob cada garrafa e fechar;
10. Realizar a programação do sensor e ao fim de 5 dias realizar as leituras de CBO. Multiplicar os valores obtidos por 10.

Na tabela I.8 encontra-se os resultados obtidos na determinação de CBO_5 . Os valores apenas são os referentes ao 5º dia de inoculação, onde se garantiu que a reação estava completa.

Tabela I.8: Resultados obtidos na determinação de CBO₅ pelo método Oxitop IS6.

Ensaio	Leitura
Branco	2
Amostra	16
Amostra 1 duplicado	30
$\overline{CBO_5}$ (mg/L O ₂)	230

I.8. Determinação de Azoto total

Princípio do método

Na caracterização das águas residuais, o azoto apresenta vários estados de oxidação (nitratos, nitritos, amónia e azoto orgânico). Todas estas formas de azoto, são bioquimicamente conversíveis, fazendo parte do ciclo de azoto.

Para a determinação do azoto total, estão incluídos os nitratos, nitritos, amónia e o azoto orgânico [32].

Procedimento para a realização do ensaio

1. Ligar o equipamento (SHIMADZU TOC-VWS/VWP) no painel frontal, e em seguida, ligar o gerador de ozono na unidade TN no botão inferior lateral direito;
2. Premir F4 [conditions] no menu inicial – Furnace ON e todos os SSM OFF;
3. Usando as setas presentes no painel do equipamento selecionar a opção “TN Power On” com o botão “Select”;
4. Premir F1 [Return];
5. Aguardar até que o equipamento estabilize (cerca de 30 minutos);
6. Premir F4 [Background Monitor] para visualizar durante esse período o aumento da temperatura e a estabilidade/instabilidade da linha de base no gráfico. (Temperatura de operação do forno a 719 °C)

Em seguida, procedeu-se à análise das amostras propriamente ditas, em que se procedeu da seguinte forma:

1. Premir a tecla [Measure Sample];

2. Atribuição de um nome à amostra (no presente estudo designou-se por A1 e A1 DUP) e premir a tecla [Enter];
3. Premir F5 [para opção de TN], uma vez que a análise pretendida foi a determinação de azoto total;
4. Utilizando as setas presentes no painel do equipamento para deslocar o cursor no ecrã e escolher a curva de calibração nº4 referente ao método de determinação de azoto total (TN);
5. Premir a tecla [Enter] e selecionar o nº de injeções da amostra (duas a três no máximo. Neste estudo realizaram-se duas);
6. Premir novamente [Enter];
7. Colocar o tubo de aspiração na amostra;
8. Premir a tecla [Next];
9. Verificar se a indicação “ready” está iluminada e a tecla [Start] a piscar e aí premir;
10. No final da leitura de cada amostra, o equipamento emite um sinal sonoro (premir F1 [add injection] se se quiser fazer mais uma leitura além das pré-definidas);
11. Entre amostras premir [Next] e [Start];
12. Para finalizar a análise, premir F6 [Exit Measurement];

Na tabela I.9 está presente os resultados obtidos na determinação de azoto total.

Tabela I.9: Resultados obtidos na determinação de azoto total do efluente

Leitura	Concentração (mg N/L)	<i>Concentração</i> (mg N/L)
Amostra 1	6,034	5,98
Amostra 1 duplicado	5,919	

I.9. Determinação de Fósforo Total

Princípio do método

O fósforo está presente em águas residuais e em águas naturais, sob a forma de fosfatos, que podem ser classificados como orto-fosfatos, fosfatos condensados e fosfatos organicamente ligados. Eles estão presentes em solução, em partículas ou detritos, ou nos corpos de organismos aquáticos.

O fósforo é essencial para o crescimento de organismos e pode ser o nutriente que limita a produtividade primária de um corpo de água [27].

Procedimento para a realização do ensaio

Na realização deste parâmetro foi necessário proceder-se a uma digestão, que consistiu em [33]:

- Recolha de 50,00 mL de amostra. Como a amostra ficou rosada, adicionar algumas gotas de ácido sulfúrico até descolorar;
- Adicionar 1 mL de solução de ácido sulfúrico;
- Adicionar cerca de 0,5 g de persulfato de potássio;
- Levar à fervura cerca de 30 a 40 minutos, até existir cerca de 10% do volume inicial;
- Arrefecer a amostra e posteriormente diluir com 30 mL de água desionizada;
- Adicionar 1 gota de fenolftaleína;
- Neutralizar com NaOH 1N até aparecimento de coloração rosa;
- Perfazer com um balão volumétrico 50,00 mL;
- Leitura no DR 2000, seguindo o protocolo indicado no manual.

Na tabela I.10 encontra-se os resultados obtidos na determinação do fósforo total.

Tabela I.10: Resultados obtidos na determinação de fósforo total para um efluente residual.

Ensaio	Concentração (mg/L P)	$\overline{\text{Concentração}}$ (mg/L P)
Branco	0	0
Amostra 1	1,31	1,32
	1,32	
	1,31	
Amostra 1 duplicado	1,3	
	1,32	
	1,33	