



Ana Beatriz Batista da Silva

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Identificação de oportunidades de
melhoria no sistema de monitorização e
controlo de qualidade de cor na fibra
acrílica tinta**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Engenheiro Rui Manuel Barata Dias,
Engenheiro de design processual e de
desenvolvimento de produtos,
Fisipe – Fibras Sintéticas de Portugal, SA

Coorientador: Doutora Ana Maria Martelo Ramos,
Professora Associada,
Faculdade de Ciências e Tecnologias da
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira

Arguente(s): Engenheiro Ricardo Filipe Borges dos Santos Caldas



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2012

Ana Beatriz Batista da Silva

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Identificação de oportunidades de
melhoria no sistema de monitorização e
controlo de qualidade de cor na fibra
acrílica tinta**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Engenheiro Rui Manuel Barata Dias,
Engenheiro de design processual e de
desenvolvimento de produtos,
Fisipe – Fibras Sintéticas de Portugal, SA

Coorientador: Doutora Ana Maria Martelo Ramos,
Professora Associada,
Faculdade de Ciências e Tecnologias da
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira

Arguente(s): Engenheiro Ricardo Filipe Borges dos Santos Caldas

Direitos de cópia

Autorizo os direitos de cópia da presente tese de mestrado, denominada “Identificação de oportunidades de melhoria no sistema de monitorização e controlo de qualidade de cor de fibra acrílica tinta”.

A Faculdade de Ciências e Tecnologias e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

À minha mãe pelo apoio incondicional.

“Na realidade trabalha-se com poucas cores. O que dá a ilusão do seu número é o facto de serem colocadas no seu justo lugar.”

“Faço sempre o que não consigo para aprender o que não sei.”

Pablo Picasso (1881-1973)

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à administração da FISIFE, S.A pela oportunidade concedida em estagiar nesta conceituada empresa.

Ao Engenheiro Rui Dias agradeço a orientação, apoio, ajuda e atenção sempre demonstradas assim como o tempo que dispensou para que a realização deste trabalho decorresse da melhor forma possível.

À professora Ana Ramos agradeço a dedicação, disponibilidade e amabilidade que demonstrou sempre que necessitei do seu auxílio assim como a confiança depositada em mim para a realização deste estágio.

Ao Chefe de Laboratório Manuel Monteiro agradeço a constante preocupação e apoio na disponibilização dos meios necessários para a realização deste estágio.

Aos Engenheiros Paulo Correia e Ricardo Caldas agradeço a preocupação e o interesse demonstrados no decorrer do estágio.

Ao Serviço de Reprodução de Cores, nomeadamente a Joana Fernandes, Vera Dias e Sofia Basto, agradeço a paciência, dedicação e ajuda dada tanto na formação como na realização do meu trabalho. Graças a elas consegui realizar o estágio pretendido da forma mais eficaz possível, aprendendo ao mesmo tempo técnicas fundamentais para a elaboração deste trabalho.

A todos os funcionários da FISIFE, principalmente ao pessoal dos Laboratórios de Análises Físicas e Químicas e aos Técnicos de Controlo da Cor agradeço a simpatia e a ajuda facultada para o desenvolvimento de determinados ensaios ao longo destes seis meses.

Aos meus colegas de estágio Ana Sofia Silva, Carina Tavares e Pedro Constantino agradeço a constante boa disposição, apoio e força que me transmitiram ao longo dos seis meses de estágio assim como as longas discussões que levaram à elaboração deste trabalho.

A todos os meus professores agradeço a dedicação e empenho na transmissão dos seus conhecimentos tendo estes sido determinantes para a minha formação enquanto futura trabalhadora.

À minha família agradeço tudo o que fizeram por mim até hoje desde as preocupações até aos sacrifícios assim como os valores que me transmitiram uma vez que levaram à pessoa que sou hoje.

Por último, mas não menos importante, agradeço também à minha mãe, namorado Edgar Antunes e amigos Sandra Patrício, Gonçalo Silva e André Carneiro pelo apoio incondicional, enorme paciência e força transmitidos ao longo desta etapa marcante da minha vida.

A todos um grande e sincero obrigado!

Resumo

Este trabalho desenvolveu-se na empresa FISIFE no âmbito da melhoria da qualidade fibra tinta pelo processo de *Gel-Dyeing* (um dos processos mais importantes na empresa, representando um dos produtos mais vendidos) e incidiu em três vertentes centradas em,

- 1) Corantes;
- 2) Reprodução de cores;
- 3) Fibras.

Em relação aos corantes foram efectuados dois estudos:

- a) O controlo da qualidade dos corantes ao nível do fornecimento, dado que a empresa depende de diversos fornecedores para a maioria dos corantes individuais. Concluiu-se que o mesmo corante para fornecedores diferentes não é comparável pois a amostra populacional não é a mesma.
- b) A estabilidade das soluções utilizadas para reprodução de cores estudando, em particular, os efeitos da luz, concentração, arejamento e do tempo de armazenamento tendo-se observado que, maioritariamente, as soluções podem ser armazenadas durante um período de 28 dias sem uma perda significativa de actividade.

Na reprodução de cores estudaram-se duas das principais causas de insucessos de produção:

- a) O comportamento pouco reprodutível em laboratório do corante azul 147. Obtiveram-se, com a adição de electrólito, resultados satisfatórios, com o corante a possuir um rendimento próximo ao da fábrica.
- b) A degradação de certos corantes durante o processo de recozimento provoca que a mesma receita em laboratório e na fábrica origine cores diferentes. Assim, compararam-se os resultados colorimétricos entre 110 testes de laboratório e as respectivas produções e determinou-se que para uma maior concentração de corantes numa produção, o ajuste necessário realizar nos factores correctivos existentes é também menor.

Por fim, no que respeita às fibras, desenvolveu-se um novo método de determinação do valor de saturação da fibra. Com base neste método, foi estudado um caso real numa fibra que apresentava anomalias de tingimento observando-se que a capacidade de tingimento era inferior (menor valor de saturação) à do padrão.

Palavras-Chave: Colorimetria; Controlo de qualidade; Corante; Fibra acrílica; Fotossensibilidade; Tingimento.

Abstract

This work was developed at FISIFE in the scope of improving quality of inline dyed fiber by the Gel-Dyeing process (one of the most important processes in the company, representing one of the most sold) focused on three areas centred,

- 1) Dyes;
- 2) Colour reproduction;
- 3) Fibers.

As for the dyes were conducted two studies:

- a) The quality control of dyes in supply as the company depends on various suppliers for most individual dyes. Was concluded that the same dye for different suppliers couldn't be compared since the sample's population isn't the same.
- b) The stability of the solutions used for studying colour reproduction, in particular, the effects of light, concentration, aeration and storage time has been observed that, mainly, the solutions can be stored for a period of 28 days without significant loss of activity.

In colour reproduction were studied two major causes of failures of production:

- a) The behaviour in laboratory poorly reproducible of blue dye 147. It is concluded that with the addition of electrolyte were obtained satisfactory results with the dye possessing a yield close to the factory.
- b) The degradation of certain dyes during the annealing process causes that the same recipe in laboratory and factory origin different colours. Thus, comparing the results of 110 colorimetric tests in laboratory and the respective production was determined that for a higher concentration of dyes in production, higher is the adjustment needed to do on corrective factors applied on dyes.

Finally, as regards fibers, was developed a new method for determining the saturation value of the fiber. Based on this method, a case has been studied in a real fiber that had anomalies dyeing observing that dyeing ability was lower (lower saturation value) to the standard.

Keywords: Acrylic Fibers; Colorimetry; Dyeing; Dye; Fotosensibility; Quality control.

Índice

Direitos de cópia.....	i
Agradecimentos.....	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Índice	xi
Índice de figuras	xvii
Índice de tabelas	xxiii
Lista de siglas e abreviaturas.....	xxv
1. FISIPE – Fibras Sintéticas de Portugal, SA	1
1.1. Os Produtos FISIPE	2
1.2. O Processo de Produção da FISIPE	2
1.2.1. Área de Polimerização Contínua (Área CP)	4
1.2.2. Área de Preparação de Xarope (Área DP)	4
1.2.3. Área de <i>Spinning</i> (Área SP).....	4
1.2.4. Área de Corte e Embalagem (Área CB).....	4
1.2.5. Área de Conversão de Cabo – Tow-to-Top (Área TT).....	5
1.2.6. Área de Fiação Open-End (Área OE)	5
1.2.7. Área de Recuperação de Solvente (Área SR)	5
1.2.8. Área de Utilidades (Área UT)	5
1.2.9. Armazenagem de Fibra.....	5
1.2.10. Parque de Tanques (Área TF)	6
1.2.11. Oficinas	6
1.2.12. Armazém de Matérias-Primas e Peças de Reserva	6
1.2.13. Laboratórios	6
1.2.14. Instalação Piloto (Área IP)	6
1.3. Área de <i>Spinning</i>	6
1.4. Preparação e alimentação de corantes na Área de <i>Spinning</i>	8
1.4.1. Cozinha de corantes	8
1.4.2. Alimentação de corantes.....	8

1.4.3.	Efluentes tintos	8
1.4.4.	Retardador	9
2.	Contextualização e objectivos	11
3.	Enquadramento teórico	15
3.1.	Colorimetria	15
3.1.1.	Primeiras experiências	15
3.1.2.	O olho humano	17
3.1.3.	A luz.....	19
3.1.4.	Medição de cor	21
3.1.5.	O espaço cor	22
3.1.6.	Controlo de qualidade da cor	25
3.2.	Tingimento	26
3.2.1.	Tingimento de fibra acrílica	26
3.2.1.1.	Reacções de polimerização	27
3.2.2.	Corantes	28
3.2.2.1.	Corantes catiónicos	28
3.2.2.2.	Propriedades dos corantes catiónicos	29
3.2.3.	Mecanismo de tingimento	30
3.2.4.	Etapas do processo de tingimento.....	31
3.2.4.1.	Adsorção superficial do corante na superfície da fibra	31
3.2.4.2.	Difusão do corante	31
3.2.4.3.	Fixação	31
3.2.5.	Saturação	32
4.	Metodologia e equipamento	33
4.1.	Controlo de qualidade dos corantes ao nível do fornecimento	33
4.2.	Estudo da estabilidade das soluções utilizadas no SRC	33
4.2.1.	Preparação das soluções.....	34
4.2.2.	Escolha da receita a ser utilizada no tingimento.....	34
4.2.3.	Preparação da fibra utilizada no tingimento.....	34
4.2.4.	Constituintes do meio utilizado no tingimento.....	34
4.2.4.1.	Solução-tampão e amaciador.....	34

4.2.4.2.	Retardador	35
4.2.4.3.	Água	35
4.2.5.	Execução dos tingimentos	35
4.2.5.1.	Ciclo de tingimento	35
4.3.	Estudo do comportamento pouco reprodutível em laboratório do corante 147	36
4.4.	Determinação do valor de saturação	37
4.4.1.	Método tradicional	37
4.5.	Equipamento	37
5.	Apresentação e discussão de resultados.....	43
5.1.	Controlo de qualidade dos corantes a nível de fornecimento	43
5.1.1.	Dystar	43
5.1.1.1.	Corantes Amarelos	43
5.1.1.2.	Corantes Vermelhos	45
5.1.1.3.	Corantes Azuis	47
5.1.1.4.	Corante Violeta	49
5.1.1.5.	Branqueador óptico	49
5.1.2.	Huntsman	50
5.1.2.1.	Corantes Amarelos	50
5.1.2.2.	Corantes Vermelhos	50
5.1.2.3.	Corantes azuis.....	51
5.1.2.4.	Branqueador óptico	52
5.1.3.	Yorkshire	53
5.1.3.1.	Corantes Amarelos	53
5.1.3.2.	Corantes Vermelhos	54
5.1.3.3.	Corantes Azuis	56
5.1.3.4.	Corante Violeta	57
5.1.4.	Setas Kimya	57
5.1.4.1.	Corantes Azuis	59
5.1.5.	Dongwu	60
5.1.6.	Clariant	61
5.1.7.	Tabela resumo	62

5.2.	Estudo da estabilidade das soluções utilizadas no SRC	64
5.2.1.	Tempo de armazenamento, concentração e fotossensibilidade	64
5.2.1.1.	Corante Y21.....	65
5.2.1.2.	Corante Y28.....	68
5.2.1.3.	Corante R14	71
5.2.1.4.	Corante R15	74
5.2.1.5.	Corante R18	74
5.2.1.6.	Corante R46	77
5.2.1.7.	Corante B3.....	83
5.2.1.8.	Corante B41.....	86
5.2.1.9.	Corante B145.....	89
5.2.1.10.	Corante B147.....	92
5.2.1.11.	Corante B159.....	95
5.2.1.12.	Corante V16.....	98
5.2.1.13.	Branqueador óptico	101
5.2.1.14.	Tabela Resumo	105
5.2.2.	Tempo de armazenamento e arejamento.....	106
5.2.2.1.	Corante Y21.....	106
5.2.2.2.	Corante R15	107
5.2.2.3.	Corante B147.....	107
5.2.2.4.	Corante V16.....	108
5.2.2.5.	Branqueador óptico	109
5.3.	Estudo do comportamento pouco reprodutível em laboratório do corante azul 147 .	109
5.3.1.	Temperatura de tingimento e quantidade de retardador utilizada no banho de tingimento	110
5.3.2.	Temperatura de tingimento e de electrólito utilizada no banho de tingimento	113
5.4.	Análise da degradação de certos corantes durante o processo de recozimento.....	113
5.4.1.	Corante R18	114
5.4.2.	Corante R46	116
5.4.3.	Corante B41	118

5.4.4.	Corante B159	119
5.5.	Determinação do valor de saturação	121
5.5.1.	Amostra Padrão	123
5.5.2.	Amostra 1	124
5.5.3.	Amostra 2	124
6.	Conclusão.....	126
6.1.	Perspectivas de trabalho futuro.....	127
7.	Bibliografia	129
8.	Anexos.....	131
8.1.	Anexo A – Absorvância padrão dos diferentes corantes utilizados na fábrica	131

Índice de figuras

Figura 1.1 Descrição sumária das instalações fabris da FISIFE	3
Figura 1.2 Área de <i>Spinning</i>	7
Figura 1.3 Mesa de lavagem do tipo TM.....	7
Figura 3.1 Experiência para a correspondência de cores desenvolvida por Hermann Graßmann.....	15
Figura 3.2 Funções de correspondência de cores	16
Figura 3.3 Sistema vectorial RGB num sistema XYZ.....	16
Figura 3.4 Funções de correspondência de cores no sistema XYZ	17
Figura 3.5 Componentes do olho humano	18
Figura 3.6 Sensibilidade dos cones	19
Figura 3.7 Espectro do iluminante D65	20
Figura 3.8 Espectro do iluminante A	20
Figura 3.9 Espectro de reflectância de superfícies vermelha (a), verde (b) e azul (c)	22
Figura 3.10 Diagrama de ferradura	23
Figura 3.11 Espaço cor LAB.....	24
Figura 3.12 Espaço de cor absoluto, no plano a-b.....	25
Figura 3.13 Comparação de amostras com o respectivo padrão	25
Figura 3.14 Reacção de polimerização de fibras acrílicas com formação de grupos sulfato	27
Figura 3.15 Reacção de Fenton donde resulta a formação do ião sulfato	27
Figura 3.16 Reacção de polimerização de fibras acrílicas com formação de grupos sulfonato	27
Figura 3.17 Estrutura geral dos corantes catiónicos	28
Figura 3.18 Estrutura geral de difenilamina	28
Figura 3.19 Azul básico 47	29
Figura 3.20 Azul básico 54	29
Figura 3.21 Reacção de formação dos <i>dye-sites</i> presentes na fibra.....	30
Figura 3.22 Dissociação do sal de corante	30
Figura 3.23 Ligação do corante à fibra (tingimento).....	30
Figura 3.24 Potencial zeta em função do número de moléculas de corante adsorvidos na fibra.....	31
Figura 4.1 Exemplo de frascos (vidro claro e fumado) utilizados para a preparação das soluções	33
Figura 4.2 Ciclo de tingimento.....	36
Figura 4.3 Balança doseadora utilizada na preparação de soluções	38
Figura 4.4 Máquina de pipetar / doseadora utilizada na preparação dos copos de tingimento	38
Figura 4.5 Máquina de tingimento 1	39
Figura 4.6 Máquina de tingimento 2.....	39
Figura 4.7 Espectrofotómetro 1	39
Figura 4.8 Espectrofotómetro 2.....	40
Figura 4.9 Estufa utilizada para a secagem das amostras tingidas.....	40
Figura 4.10 Carda utilizadas nas amostras tingidas	41

Figura 5.1 Representação gráfica da actividade do corante Y21 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012.....	44
Figura 5.2 Representação gráfica da actividade do corante Y28 fornecido à empresa pela Dystar entre 2008 e 2012.....	44
Figura 5.3 Representação gráfica da actividade do corante R14 fornecido à empresa pela Dystar entre 2008 e 2011.....	45
Figura 5.4 Representação gráfica da actividade do corante R15 fornecido à empresa pela Dystar entre 2008 e 2011.....	45
Figura 5.5 Representação gráfica da actividade do corante R46 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012.....	46
Figura 5.6 Representação gráfica da actividade do corante R18 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012.....	46
Figura 5.7 Representação gráfica da actividade do corante B159 fornecido à empresa pela Dystar entre 2009 e 2012.....	47
Figura 5.8 Representação gráfica da actividade do corante B3 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012.....	47
Figura 5.9 Representação gráfica da actividade do corante B41 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012.....	48
Figura 5.10 Representação gráfica da actividade do corante B147 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012.....	48
Figura 5.11 Representação gráfica da actividade do corante V16 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012.....	49
Figura 5.12 Representação gráfica da actividade do branqueador óptico fornecido à empresa pela Dystar entre 2011 e 2012.....	49
Figura 5.13 Representação gráfica da actividade do corante Y28 fornecido à empresa pela Huntsman entre 2007 e 2012.....	50
Figura 5.14 Representação gráfica da actividade do corante R46 fornecido à empresa pela Huntsman entre 2007 e 2012.....	51
Figura 5.15 Representação gráfica da actividade do corante B3 fornecido à empresa pela Huntsman entre 2009 e 2010.....	51
Figura 5.16 Representação gráfica da actividade do corante B145 fornecido à empresa pela Huntsman entre 2010 e 2011.....	52
Figura 5.17 Representação gráfica da actividade do corante B41 fornecido à empresa pela Huntsman entre 2010 e 2011.....	52
Figura 5.18 Representação gráfica da actividade do branqueador óptico fornecido à empresa pela Huntsman entre 2007 e 2012.....	53
Figura 5.19 Representação gráfica da actividade do corante Y28 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2006 e 2012.....	54
Figura 5.20 Representação gráfica da actividade do corante Y21 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2010 e 2011.....	54

Figura 5.21 Representação gráfica da actividade do corante R15 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2010 e 2011	55
Figura 5.22 Representação gráfica da actividade do corante R46 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2017 e 2012	55
Figura 5.23 Representação gráfica da actividade do corante B41 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2007 e 2012	56
Figura 5.24 Representação gráfica da actividade do corante B159 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2007 e 2012	56
Figura 5.25 Representação gráfica da actividade do corante V16 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2007 e 2011	57
Figura 5.26 Representação gráfica da actividade do corante Y28 fornecido à empresa pela Setas Kimya entre 2009 e 2011	58
Figura 5.27 Representação gráfica da actividade do corante R46 fornecido à empresa pela Setas Kimya entre 2009 e 2011	58
Figura 5.28 Representação gráfica da actividade do corante V16 fornecido à empresa pela Setas Kimya entre 2009 e 2011	59
Figura 5.29 Representação gráfica da actividade do corante B41 fornecido à empresa pela Setas Kimya entre 2009 e 2011	59
Figura 5.30 Representação gráfica da actividade do corante Y28 fornecido à empresa pela Dongwu em 2011	60
Figura 5.31 Representação gráfica da actividade do corante R46 fornecido à empresa pela Dongwu em 2011	60
Figura 5.32 Representação gráfica da actividade do corante B41 fornecido à empresa pela Dongwu em 2011	61
Figura 5.33 Representação gráfica da actividade do corante FB363 fornecido à empresa pela Clariant entre 2007 e 2012	61
Figura 5.34 Estrutura do corante Y21	65
Figura 5.35 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante Y21 presentes nos frascos claros.....	66
Figura 5.36 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante Y21 presentes nos frascos escuros.....	67
Figura 5.37 Estrutura do corante Y28	68
Figura 5.38 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante Y28 presentes nos frascos claros.....	69
Figura 5.39 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante Y28 presentes nos frascos escuros.....	70
Figura 5.40 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R14 presentes nos frascos claros.....	72
Figura 5.41 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R14 presentes nos frascos escuros.....	73

Figura 5.42 Estrutura do corante R18	74
Figura 5.43 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R15 presentes nos frascos claros.....	75
Figura 5.44 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R15 presentes nos frascos escuros.....	76
Figura 5.45 Estrutura do corante R46	77
Figura 5.46 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R18 presentes nos frascos claros.....	78
Figura 5.47 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R18 presentes nos frascos escuros.....	79
Figura 5.48 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R46 presentes nos frascos claros.....	81
Figura 5.49 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R46 presentes nos frascos escuros.....	82
Figura 5.50 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B3 presentes nos frascos claros.....	84
Figura 5.51 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B3 presentes nos frascos escuros.....	85
Figura 5.52 Estrutura do corante B41	86
Figura 5.53 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B41 presentes nos frascos claros.....	87
Figura 5.54 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B41 presentes nos frascos escuros.....	88
Figura 5.55 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B145 presentes nos frascos claros.....	90
Figura 5.56 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B145 presentes nos frascos escuros.....	91
Figura 5.57 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B147 presentes nos frascos claros.....	93
Figura 5.58 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B147 presentes nos frascos escuros.....	94
Figura 5.59 Estrutura do corante B159	95
Figura 5.60 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B159 presentes nos frascos claros.....	96
Figura 5.61 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B159 presentes nos frascos escuros.....	97
Figura 5.62 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante V16 presentes nos frascos claros.....	99
Figura 5.63 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante V16 presentes nos frascos escuros.....	100

Figura 5.64 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante FB363 presentes nos frascos claros.....	102
Figura 5.65 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante FB363 presentes nos frascos escuros.....	103
Figura 5.66 Espectro das amostras obtidas por tingimento aquando o estudo do corante FB363	104
Figura 5.67 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante Y21 no âmbito do estudo do efeito do arejamento no corante.....	106
Figura 5.68 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R15 no âmbito do estudo do efeito do arejamento no corante.....	107
Figura 5.69 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B147 no âmbito do estudo do efeito do arejamento no corante.....	107
Figura 5.70 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante V16 no âmbito do estudo do efeito do arejamento no corante.....	108
Figura 5.71 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de branqueador óptico no âmbito do estudo do efeito do arejamento no corante	109
Figura 5.72 Influência da temperatura de tingimento e da quantidade de retardador presente no banho de tingimento no rendimento do corante B147	111
Figura 5.73 Influência da temperatura de tingimento e da concentração de electrólito presente no banho de tingimento no rendimento do corante B147	112
Figura 5.74 Representação gráfica da concentração de R18 de amostras fabris e a sua correcção.....	114
Figura 5.75 Ajuste linear para concentrações reduzidas de corante R18 em amostras fabris	115
Figura 5.76 Ajuste linear para concentrações elevadas do corante R18 em amostras fabris.	115
Figura 5.77 Representação gráfica da concentração de R46 de amostras fabris e a sua correcção.....	116
Figura 5.78 Ajuste linear para concentrações reduzidas de corante R46 em amostras fabris	117
Figura 5.79 Ajuste linear para concentrações elevadas do corante R46 em amostras fabris.	117
Figura 5.80 Representação gráfica da concentração de B41 de amostras fabris e a sua correcção.....	118
Figura 5.81 Ajuste linear para concentrações reduzidas de corante B41 em amostras fabris	118
Figura 5.82 Ajuste linear para concentrações elevadas do corante B41 em amostras fabris.	119
Figura 5.83 Representação gráfica da concentração de B159 de amostras fabris e a sua correcção.....	119
Figura 5.84 Ajuste linear para concentrações reduzidas de corante B159 em amostras fabris.....	120
Figura 5.85 Ajuste linear para concentrações elevadas do corante B159 em amostras fabris	120
Figura 5.86 Determinação do valor de saturação utilizando o corante B3	122
Figura 5.87 Determinação do valor de saturação utilizando o corante R18	122
Figura 5.88 Determinação do valor de saturação intrínseco à amostra padrão	123
Figura 5.89 Determinação do valor de saturação intrínseco à amostra 1	124
Figura 5.90 Determinação do valor de saturação intrínseco à amostra 2	124

Índice de tabelas

Tabela 5.1 Tabela resumo do número de amostras analisadas de cada corante e da percentagem destas fora dos parâmetros de especificação para os diferentes fornecedores à empresa.....	62
Tabela 5.2 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante Y21	65
Tabela 5.3 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante Y28	71
Tabela 5.4 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante R15.....	74
Tabela 5.5 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante R18.....	77
Tabela 5.6 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante R46.....	80
Tabela 5.7 Estrutura do corante B3.....	83
Tabela 5.8 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante B3.....	86
Tabela 5.9 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante B41	89
Tabela 5.10 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante B145	92
Tabela 5.11 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante B147	92
Tabela 5.12 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante B159	95
Tabela 5.13 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante V16	101
Tabela 5.14 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do branqueador óptico	104
Tabela 5.15 Período de armazenamento (dias) máximo recomendado para os corantes	105
Tabela 5.16 Fracção de corante, retardador e saturação das receitas escolhidas para o estudo.....	110
Tabela 5.17 Valores obtidos pelo tingimento de 3 amostras com IS diferentes	125
Tabela 8.1 Absorvância padrão dos diferentes corantes utilizados na fábrica	131

Lista de siglas e abreviaturas

Abs – Absorvância [nm]
Abs_{padrão} – Absorvância padrão [nm]
B145 – Azul 145
B147 – Azul 147
B159 – Azul 159
B3 – Azul 3
B41 – Azul 41
CB – Área de corte e embalagem
CIE – Comissão Internacional de Iluminação
CP – Área de polimerização contínua
CUF – Companhia União Fabril
DIW – Água desionizada
DP – Área de preparação de xarope
FB363 – Branqueador óptico
IP – Instalação piloto
MEI – Área de manutenção eléctrica e de instrumentação
MM – Área de manutenção mecânica
OE – Área de fiação *open-end*
PS – Parque de silos
R14 – Vermelho 14
R15 – Vermelho 15
R18 – Vermelho 18
R46 – Vermelho 46
S_F – Valor de saturação
SP – Área de *spinning*
SPM – Máquina de *spinning*
SR – Área de recuperação de solvente
SRC – Serviço de reprodução de cores
TF – Parque de tanques
TT – Área de conversão de cabo
UT – Área de utilidades
V16 – Violeta 16
Y21 – Amarelo 21
Y28 – Amarelo 28

1. FISIFE – Fibras Sintéticas de Portugal, SA

A FISIFE, Fibras Sintéticas de Portugal S.A.; foi criada em 1973 através da associação da CUF com a *Mitsubishi Corporation*. Com esta associação procurou-se incorporar a experiência portuguesa tanto a nível industrial como têxtil com a tecnologia e experiência internacionais dos parceiros japoneses. A inauguração deu-se em 1976 com uma capacidade produtiva de 12.500 ton/ano.

Em 1980 deu-se a primeira expansão da capacidade produtiva da fábrica para 23.000 ton/ano devido, não só ao aumento da procura no mercado nacional, mas também à entrada de Portugal na CEE que “abriu portas” para uma negociação mais facilitada com os mercados internacionais. Nesse mesmo ano iniciou-se a produção de novos tipos de fibra acrílica com o objectivo de melhorar o desempenho desta assim como se deu também o início da aplicação de efeitos especiais.

Uma das grandes apostas da empresa está na Inovação e Desenvolvimento dado que esta tem como principal objectivo a oferta de uma gama de produtos o mais diversificada possível para que a sua competitividade nos diferentes países seja maximizada.

Como tal, em 1995, foi desenvolvido um novo produto (comercialmente designado como *BlackFisivon*) que consiste numa fibra preta pigmentada com negro de fumo.

Para o desenvolvimento das novas tecnologias e também de novas tipologias de fibra foi, em 1999, inaugurada a Unidade Piloto. Nesta, foram desenvolvidas fibras como por exemplo, a fibra tinta pigmentada (comercializada desde 2008 sob a designação *Sunlast*) que pode ser aplicada no exterior graças à sua elevada resistência à luz.

Uma das grandes apostas actuais da empresa incide nas fibras de carbono dadas as suas aplicações técnicas pelo que, em 2008, realizou-se um protocolo com uma empresa Norte Americana onde esta construiu, no perímetro fabril, uma unidade piloto para o desenvolvimento deste tipo de fibra.

Actualmente, a FISIFE é uma empresa praticamente exportadora (exportando cerca de 98% da sua produção) com uma capacidade produtiva de 55.000 ton/ano, sendo que, nos últimos anos, esta não sofreu aumentos devido a ganhos de produtividade por optimização e melhoria de processos.

A prioridade da empresa centra-se, sobretudo, na qualidade e sofisticação dos produtos comercializados e não tanto na sua quantidade pelo que a missão da empresa é:

“Criar valor através do desenvolvimento e aperfeiçoamento de fibras acrílicas inovadoras, que satisfaçam eficazmente os requisitos técnicos e económicos dos mercados alvo, têxteis e técnicos à escala mundial de forma a aumentar a sua competitividade e a dos seus clientes.” (Manual de Acolhimento da FISIFE)

1.1. Os Produtos FISIFE

Actualmente a empresa possui uma vasta gama de produtos que satisfazem as necessidades de inúmeras indústrias, sendo que os mais procurados incidem nas fibras cruas (designadas comercialmente como *Fisivon*), pigmentadas, técnicas e tinta (Gel-Dyed).

Quanto às fibras *Fisivon*, estas possuem inúmeros tipos e variedades que se distinguem pelas suas características (brilho, cor e forma).

A comercialização das fibras FISIFE é feita em 3 formas distintas: cabo (fibra em fita contínua), rama (fibra cortada) ou top (cabo convertido e penteado).

1.2. O Processo de Produção da FISIFE

Na FISIFE o processo de produção possui diversas Produções e Áreas Fabris (ver Figura 1.1).

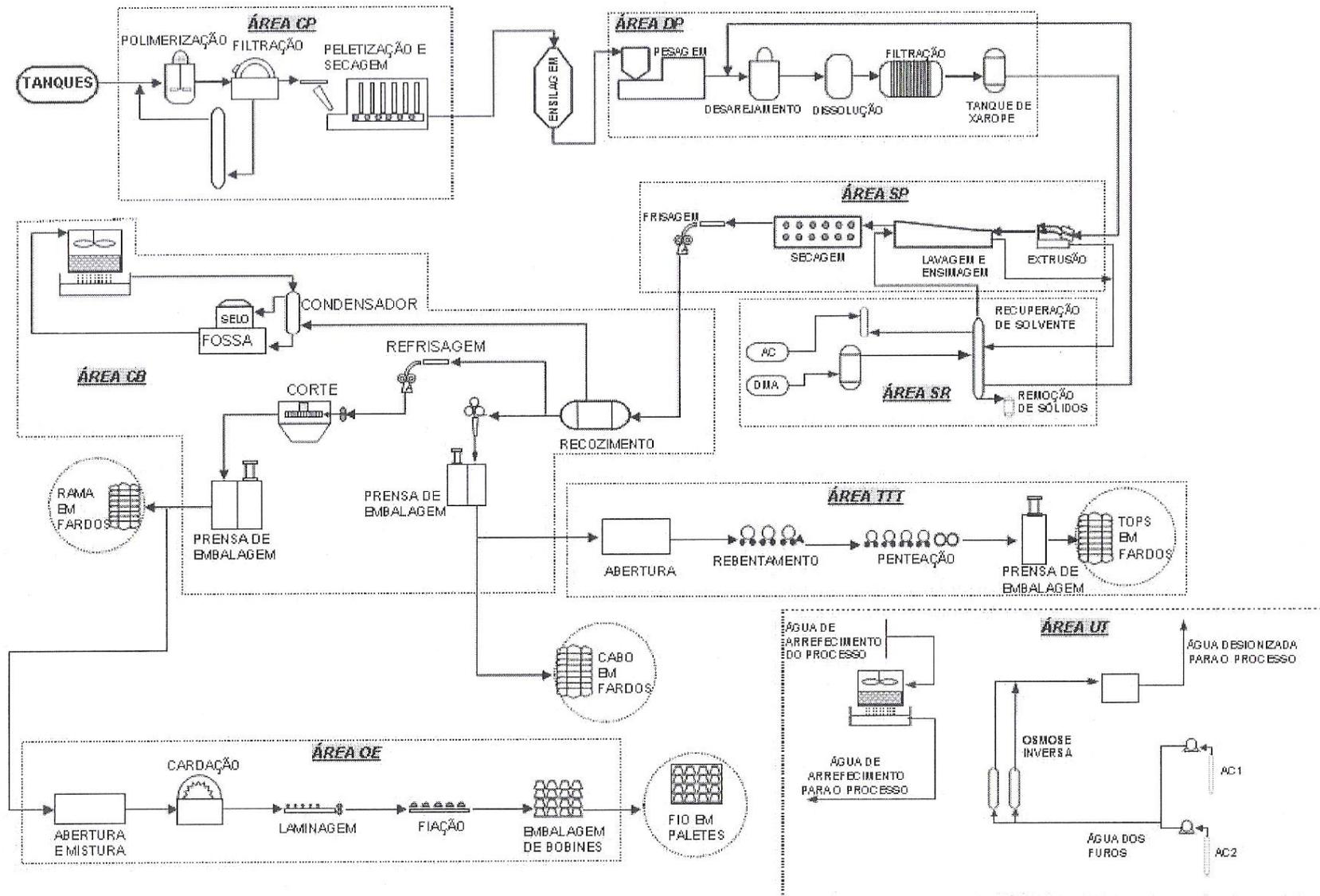


Figura 1.1 Descrição sumária das instalações fabris da FISIFE

1.2.1. Área de Polimerização Contínua (Área CP)

É nesta área que ocorre a formação do polímero pela reacção dos monómeros num reactor sob condições controladas e na presença de diversos aditivos.

À dispersão aquosa obtida é adicionado um inibidor, sendo esta posteriormente submetida a operações de destilação, filtração, lavagem e secagem de forma a se obterem *pellets* de polímero que são desfeitos por um moinho de martelos e transportados pneumáticamente para os silos de armazenagem.

Os monómeros que não reagiram são recuperados num sistema de Recuperação de Monómeros constituído essencialmente por duas etapas de destilação.

1.2.2. Área de Preparação de Xarope (Área DP)

Na Área DP, ao polímero produzido é adicionado um solvente (dimetilacetamida). Contudo, estes à temperatura ambiente são insolúveis pelo que é necessário aquecer a suspensão aumentando a solubilidade do polímero no referido solvente. Posteriormente, esta solução (que possui uma elevada viscosidade) passa por um filtro de prensas com o objectivo de se remover partículas de polímero não dissolvidas. Esta solução (designada como Xarope Brilhante) é bombeada para a Área de Extrusão (SP).

Os resíduos de polímero, xarope e fibra são reprocessados num sistema de recuperação dando origem a uma solução designada como xarope regenerado que é utilizado para a produção de fibra de segunda qualidade.

1.2.3. Área de Spinning (Área SP)

Nesta área é realizada a extrusão do polímero utilizando o xarope produzido na área DP, e recorrendo a uma mistura de solvente/água para que se dê a coagulação dos filamentos.

Estes filamentos são agrupados, lavados e depois estirados com o objectivo de se remover a maior quantidade possível de solvente.

Seguidamente, são submetidos a uma mistura de agentes de acabamento e a etapas de secagem e frisagem sendo, no final, recolhidos em contentores.

Os efluentes resultantes são bombeados para a Área de Recuperação de Solvente (SR).

1.2.4. Área de Corte e Embalagem (Área CB)

A fibra proveniente da Área SP, nesta área, sofre um tratamento térmico com vapor, designado “recozimento”, de forma a que as tensões presentes nesta sejam eliminadas, melhorando as suas propriedades.

Consoante o pedido do cliente, a fibra pode sofrer diferentes tratamentos até se atingir a forma final desejada. Caso se pretenda a expedição da fibra na forma de cabo, basta ser embalada. Por outro lado, caso se pretenda a fibra na forma de rama, esta é novamente frisada e cortada no comprimento desejado. Se, por fim, se desejar uma fibra top esta segue para a Área TT.

1.2.5. Área de Conversão de Cabo – Tow-to-Top (Área TT)

A fibra na forma de cabo é aqui submetida a um conjunto de estiramentos e convertida numa mecha de fibras cortadas. Estas são misturadas e penteadas obtendo-se uma mecha final designada como top.

1.2.6. Área de Fiação Open-End (Área OE)

A FISIFE possui uma área destinada à produção de fio 100% acrílico a partir de rama. Para tal, esta é submetida a processos de abertura, cardação, passagem em laminadoras, fiação e, por fim, embalamento.

1.2.7. Área de Recuperação de Solvente (Área SR)

Os efluentes resultantes do processo são, maioritariamente, aqui processados em etapas, sobretudo, de destilação com vista à maior recuperação possível de água e solvente para serem novamente utilizados nas Áreas DP e SP.

1.2.8. Área de Utilidades (Área UT)

Todas as utilidades no processo fabril são produzidas e fornecidas por esta área. Entre estas destacam-se as águas (industrial, gelada, de refrigeração e desionizada), azoto e ar comprimido.

No caso das utilidades como energia eléctrica e vapor, estas são fornecidas pela FISIGEN (uma central de cogeração em parceria com a EDP).

1.2.9. Armazenagem de Fibra

Antes da expedição da fibra, esta tem de ser submetida a um controlo de qualidade. Só após a sua análise e classificação é que pode ser libertada para ser utilizada pela Direcção Comercial.

1.2.10. Parque de Tanques (Área TF)

Nesta Área são armazenados dois tipos de matérias-primas: as principais (como é o caso do acrilonitrilo) e as secundárias (como, por exemplo, ácido acético) ambas de fluxo contínuo assim como também se armazenam os produtos intermediários (como a dimetilacetamida).

1.2.11. Oficinas

As oficinas prestam um apoio às diferentes áreas realizando manutenções (mecânicas, eléctricas e de instrumentação), calibração e a verificação metrológica dos diversos equipamentos utilizados.

1.2.12. Armazém de Matérias-Primas e Peças de Reserva

Existe ainda um armazém destinado às matérias-primas sólidas e às peças de reserva utilizadas em manutenção.

1.2.13. Laboratórios

As análises físicas e químicas são realizadas nos Laboratórios com o propósito de realizar o controlo de qualidade dos produtos produzidos assim como das matérias-primas fornecidas à fábrica.

Entre as diferentes técnicas utilizadas destacam-se a cromatografia (gás-líquido, líquido-líquido e iónica), a espectroscopia (visível, ultravioleta e infravermelhos), a viscosimetria e a medição de cor.

1.2.14. Instalação Piloto (Área IP)

Dado que a Inovação e Desenvolvimento são uma grande aposta da empresa, é indispensável a presença de uma Unidade Piloto na instalação fabril. Nesta é possível realizar o desenvolvimento de novos polímeros, novas fibras bem como a optimização de processos.

(Manual de Acolhimento da FISIFE)

1.3. *Área de Spinning*

No âmbito deste tema será focada a Área de Spinning dado ser neste local que ocorre o tingimento da fibra pelo processo de Gel-Dyed. Este é realizado aquando a extrusão dos filamentos, quando estes possuem ainda uma quantidade significativa de solvente (cerca de 1,5%), dada a elevada afinidade da fibra para com o corante nessas condições.

Os corantes utilizados são catiónicos e formam ligações iónicas com os grupos aniónicos presentes na fibra (SO_3^- ou SO_4^-) denominados de *dye-sites*.

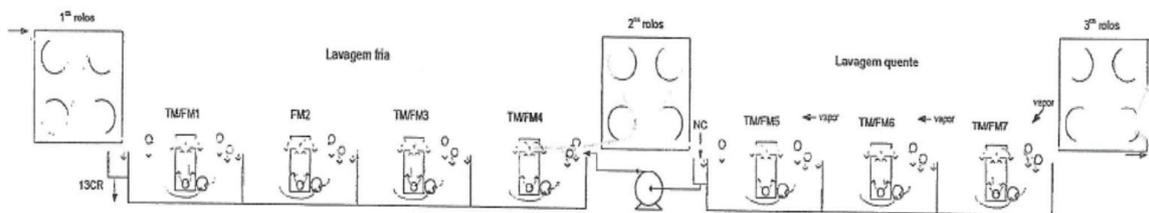


Figura 1.2 Área de Spinning

A operação de tingimento decorre na cuba de gel-dyeing (designada como cuba TMD) que se situa entre a TM4 e os segundos rolos (Figura 1.2) dadas as condições compatíveis com a operação de tingimento aí apresentadas.

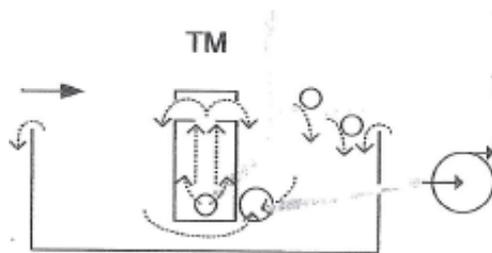


Figura 1.3 Mesa de lavagem do tipo TM

A cuba TMD é uma mesa de lavagem do tipo TM (Figura 1.3) cujo volume se encontra minimizado e é especialmente concebida para a aplicação homogénea dos corantes na fibra.

Na produção de fibra tinta é essencial seguir determinados procedimentos para que a qualidade e a uniformidade da fibra seja a melhor possível:

- Limpeza frequente das mesas de tingimento e posicionamento adequado dos filamentos de fibra;
- Controlo da temperatura a que se processa o tingimento visto que este influencia a velocidade e a regularidade do mesmo;
- Em cores mais claras deve utilizar-se um retardador da velocidade de tingimento de modo a garantir a homogeneidade da cor.

É essencial existir também um planeamento das fibras coradas a serem produzidas de modo a reduzir ao máximo os períodos de transição e, por conseguinte, os desperdícios daí decorrentes. Este planeamento tem em conta vários factores, entre os quais:

- A cor;
- O tipo e a concentração dos corantes utilizados;
- Sequências alternadas de saturações crescentes e decrescentes.

1.4. Preparação e alimentação de corantes na Área de *Spinning*

1.4.1. Cozinha de corantes

Na Área SP encontra-se também uma cozinha de corantes na qual são preparadas as cores que irão tingir a fibra.

As misturas de cores (designadas como receitas) são compostas pelos respectivos corantes, um dispersante (Avolan) e água desionizada. Estes encontram-se nos respectivos tanques e são aferidos por braços doseadores ao tanque de pesagem que se encontra apoiado em *load cells* (cujo sinal controla o braço doseador).

Após a preparação da receita é aferido um volume directamente ao tanque de alimentação com o objectivo de limpar tanto os equipamentos, como as tubagens a estes associadas.

Toda a cozinha de corantes encontra-se numa bacia de retenção de modo a que seja precavido qualquer derrame de corante.

1.4.2. Alimentação de corantes

Existem dois tanques de alimentação por trás de cada máquina SPM. Enquanto um tanque recebe a receita preparada na cozinha de corantes, o outro é lavado com água DIW. Da mesma forma, enquanto um tanque de alimentação doseia a mistura de corantes a tingir na fibra (através de um caudalímetro), o outro (já lavado) recebe uma nova receita (a ser aplicada na fibra seguinte) ou então uma nova dosagem da receita anterior (caso a quantidade no outro tanque de alimentação seja insuficiente para o tingimento da quantidade de fibra pretendida).

1.4.3. Efluentes tintos

A produção de fibra tinta origina efluentes tintos que, consoante o destino que lhe pretendamos dar, podem ser classificados em:

- 1) Restos – Todos os efluentes tintos provenientes do processo de tingimento são recolhidos num *totte* podendo ser utilizados para a produção de fibra preta.
- 2) Concentrados – Efluentes tintos recolhidos de derrames ou vazamento da bacia de retenção. Estes são tratados no exterior.
- 3) Diluídos – Efluentes com uma concentração de corante muito baixa provenientes de lavagens são recolhidos no respectivo tanque e enviados para o efluente final.

A sua classificação é feita *on-line* através da medida da condutividade, uma vez que esta é uma medida proporcional à concentração.

1.4.4. Retardador

Existe também na cozinha de corantes um tanque de alimentação de retardador que é alimentado, através de bombas centrífugas, directamente à respectiva SPM.

(Manual Geral e Descritivo - Área de Spinning)

2. Contextualização e objectivos

No âmbito da conclusão do plano curricular do Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica, foi realizado um estágio curricular na empresa FISIFE – Fibras Sintéticas, SA, com a duração de 6 meses, tendo o estágio decorrido entre Fevereiro e Agosto de 2012.

Para a realização deste estágio de final de curso foram estabelecidos diversos objectivos, entre os quais:

1) Controlo de qualidade dos corantes ao nível do fornecimento

Quando são fornecidos corantes à fábrica, estes necessitam de sofrer um controlo de qualidade com o objectivo de se verificarem as suas condições antes de serem consumidos na Unidade Fabril. Porém, observou-se nos últimos anos uma queda no valor da actividade dos corantes fornecidos, pelo que neste estudo pretende-se determinar se é possível qualificar os corantes fornecidos de modo a estabelecer qual(quais) o(s) melhor(es) fornecedor(es) destes.

2) Estudo da estabilidade das soluções utilizadas no Serviço de Reprodução de Cores

No SRC todos os dias são utilizadas soluções de corantes para proceder a tingimentos com vista à reprodução, em laboratório, de uma nova cor requisitada por um cliente. Caso esta reprodução seja bem sucedida e, após aprovação do cliente, esta cor é produzida na Unidade Fabril. No entanto, o tempo decorrido entre o início da reprodução de cor e o início da produção desta na Unidade Fabril pode ser bastante elevado (cerca de 1 mês), pelo que é essencial garantir que as soluções de corantes utilizadas no SRC se encontrem operacionais o máximo de tempo possível. Deste modo surge a necessidade de se determinar quais as condições óptimas para o seu armazenamento. Para tal, avaliam-se diversos factores, entre os quais:

- a) Fotossensibilidade – Um dos factores que poderá influenciar a estabilidade das soluções de corantes utilizadas é o tipo de frasco onde estas são armazenadas, que se traduz na influência da luz nas soluções de corante. Actualmente, os frascos utilizados são fumados (designados doravante como “frascos escuros”) mas pretende-se substituí-los por frascos de vidro claro (sendo designados adiante como “frascos claros”). A utilização de frascos claros no SRC possui diversas vantagens em relação aos frascos escuros:
 - A verificação da concentração das soluções de corante pode ser efectuada visualmente;
 - É mais fácil de verificar, caso ocorra, a precipitação do corante;
 - São mais baratos;
 - São mais resistentes.
- b) Concentração de corante – As soluções de corante são utilizadas em diversas concentrações que podem ir desde 3 a 0,01 g/L. Sendo assim, um factor de

interesse a ser estudado é a variação da concentração do corante ao longo do tempo. Para tal, foram estudadas duas soluções com concentrações distintas: uma solução 1 que possui uma concentração de 1 g/L e outra, solução 2, que possui uma concentração de 0,01 g/L ou, para determinados corantes, 0,05 g/L;

- c) Arejamento – Um outro factor que poderá afectar a degradação das soluções de corante é a influência de oxigénio pelo que se realizou a um estudo que tem como objectivo avaliar este factor em duas soluções de corante distintas (sendo que numa se procede a um arejamento durante 30 minutos e noutra existe a privação máxima possível de contacto com o ar atmosférico);
- d) Tempo de armazenamento - As soluções de corantes utilizadas no SRC podem ser armazenadas apenas durante um período de 1 semana (7 dias). Este período de armazenamento faz com que possa existir uma grande acumulação de trabalho no SRC (dado que é dedicado muito tempo à renovação destas soluções). Sendo assim, com vista á diminuição do volume de trabalho, desenvolveu-se um estudo de modo a verificar se existe a possibilidade de alargar o período de armazenamento das soluções até 28 dias (cerca de 1 mês).

3) Estudo do comportamento pouco reprodutível em laboratório do corante azul 147

O corante azul 147 não possui o mesmo rendimento colorimétrico no laboratório que na fábrica, fazendo com que a maioria das receitas fabris seja de difícil reprodução laboratorial. Realizou-se assim um estudo com o objectivo de otimizar este rendimento através da alteração de factores de tingimento (como a temperatura deste) e/ou do banho de tingimento (como a concentração de retardador utilizada).

4) Análise da degradação de certos corantes durante o processo de recozimento

Alguns corantes, sobretudo os que são mais sensíveis a fenómenos de hidrólise, durante o processo de recozimento sofrem uma maior degradação levando a que a mesma receita realizada no laboratório e na fábrica origine cores diferentes. Para que estas duas receitas se tornem o mais semelhante possível (facilitando a transposição da receita laboratorial para a Unidade Fabril) é necessário aplicar um factor correctivo na receita laboratorial para que os efeitos de hidrólise sejam atenuados na receita fabril. Sendo assim, este estudo tem como objectivo verificar se os parâmetros correctivos existentes são os mais adequados para corantes mais susceptíveis à hidrólise.

5) Determinação do valor de saturação

O valor de saturação é essencial para o controlo de qualidade da fibra acrílica tinta dado que determina qual a concentração máxima de corante que pode ser admitida nesta, influenciando directamente as receitas utilizadas para a reprodução de cores. Deste modo, desenvolveu-se um novo método para a sua determinação e a sua aplicabilidade em casos reais.

3. Enquadramento teórico

3.1. Colorimetria

A cor é algo bastante individual que envolve as impressões, sensações e experiências de cada pessoa. No entanto, pode ser descrita como um processo psicofísico dada a percepção visual provocada pela acção de um feixe de fotões sobre células especializadas presentes na retina, e como um processo psicológico uma vez que esta percepção é interpretada pelo cérebro através do nervo óptico obtendo-se desta forma a percepção de cor.

Por sua vez, a colorimetria pode ser designada como a ciência que permite a “medição” de cor passando esta de subjectiva (ou seja, dependente da percepção de cada indivíduo) a algo mensurável. Esta baseia-se, sobretudo, na comparação (directa ou indirecta) da cor de forma a se poder deduzir qual a sua concentração.

3.1.1. Primeiras experiências

As primeiras experiências de comparação de cor foram desenvolvidas em 1853 por Hermann Graßmann (1809-1877).

Estas recorriam a três lâmpadas de cores distintas: verde, vermelho e azul (uma vez que os seus espectros são linearmente independentes entre si). Existia também uma quarta lâmpada que possuía uma luz monocromática na qual era gerada a impressão da cor desejada (Figura 3.1).

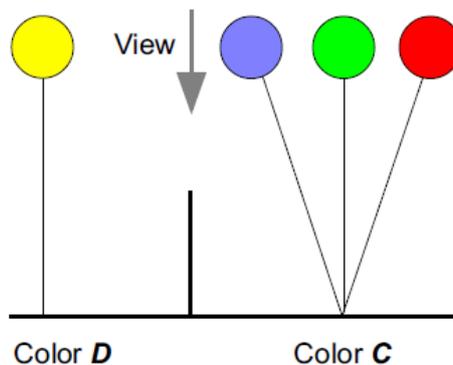


Figura 3.1 Experiência para a correspondência de cores desenvolvida por Hermann Graßmann

O principal objectivo desta experiência era a produção visual da cor gerada pela luz monocromática (cor D) por alteração das intensidades das três lâmpadas (cor C). Na maioria dos casos, esse objectivo era concretizável. Contudo, noutros, para se obter a mesma cor em ambos os lados, era necessário mover uma das lâmpadas do lado C para o lado D. Sendo assim, eram obtidas as chamadas “cores negativas”. Desta forma, concluiu-se que era possível obter-se uma cor recorrendo às cores padrão (verde, vermelho e azul), sendo que uma ou duas destas poderiam eventualmente tomar valores negativos. A partir desta experiência foram

desenvolvidas funções designadas por funções de correspondência de cores $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ e $\bar{b}(\lambda)$ para as luzes vermelha, verde e azul, respectivamente (Figura 3.2).

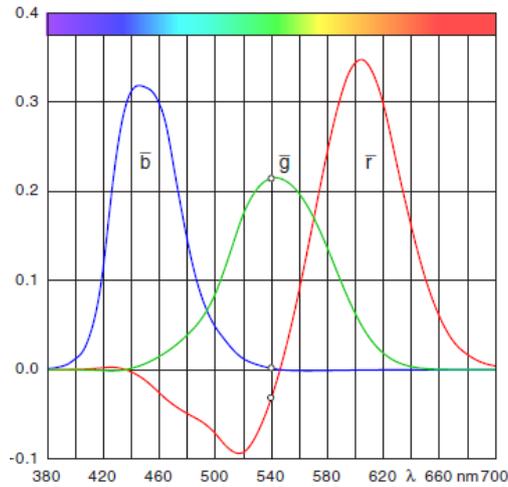


Figura 3.2 Funções de correspondência de cores

Para a obtenção de uma cor com um dado espectro $P(\lambda)$, podem ser calculadas as intensidades das luzes azul (B), verde (G) e vermelha (R) necessárias para reproduzir essa cor através de:

$$\begin{cases} R = k \int P(\lambda) \bar{r}(\lambda) \partial \lambda \\ G = k \int P(\lambda) \bar{g}(\lambda) \partial \lambda \\ B = k \int P(\lambda) \bar{b}(\lambda) \partial \lambda \end{cases} \quad (3.1)$$

,onde k é uma constante.

Contudo, de forma a se evitar trabalhar com valores negativos, foi introduzido um novo sistema de coordenadas (XYZ). Este novo sistema é, essencialmente, definido por 3 vectores não ortogonais correspondendo, respectivamente, às cores vermelha (R), verde (G) e azul (B) (Figura 3.3).

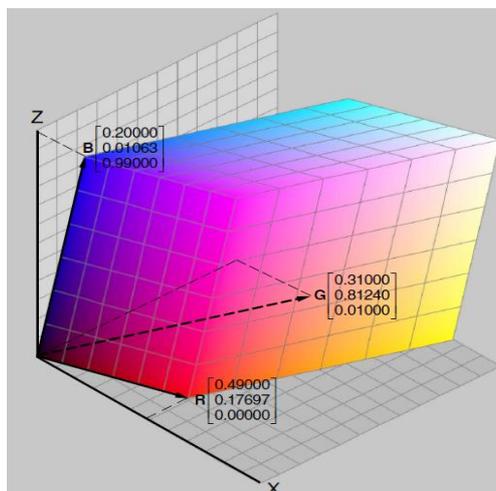


Figura 3.3 Sistema vectorial RGB num sistema XYZ

Os sistemas de coordenadas XYZ e RGB encontram-se relacionados entre si por equações lineares:

$$\begin{cases} X = C_{xr}R \\ R = C_{rx}X \end{cases} \quad (3.2)$$

As novas funções de correspondência de cores $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ são calculadas a partir das funções $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ e $\bar{b}(\lambda)$ recorrendo, no caso da cor vermelha, à matriz C_{xr} . Desta forma, estas novas funções não possuem valores negativos, como desejado (Figura 3.4).

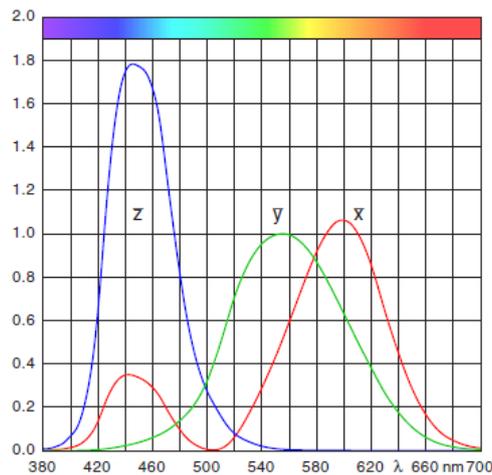


Figura 3.4 Funções de correspondência de cores no sistema XYZ

Para uma dada distribuição de cor espectral $P(\lambda)$, as coordenadas XYZ podem ser obtidas para a gama entre 380 nm e 700 nm (ou 800 nm) por:

$$\begin{cases} X = k \int P(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y = k \int P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z = k \int P(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{cases} \quad (3.3)$$

Geralmente, o factor arbitrário k é escolhido para um valor normalizado de $Y=1$ ou $Y=100$.

As funções de correspondência de cores obtidas para o sistema XYZ correspondem às funções de comprimento de onda observadas por células especializadas da visão: os cones.

(CIE Color Space)

3.1.2. O olho humano

A primeira percepção da cor dá-se na retina do olho (Figura 3.5). Esta situa-se na parte traseira do olho e é aqui que a imagem visualizada é formada através de um sistema de focagem (composto pelo cristalino, íris e pupila) sendo este componente um dos mais fotossensíveis.

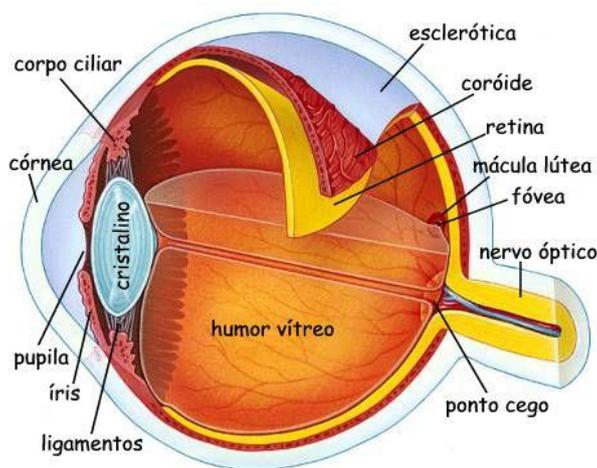


Figura 3.5 Componentes do olho humano

A fotossensibilidade da retina deve-se a um conjunto de células presentes nesta que são extremamente sensíveis à luz: os bastonetes e os cones. Estes são responsáveis pela tradução da imagem óptica num padrão de actividade nervosa que é transmitido ao cérebro pelas fibras dos nervos ópticos.

O seu funcionamento depende do grau de iluminação à qual o olho está sujeito. Os bastonetes são activados num nível de iluminação baixo (obtendo-se um tipo de visão denominado escotópico também conhecido como visão nocturna) enquanto que os cones activam-se em níveis elevados de iluminação (obtendo-se um tipo de visão denominada fotópico também conhecido como visão diurna).

A nível colorimétrico os bastonetes fornecem apenas uma visão monocromática que permite apenas a percepção do brilho e da escuridão. A sua sensibilidade à luz depende apenas da presença de um pigmento fotossensível, denominado rodopsina. Este é continuamente regenerado no olho e é destruído quando exposto à luz.

Pelo contrário, os cones fornecem uma visão colorida assim como a percepção da clariadade e da escuridão. Existem três tipos de células de cones distintas, cada uma delas sensível a diferentes comprimentos de onda:

- Curtos – Mais sensíveis à cor azul com uma resposta máxima para comprimentos de onda de 400 nm;
- Médios – Sensíveis à cor verde sendo a sua resposta máxima dada a comprimentos de onda de 545 nm;
- Compridos – possuem uma maior sensibilidade à cor vermelha pelo que a sua resposta máxima se dá a comprimentos de onda de 585 nm.

A sensação de cor percebida pelo olho é o resultado da resposta destes três tipos de células a um dado comprimento de onda com o qual estão a interagir (Figura 3.6). (Colour Chemistry)

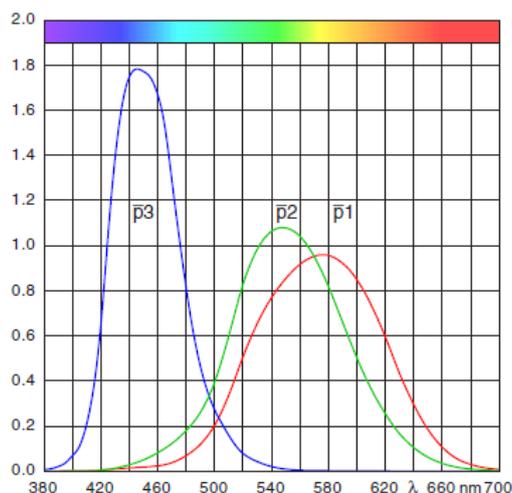


Figura 3.6 Sensibilidade dos cones

3.1.3. A luz

A presença de cor requer três coisas: uma fonte de iluminação, um objecto para interagir com a luz que provém desta e um olho humano para observar o resultado. Na ausência de qualquer um destes, a cor não existe.

Os nossos olhos são sensíveis apenas a uma estreita gama do espectro electromagnético que corresponde à região com comprimentos de onda entre 360 e 780 nm. No entanto, na prática, o olho é bastante sensível à radiação em cada um destes extremos pelo que se considera que o espectro visível corresponde apenas a comprimentos de onda situados entre os 380 e os 720 nm. (Colour Chemistry)

A luz branca contém toda a gama espectral e existem inúmeras fontes tanto naturais (como a luz do dia) como artificiais.

A CIE¹ utiliza como iluminante padrão o D65 que é uma fonte artificial de luz branca. Contudo, existem inúmeros factores a serem levados em conta quando se tenta reproduzir a luz do dia como a localização geográfica, as condições meteorológicas predominantes, a hora do dia e a estação do ano. O iluminante D65 corresponde, aproximadamente, à luz emitida pelo sol do meio-dia na Europa Ocidental/Europa do Norte e a sua representação resulta de dados espectrofotométricos médios. Qualquer iluminante que possua estatisticamente uma distribuição semelhante pode ser considerada como uma fonte de luz D65 (Figura 3.7).

¹ A Comissão Internacional de Iluminação (também conhecida como CIE a partir do francês *Commission Internationale de l'Éclairage*) é uma instituição dedicada à cooperação mundial e à troca de informações sobre todos os assuntos relacionados com a ciência e arte da luz, cor, iluminação, visão fotobiológica e tecnologia de imagem.

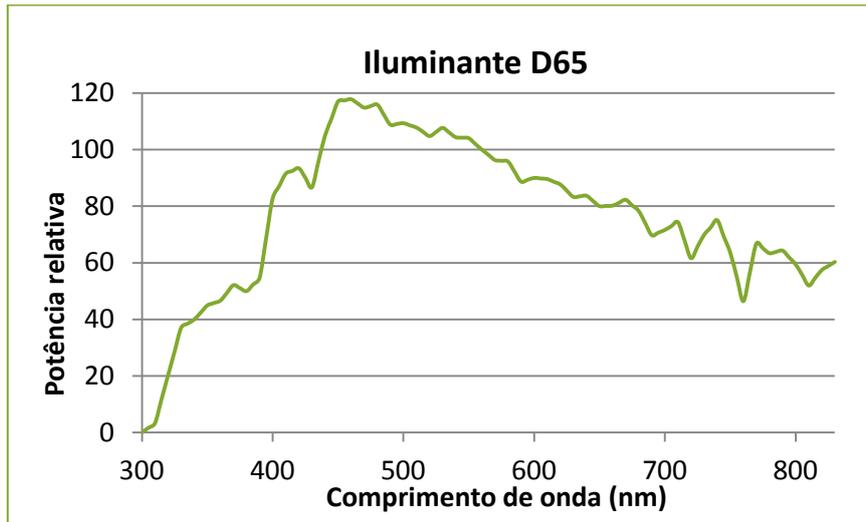


Figura 3.7 Espectro do iluminante D65

Um outro iluminante padrão da CIE é designado como Iluminante A que pretende representar a iluminação realizada pelas lâmpadas de tungsténio (Figura 3.8).

(Comission Internationale de L'Eclairage)

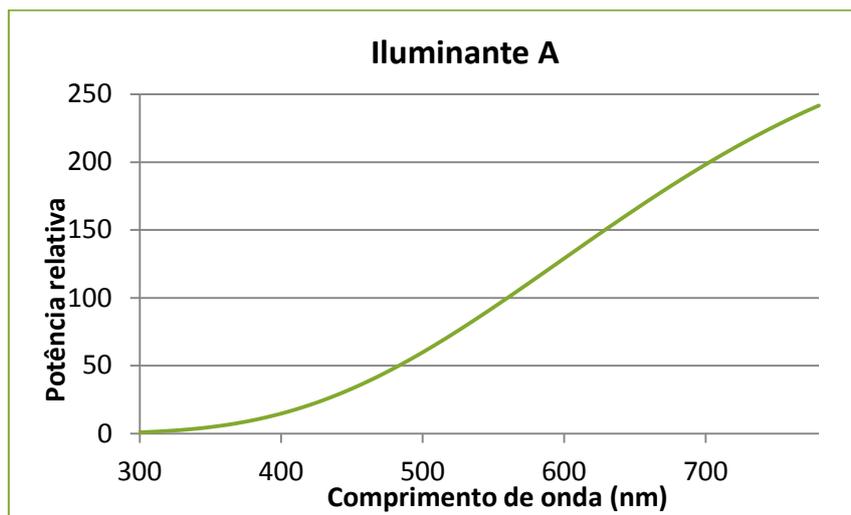


Figura 3.8 Espectro do iluminante A

Dado que a presença de cor requer três factores, esta pode ser expressa a partir de 3 variáveis distintas:

- A superfície sobre a qual a luz incide (S);
- A fonte de iluminação (I);
- A cor observada (dada pelas coordenadas XYZ). (CIE Color Space)

$$\begin{cases} X = \frac{\int_{\lambda} S_{\lambda} I_{\lambda} X_{\lambda}}{\int_{\lambda} X_{\lambda}} \\ Y = \frac{\int_{\lambda} S_{\lambda} I_{\lambda} Y_{\lambda}}{\int_{\lambda} Y_{\lambda}} \\ Z = \frac{\int_{\lambda} S_{\lambda} I_{\lambda} Z_{\lambda}}{\int_{\lambda} Z_{\lambda}} \end{cases} \quad (3.4)$$

3.1.4. Medição de cor

A luz interage de diversas formas com um objecto mas, do ponto de vista colorimétrico, as que mais influenciam a percepção de cor são a absorção (a energia que eleva as moléculas de um objecto para estados energéticos superiores) e a dispersão (redireccionamento da luz resultante de múltiplas refrações e reflexões), uma vez que a absorção transmitirá a sensação de transparência consoante a passagem da luz não absorvida pelo objecto e a dispersão transmitirá a sensação de opacidade consoante a refração e a reflexão sofrida pela luz nos centros de dispersão no objecto.

No caso de um corante em solução, a sua cor deve-se aos comprimentos de onda transmitidos sendo que os restantes foram absorvidos pela molécula de corante. No processo de absorção, a molécula de corante ao absorver energia sofre uma transição energética do estado fundamental (estado energético mais baixo) para um estado excitado (estado energético mais elevado) sendo que a diferença energética obtida pode ser dada pela relação de Planck

$$\Delta E = h \times \nu \quad (3.5)$$

,onde h é uma constante (constante de Planck) e ν é a frequência da luz absorvida. Alternativamente, esta relação pode ser expressa como

$$\Delta E = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (3.6)$$

,onde c é a velocidade da luz (também uma constante) e λ é o comprimento de onda da luz observada. Observa-se que existe uma relação inversa entre a diferença de energia e o comprimento de onda à qual a luz é absorvida.

Um dos métodos mais utilizados para a caracterização de cor é a espectroscopia UV/Visível uma vez que este método fornece informações importantes (quer no modo de transmissão/absorção ou reflexão) que permitem estabelecer relações entre a cor e a estrutura molecular do corante.

A cor pode ser descrita em termos de três atributos especialmente úteis para a relação entre a cor de um corante e o seu espectro UV / Visível:

- Tonalidade – Determinada pelos comprimentos de onda da luz absorvidos que pode ser, aproximadamente, o valor de $\lambda_{\text{máx}}$ obtido pelo espectro UV/Visível.
- Intensidade – Dada pelo coeficiente de extinção molar (ϵ) obtido pelo espectro de absorção UV/Visível através da lei de Lambert-Beer.

$$A = \epsilon \times c \times l \quad (3.7)$$

,onde A é a absorvância do corante a um comprimento de onda particular, ϵ é o coeficiente de extinção molar a esse comprimento de onda, c é a concentração do corante e l é comprimento da célula (geralmente 1 cm) utilizada para a medição do espectro.

A baixas concentrações os corantes obedecem à lei de Lambert-Beer, mas para concentrações mais elevadas, os corantes apresentam alguns efeitos de agregação molecular em solução pelo que existem alguns desvios à lei.

- **Brilho** – Depende da ausência dos comprimentos de onda de luz. A caracterização no espectro UV/Visível é feita pela forma da banda de absorção: bandas estreitas correspondem a cores mais brilhantes e bandas amplas dizem respeito a cores opacas.

A espectroscopia de absorção UV/Visível pode ser complementada pela espectroscopia de reflectância que é muito utilizada na correspondência de cores, predição de receitas para corantes e pigmentos. Na [Figura 3.9](#) encontram-se os espectros de reflectância de superfícies vermelhas, azuis e verdes. No caso da superfície vermelha ([Figura 3.9.a](#)) observa-se uma baixa reflectância, logo elevada absorção, nas zonas azuis e verdes do espectro (correspondendo, respectivamente, a uma gama de 400-500 nm e 500-600 nm) enquanto que na zona vermelha observa-se uma elevada reflectância (comprimentos de onda entre 600-700 nm). (Colour Chemistry)

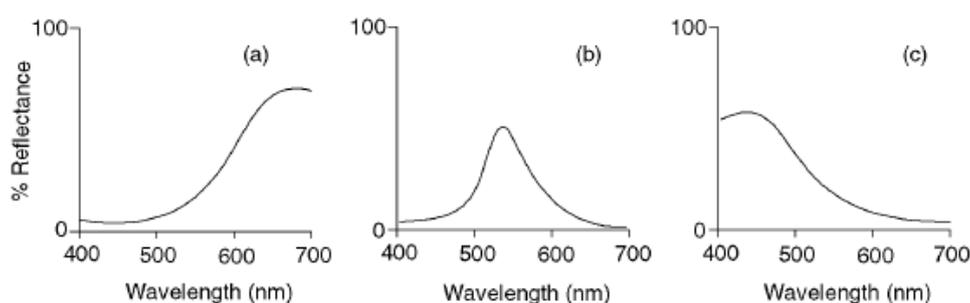


Figura 3.9 Espectro de reflectância de superfícies vermelha (a), verde (b) e azul (c)

3.1.5. O espaço cor

Caso a cor seja avaliada com base nas medidas de reflectância, os três atributos mais relevantes são:

- Tonalidade;
- Saturação – Coloração ou “riqueza” da cor;
- Luminosidade – Quantidade de luz reflectida.

Estes atributos podem ser relacionados entre si através da utilização do conceito de espaço cor. Este demonstra a relação das cores umas com as outras e ilustra a natureza tridimensional da cor.

Os valores de cromaticidade (x , y e z) dependem apenas da tonalidade (ou comprimento de onda dominante) e da saturação. Estes são independentes da luminosidade:

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X+Y+Z} \\ y = \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z = \frac{Z}{X+Y+Z} \end{cases} \quad (3.8)$$

Porém, como $x+y+z=1$, facilmente se escreve z em função das restantes variáveis:

$$z = 1 - x - y.$$

Todas as cores que podem ser reproduzidas e que difiram apenas no campo da luminescência podem ser representadas no mesmo ponto num diagrama de cromaticidade. Este diagrama é muitas vezes referido como “diagrama de ferradura” (Figura 3.10).

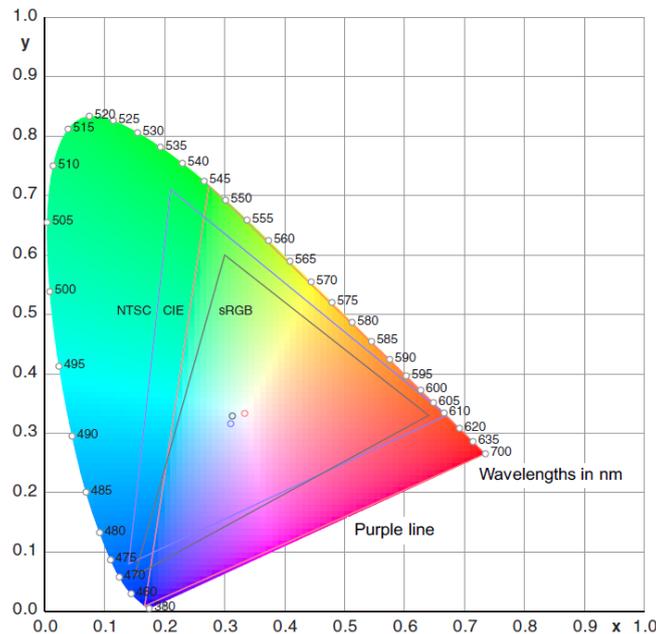


Figura 3.10 Diagrama de ferradura

O “centro de gravidade” do diagrama é traduzido pelo ponto $x = y = \frac{1}{3}$ que corresponde às coordenadas de cromaticidade do iluminante E da CIE que representa uma distribuição constante de energia ao longo de todo o espectro visível. As cores espectrais formam no diagrama uma curva denominada “*Spectrum locus*”. Os extremos desta estão ligados por um simples segmento de recta que representa todas as cromaticidades referentes às combinações aditivas das luzes monocromáticas com comprimentos de onda de 360 e 830 nm. A esta linha chama-se “fronteira púrpura” por tais misturas terem tendência a apresentar-se com tonalidade púrpura em condições normais de observação.

No entanto, uma distância igual entre duas cores em secções diferentes do diagrama de cromaticidade não corresponde a diferenças subjectivas de cor idênticas (ou seja, não existe uma homogeneidade do espaço cor).

Sendo assim, é de extrema importância o cálculo de um valor que represente a grandeza da diferença de cor, admitindo que se tenha sempre presente que aquele valor não tem necessariamente o mesmo significado em diferentes regiões do diagrama.

Surge então um novo problema que provém do facto de que existirem diferentes formas de calcular tais diferenças de cor, e que estas nem sempre estão de acordo umas com as outras. As fórmulas mais comuns para o cálculo de diferenças de cor baseiam-se em sistemas de percepção visual uniforme, escalas uniformes de cromaticidade, coordenadas L, a e b, etc.

Foi então desenvolvido um novo espaço de cores uniforme (actualmente utilizado pela CIE) que se baseia nas coordenadas L, a e b, onde:

$$\begin{cases} L = 116 \times \left(\frac{y}{y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \\ a = 500 \times \left[\left(\frac{x}{x_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{y}{y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \\ b = 200 \times \left[\left(\frac{y}{y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{z}{z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \end{cases} \quad (3.9)$$

, onde $\left(\frac{y}{y_n} \right)$, por exemplo, diz respeito ao integral da coordenada y . Estas expressões são válidas para valores de $\left(\frac{x}{x_n} \right)$, $\left(\frac{y}{y_n} \right)$ e $\left(\frac{z}{z_n} \right)$ maiores do que 0,01. Este espaço de cores é normalmente conhecido pela abreviatura CIELAB. (CIE Color Space)

Nas [Figuras 3.11](#) e [3.12](#) encontram-se as representações deste espaço de cor. A tonalidade de uma cor particular é representada no círculo de cor. O segundo atributo, saturação, aumenta com a distância ao centro do círculo (representam-se, em coordenadas rectangulares pelas letras a e b e em coordenadas cilíndricas pelas letras C – saturação – e h – tonalidade). O terceiro atributo, luminosidade, requer uma terceira dimensão perpendicular ao plano do círculo de cores. As cores acromáticas (branco e preto) estão localizadas em ambos os extremos da escala de luminosidade (encontra-se representada pela letra L). (Colour Chemistry)

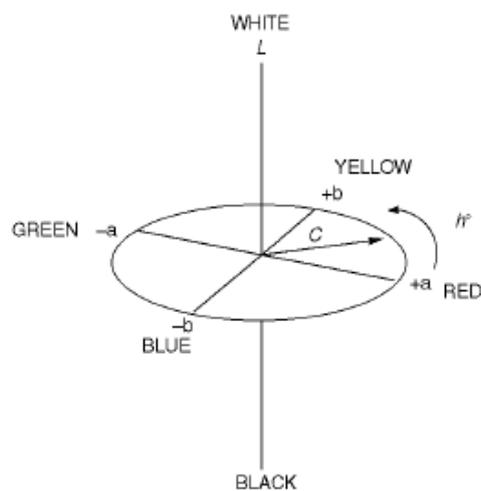


Figura 3.11 Espaço cor LAB

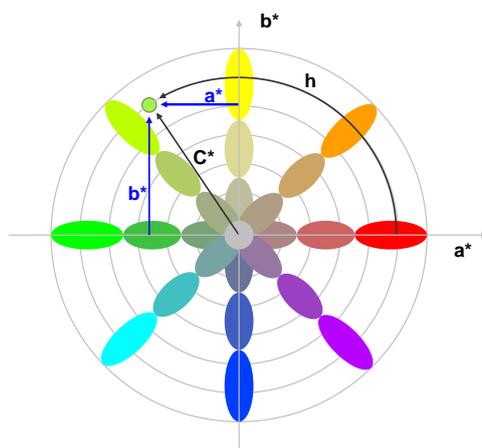


Figura 3.12 Espaço de cor absoluto, no plano a-b

3.1.6. Controlo de qualidade da cor

O controlo de qualidade de cor centra-se na diferença da cor medida com base no valor de ΔE (que tem em conta os três atributos de cor medidas no espaço de cor, independentemente das coordenadas utilizadas).

O valor de ΔE é dado, em coordenadas rectangulares, por:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (3.10)$$

Para que se considere que duas cores sejam iguais, o valor máximo de ΔE admitido é de 1 unidade.

No entanto, nem sempre o valor de ΔE é confiável (sobretudo quando este valor é inferior a 1 e mesmo assim existe uma diferença de cor perceptível visualmente), pelo que nesses casos deve também ser avaliada a posição absoluta no espaço cor das duas amostras (Figura 3.13). (Gel-Dyeing - Formação laboratorial para controlo de qualidade de cor)

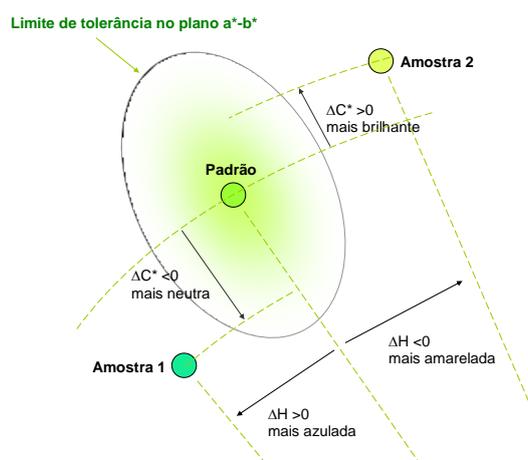


Figura 3.13 Comparação de amostras com o respectivo padrão

3.2. Tingimento

Quando se pretende alterar a cor a uma dada fibra (ou a qualquer outro tipo de substrato) procede-se ao seu tingimento recorrendo a corantes específicos que podem ser utilizados em solução ou dispersão.

Dado que o tingimento é um processo químico, os corantes devem ser compostos com diversas características, entre as quais:

- Alta afinidade para com o substrato;
- Uniformidade na coloração;
- Resistência a agentes desencadeadores de desbotamento (como, por exemplo, luz ou água);
- Viabilidade económica.

O processo de tingimento é composto por três etapas distintas: montagem, fixação e tratamento final. A mais crítica de todas elas é a etapa de fixação uma vez que é nesta que se dá a fixação do corante à fibra através de reacções químicas. Na etapa de tratamento final é também essencial haver uma operação de lavagem com o objectivo de remover o excesso de corante que não se fixou à fibra.

3.2.1. Tingimento de fibra acrílica

As primeiras experiências relacionadas com a polimerização do acrilonitrilo foram desenvolvidas por Herbert Rein, na Alemanha, em 1930. Contudo, as aplicações do polímero obtido (poliacrilonitrilo) não eram muito promissoras, sobretudo em fibras têxteis, pois este apresentava características não muito favoráveis como:

- Polímero termofixo;
- Não fundia (apenas se decompunha com o aumento da temperatura);
- Baixa elasticidade.

Estas características levam a que seja difícil proceder ao tingimento neste polímero assim como à sua solubilização pois esta só era realizável em solventes bastante dispendiosos cuja utilização era exclusivamente laboratorial.

Contudo, em 1992, com o desenvolvimento (à escala industrial) do solvente dimetilformamida a produção de polímero começou a tornar-se economicamente viável. No entanto, na indústria têxtil persistia a dúvida quanto às suas aplicações dado o difícil tingimento neste polímero uma vez que a estrutura deste continuava demasiado compacta.

Para a resolução deste problema, a solução passava pela adição à cadeia polimérica de outros monómeros formando um copolímero. Nesta situação, verifica-se que a elasticidade, a afinidade para com os corantes e o conteúdo de grupos aniónicos aumentava enquanto a temperatura de transição vítrea era mais reduzida uma vez que o comonómero utilizado provocava a desordem na estrutura interna do polímero.

Os comonómeros podem ser neutros (como o acetato de vinilo), ácidos (como o ácido acrílico) ou básicos (como a etilenodiamina). Geralmente utilizam-se mais frequentemente os comonómeros neutros ou ácidos dado que conseguem diminuir a temperatura de transição vítrea até aos 80-90°C.

Consoante o teor em comonómeros, estes copolímeros podem classificar-se em:

- Fibras acrílicas – Teor em comonómeros inferior a 15%;
- Fibras modacrílicas – Teor em comonómeros superior a 15%.

(Colorimetria e Tingimento)

3.2.1.1. Reacções de polimerização

As fibras acrílicas são fabricadas a partir de polímeros de acrilonitrilo.

Esta polimerização inicia-se através de uma reacção radicalar entre o ião sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) e uma molécula de acrilonitrilo ou acetato de vinilo (Figura 3.14).

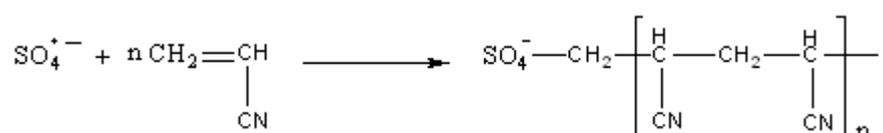


Figura 3.14 Reacção de polimerização de fibras acrílicas com formação de grupos sulfato

O radical sulfato é formado por uma reacção de Fenton (Figura 3.15) devido à presença dos iões persulfato e ferro provenientes de compostos como o sulfato ferroso (Fe_2SO_4), bissulfito de sódio (NaHSO_3) e persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) adicionados à solução. Por conseguinte, o contra-ião das cadeias é o sódio proveniente do bissulfito e persulfato de sódio.

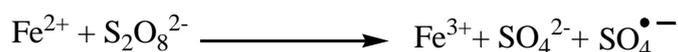


Figura 3.15 Reacção de Fenton resultando na formação do ião sulfato

O crescimento da cadeia polimérica pode cessar por recombinação, dismutação ou transferência radicalar sendo que nesta última forma-se um radical bissulfito (HSO_3^{\bullet}) que irá iniciar o crescimento de uma nova cadeia polimérica (Figura 3.16).

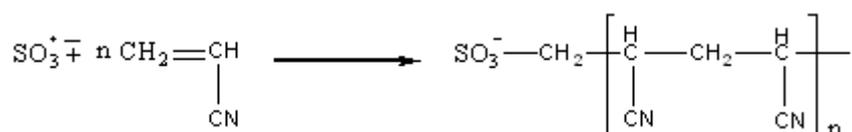


Figura 3.16 Reacção de polimerização de fibras acrílicas com formação de grupos sulfonato

Devido às concentrações relativas utilizadas tanto de persulfato como de bissulfito de sódio, a maior parte dos grupos terminais das cadeias poliméricas correspondem a grupos sulfonatos e uma menor parte corresponde a grupos sulfato. (Colorimetria e Tingimento)

3.2.2. Corantes

Desde a antiguidade eram utilizados corantes obtidos a partir de fontes vegetais ou animais (ou seja, fontes naturais). No entanto, existiam factores que condicionavam a obtenção dos mesmos como, por exemplo, o clima, a estação do ano ou mesmo as rotas comerciais.

Sendo assim, com o objectivo de eliminar estas condicionantes, foram iniciados estudos com vista à produção de corantes sintéticos. Curiosamente, o primeiro corante sintético foi descoberto por puro acaso em 1856. William Henry Perkin pretendia preparar o alcalóide quinina no seu laboratório quando se deparou com o resultado do seu trabalho experimental: um corante sintético hidrossolúvel adequado ao tingimento da seda. A partir daí várias descobertas sucederam-se tendo-se verificado que os corantes obtidos possuíam, geralmente, propriedades superiores a nível técnico, um baixo custo e a sua obtenção era também muito mais rápida.

No início do século XX praticamente todos os corantes naturais tinham sido substituídos pelos corantes orgânicos sintéticos (existindo, actualmente, também alguns pigmentos inorgânicos). ^(Colour Chemistry)

3.2.2.1. Corantes catiónicos

Os corantes catiónicos são sais de base orgânica com uma estrutura do tipo:

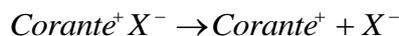


Figura 3.17 Estrutura geral dos corantes catiónicos

Estes corantes possuem várias características, nomeadamente:

- Estrutura química bastante variada;
- Corantes básicos;
- Formam, preferencialmente, ligações iónicas;
- Possuem uma afinidade mais elevada para com grupos ácidos presentes na fibra.

Podem classificar-se em três classes distintas que possuem diferentes características:

1) Corantes com carga positiva deslocalizada (Ressonantes)

- Carga positiva localizada numa amina terciária;
- Corantes com um elevado poder colorístico (mais brilhantes);
- Baixa solidez à luz e à vaporização.

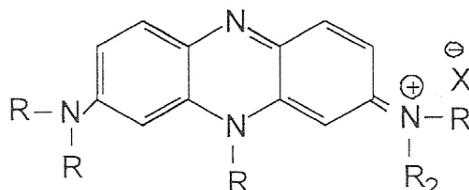


Figura 3.18 Estrutura geral de difenilamina

2) Corantes com carga positiva localizada

- Carga positiva localizada num azoto quaternário;
- Não existe ressonância dado que a basicidade do corante é devida a substituintes localizados no cromóforo;
- Menos brilhantes que o grupo anterior;
- Maior solidez que o grupo anterior.

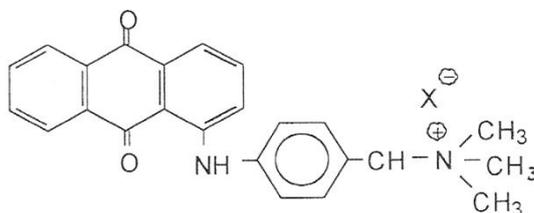


Figura 3.19 Azul básico 47

3) Corantes com estrutura heterocíclica contendo azoto quaternário

- A carga positiva está integrada no anel (cromóforo).

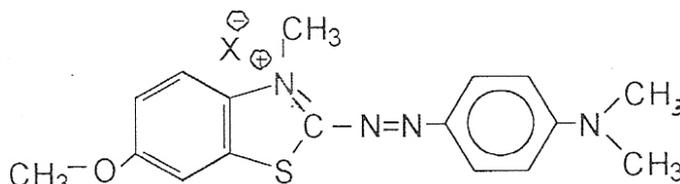


Figura 3.20 Azul básico 54

Os iões dos corantes podem ser:



A reactividade do corante depende, não só do catião mas também do contra-ião que o neutraliza. No caso das fibras acrílicas, o contra-ião é geralmente o cloreto, o acetato ou o metilsulfato.

O fornecimento do corante pode ser feito de duas formas;

- Sólida – Utilizados nas tinturarias tradicionais;
- Líquida – Solução viscosa e concentrada do corante com cerca de 50% de ácido acético. (Colorimetria e Tingimento)

3.2.2.2. Propriedades dos corantes catiónicos

Os corantes catiónicos possuem características que os tornam os mais adequados para o tingimento de fibra acrílica, tais como:

- 1) Solubilidade – Os corantes líquidos são completamente miscíveis em água o que também se deve à presença de ácido acético em solução. Porém, com o aumento da concentração do corante a sua solubilidade diminui, pelo que soluções com uma concentração de corante superior a 10% tendem a formar precipitados.

- 2) Estabilidade térmica – Depende exclusivamente do corante mas, maioritariamente, os corantes catiónicos decompõem-se a temperaturas relativamente elevadas (acima de 60°C).
- 3) Estabilidade química – Os corantes catiónicos são bastante estáveis na sua forma líquida desde que a solução mantenha um pH entre 4 e 5. Este valor pode ser assegurado nas soluções mais diluídas pela adição de 1-5% de ácido acético. Os fornecedores recomendam o armazenamento dos corantes até 2 anos e as soluções diluídas alguns meses. Caso o pH da solução se torne básico, os corantes hidrolisam rapidamente de forma irreversível. Da mesma forma, são afectados por agentes redutores ou oxidantes (como o bissulfito ou o peróxido, repectivamente), pelo contacto prolongado com o oxigénio atmosférico e pela luz (pelo que se recomenda o seu armazenamento em frascos escuros).

(Gel-Dyeing - Formação laboratorial para controlo de qualidade de cor)

3.2.3. Mecanismo de tingimento

O mecanismo de tingimento é caracterizado essencialmente por 2 etapas: uma etapa de equilíbrio e outra etapa cinética. A etapa de equilíbrio é função das reacções 1 e 2 enquanto que a etapa cinética depende apenas da reacção 3 que é função da temperatura e do tempo de tingimento. (Colorimetria e Tingimento)

- Reacção 1

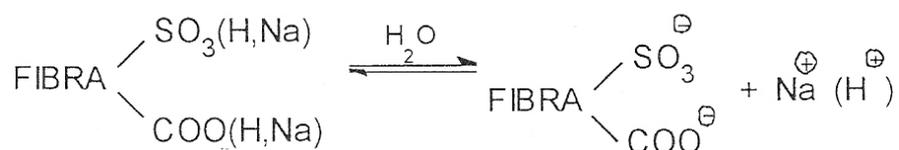


Figura 3.21 Reacção de formação dos *dye-sites* presentes na fibra

- Reacção 2

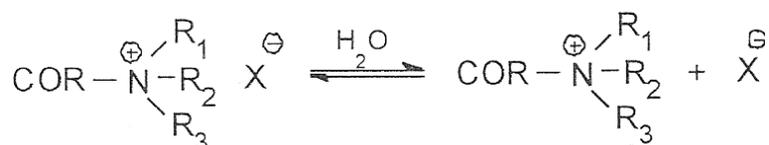


Figura 3.22 Dissociação do sal de corante

- Reacção 3

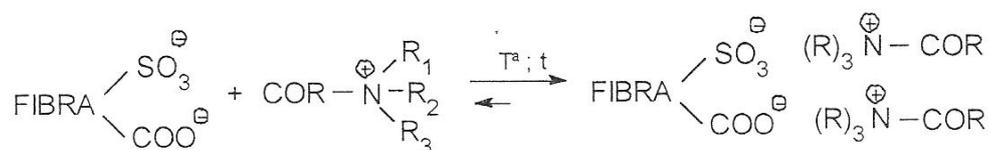


Figura 3.23 Ligação do corante à fibra (tingimento)

3.2.4. Etapas do processo de tingimento

No processo de tingimento em si, existem 3 etapas que conduzem à fixação do corante na fibra:

- 1) Adsorção do corante na superfície da fibra;
- 2) Difusão do corante;
- 3) Fixação do corante.

3.2.4.1. Adsorção do corante na superfície da fibra

À superfície da fibra existe um potencial zeta (ξ) (Figura 3.24) realizado pelos grupos aniónicos da fibra que actua sobre os catiões de corante. Sendo assim, esta força electrostática faz com que as moléculas de corante se adsorvam na superfície da fibra fazendo com que este potencial aumente até atingir um valor positivo, aquando se dá a difusão das moléculas de corante para o interior da fibra (havendo uma permuta entre os catiões de corantes e os contra-íões da fibra, os catiões de sódio). Ao longo da difusão, o potencial volta a adquirir uma carga negativa, se bem que, de menor valor.

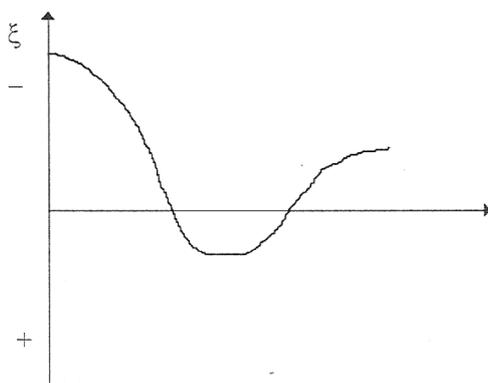


Figura 3.24 Potencial zeta em função do número de moléculas de corante adsorvidos na fibra

3.2.4.2. Difusão do corante

Esta é a etapa mais lenta de todo o processo de tingimento. Com o objectivo de se obter uma estrutura o mais receptível possível ao corante, deve operar-se a uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea.

3.2.4.3. Fixação

Ao contrário da difusão do corante, a etapa de fixação é a mais rápida do processo de tingimento, onde o corante se fixa nos *dye-sites* da fibra permutando para a solução os catiões de sódio. (Colorimetria e Tingimento)

3.2.5. Saturação

O tingimento é limitado pelo número de *dye-sites* presentes na fibra: uma vez todos preenchidos, não existem mais locais para se dar a fixação do corante dizendo-se assim que esta se encontra saturada.

Assim, de modo a se evitar a utilização de um excesso de corante que irá permanecer no banho de tingimento ou que formará ligações fracas na fibra resultando numa baixa solidez da fibra à lavagem, deve determinar-se o valor de saturação e o nível de saturação.

- Valor de saturação, S_F – Este valor é característico da fibra e encontra-se normalizado para o corante verde malaquite (com uma massa molecular de 400 g/mol). Diz respeito à quantidade máxima de corante admitido na fibra.
- Nível de saturação, S – Corresponde à quantidade de corante presente na fibra. Caso S seja superior a S_F , a fibra apresenta-se saturada e não existem mais *dye-sites* para a fixação de corante.

Para determinar o nível de saturação de uma formulação, a concentração de cada corante interveniente é multiplicada pelo factor de saturação, f .

$$f = \frac{400}{MM_{\text{Corante}}} \quad (3.11)$$

Desta forma, o nível de saturação é dado por:

$$S = \sum C_i \times f_i \quad (3.12)$$

Onde C_i diz respeito à concentração de corante na fibra.

(Gel-Dyeing - Formação laboratorial para controlo de qualidade de cor)

4. Metodologia e equipamento

4.1. Controlo de qualidade dos corantes ao nível do fornecimento

A construção da base de dados de corantes fornecidos à empresa centrou-se num factor essencial para o controlo de qualidade dos mesmos: a actividade. Para tal, os corantes fornecidos são diluídos de modo a ser obtida uma solução de corante com uma concentração de 2 g/L. Posteriormente, esta solução sofre de novo uma diluição de modo a se obter uma nova solução com uma concentração de 0,01 g/L (ou, no caso do branqueador óptico, uma solução com uma concentração de 0,05 g/L).

Posteriormente é efectuada a leitura de absorvância da solução mais diluída no espectrofotómetro e calculado o respectivo valor de actividade.

4.2. Estudo da estabilidade das soluções utilizadas no SRC

Para a realização do estudo referente à estabilidade das soluções utilizadas no SRC procedeu-se à preparação de soluções em 2 tipos de frascos distintos, (caso se pretenda estudar o efeito da luz sobre os corantes) podendo os frascos ser ambos fumados ou então um fumado e outro de vidro claro ([Figura 4.1](#)). Nesses frascos são preparadas 2 soluções: uma primeira solução, designada como “solução 1” com uma concentração de 1 g/L e uma segunda solução, designada como “solução 2” com uma concentração de 0,01 g/L (ou de 0,05 g/L para o caso do branqueador óptico).



Figura 4.1 Exemplo de frascos (vidro claro e fumado) utilizados para a preparação das soluções

Posteriormente as soluções são armazenadas por um determinado período de tempo de 14 dias (no caso de se estar a avaliar o efeito do arejamento) ou de 28 dias (quando se procede ao estudo do efeito da luz), sendo que 3 vezes por semana é efectuada a leitura da absorvância de modo a ser controlada a degradação do corante (algumas medições não foram possíveis de ser efectuadas devido a problemas técnicos). No final desse período de tempo, para se confirmar os resultados obtidos pela leitura de absorvância, efectua-se um conjunto de testes de tingimento.

Estes testes têm como objectivo avaliar a variação da concentração de corante da solução estudada ao longo do tempo em comparação com a mesma acabada de preparar. As receitas efectuadas para o tingimento tinham como objectivo avaliar a variação da concentração do corante isoladamente (utilizando-se assim uma receita que possuía apenas o corante em estudo) e também a variação da concentração do corante aquando a interacção com outros corantes (utilizando-se uma receita que possuísse um conjunto de 3 corantes, amarelo, vermelho e azul – tricromia – sendo que um deles é o corante em estudo).

4.2.1. Preparação das soluções

Para a realização das soluções destinadas à medição de absorvância são efectuadas diluições onde mais de 60% (em massa) é corante (no caso da solução 1, corresponde a uma quantidade entre 0,6 - 1 g de uma solução concentrada de corante e na solução 2, entre 6 e 10 g da solução 1) para um frasco com um volume de 1 L, com uma barra magnética. Posteriormente, a balança doseadora utilizada afere o restante volume (utilizando água DIW1) de modo a que a concentração final seja a desejada.

Finalmente submete-se a solução a uma agitação de cerca de 1 rpm entre 1 a 2 minutos.

4.2.2. Escolha da receita a ser utilizada no tingimento

Há que ter em conta a escolha da receita mais indicada. Para os estudos em questão, deverá ser escolhida uma receita de modo a que qualquer alteração verificada, seja atribuída apenas à degradação do corante.

4.2.3. Preparação da fibra utilizada no tingimento

O tingimento deve ser executado em fibra acabada mas que tenha sofrido um mínimo de pós-tratamentos.

Esta fibra deve ser cardada para assegurar que todos os filamentos são tingidos. O tingimento deve ser realizado utilizando uma massa de fibra de 3 g.

4.2.4. Constituintes do meio utilizado no tingimento

4.2.4.1. Solução-tampão e amaciador

O tingimento deve dar-se em meio ácido (pH entre 4 e 5) pelo que se utiliza uma solução-tampão (constituída por ácido acético e acetato de sódio) para controlar a acidez do meio.

De modo a se evitar que a fibra se torne áspera adiciona-se ao banho um amaciador. Este deve possuir características como:

- Catiónico e estável a pH entre 3 e 7;
- Não deve amarelecer no tingimento;
- Não deve interferir com os corantes catiónicos.

4.2.4.2. Retardador

Com o objectivo de se homogeneizar a cor (especialmente claras) utiliza-se um retardador no banho que, a nível prático, funciona como um corante incolor.

4.2.4.3. Água

O tingimento é feito em meio aquoso, porém, deve utilizar-se água desionizada pois quaisquer tipos de sais podem afectá-lo.

4.2.5. Execução dos tingimentos

Após definida a receita, esta é enviada para a máquina de pipetar /doseadora. Esta pipeta os volumes de corante requeridos, adiciona a solução-tampão, amaciador, retardador e por fim prefaz o volume com água desionizada.

Seguidamente deve lavar-se a fibra a ser utilizada, espremer e colocá-la nos copos de tingimento com a ajuda de uma vareta. Estes copos são fechados, postos no carrocel da máquina de tingimento sendo esta depois fechada e ligada.

4.2.5.1. Ciclo de tingimento

O ciclo de tingimento engloba 4 fases distintas ([Figura 4.2](#)) que, para serem optimizadas, a escolha da sua duração e da temperatura máxima é crucial.

- 1) Aquecimento – Aumento da temperatura até 80°C com um gradiente de 2-3°C por minuto.
- 2) Abertura – A fase mais crítica do processo inicia-se aos 80°C dado que a essa temperatura a afinidade do corante para com a fibra aumenta drasticamente, iniciando-se a transposição do corante, presente em solução, para a fibra. Aos 88°C atinge-se a temperatura de transição vítrea, dando-se uma mudança na estrutura da fibra, fazendo com que o corante interaja com esta muito mais facilmente. Sendo assim, é crucial que este aumento de temperatura de 80°C para 88°C se dê o mais lentamente possível para que exista uma fixação, o mais homogénea possível, do corante na fibra. O mais indicado será um aquecimento com um gradiente de 0,4 °C/min.

- 3) Tingimento – Nesta etapa dá-se a difusão e a fixação do corante na fibra pelo que se aconselha que esta tenha uma duração de 30 a 60 minutos, dependendo da saturação da receita de corantes utilizada.
- 4) Arrefecimento – Ao arrefecer-se a fibra, esta sofre um conjunto de fases inversas às ocorridas anteriormente. Convém que este arrefecimento seja feito de uma forma suave, não pelo tingimento (pois este já está completo), mas porque um choque térmico muito grande faz com que a fibra se torne áspera e quebradiça devido à rápida transição vítrea.

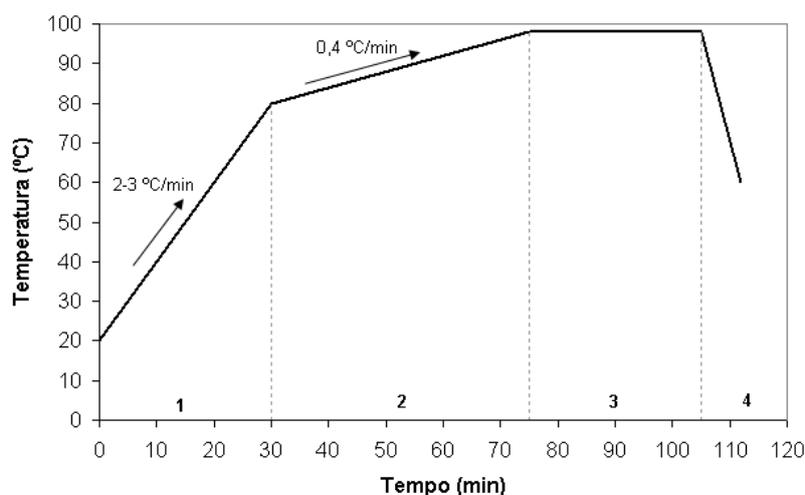


Figura 4.2 Ciclo de tingimento

Após o tingimento retiram-se as fibras dos copos, lavam-se com água desionizada corrente e são postas na estufa a secar a uma temperatura de 60°C entre 30 a 60 minutos.

Finalmente, após remoção das amostras da estufa, estas podem ser cardadas e lidas no espectrofotómetro.

4.3. Estudo do comportamento pouco reprodutível em laboratório do corante 147

Neste estudo, o principal objectivo incide em introduzir variações tanto no processo de tingimento (como a temperatura máxima atingida por este) como no meio de tingimento (por exemplo, na concentração de retardador utilizada neste) a nível laboratorial de modo a verificar quais as condições que maximizam o rendimento colorimétrico do corante azul 147.

Deste modo, efectuaram-se uma série de tingimentos em receitas fabris que se encontravam fora de especificação, que possuíssem uma saturação de corante inferior a 0,1% e cujas concentrações de corantes fossem inferiores a 0,2%.

O tingimento é efectuado tal como descrito anteriormente em [4.1.3](#), [4.1.4](#) e [4.1.5](#) sendo alterada a constituição do banho de tingimento (adicionou-se um electrólito – Na₂SO₄ hidratado

- com quantidades que variam entre 0,1 e 1 g e variou-se a concentração de retardador utilizada entre 0% e 1%) e/ou a temperatura máxima de operação durante o tingimento (considerando-se temperaturas de 95°C e os 100°C).

4.4. Determinação do valor de saturação

Com o objectivo da determinação do valor de saturação de uma dada fibra, efectuou-se um conjunto de testes de tingimento onde cada copo possuía uma dada concentração de corante (variando entre 3% e 9%). O tingimento possui o mesmo procedimento ao descrito anteriormente ([4.1.3](#), [4.1.4](#) e [4.1.5](#)) sendo que a etapa de tingimento tem uma duração de 4 horas, é utilizada apenas 1 grama de fibra e não é adicionado retardador.

Após o período de tingimento, são recolhidos os banhos procedendo-se à sua respectiva leitura no espectrofotómetro de forma a medir a absorvância do corante que sobrou.

De forma a se confirmarem os resultados obtidos, efectua-se um conjunto de testes de tingimento (procedendo-se de forma análoga aos tingimentos descritos em [4.1.3](#), [4.1.4](#) e [4.1.5](#)) recorrendo-se a uma receita cuja saturação seja elevada.

4.4.1. Método tradicional

Tradicionalmente, para a determinação do valor de saturação de uma dada fibra recorria-se a 4 (ou mais) testes de tingimento iguais onde o único parâmetro que sofria uma alteração era a concentração do corante utilizado (geralmente, o corante azul 3).

Estes testes eram posteriormente comparados visualmente com uma fibra padrão que possuía um valor de saturação de 2,4. Dos diferentes testes, aquele que fosse mais próximo visualmente era o utilizado, para que com o auxílio de correlações matemáticas, para se determinar o valor do valor de saturação da fibra de interesse.

4.5. Equipamento

- **Balança doseadora**

Função: Preparação das soluções de corantes

Marca: Tecnorama

Modelo: Prepara

Tipo: PSE

Matrícula: 567

Ano: 2005

Especificação: $\pm 0,005$ g

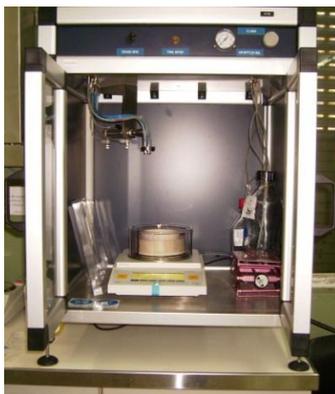


Figura 4.3 Balança doseadora utilizada na preparação de soluções

- **Máquina de pipetar / doseadora**

Função: Preparação dos copos de tingimento

Marca: Tecnorama

Modelo: Dosorama

Tipo: V80

Matrícula: 566

Ano: 2005



Figura 4.4 Máquina de pipetar / doseadora utilizada na preparação dos copos de tingimento

- **Máquina de tingimento 1**

Função: Tingimento

Marca: Ugolini

Máquina: Red Krome

Modelo: Red P

Data de construção: 06/05

Matrícula: 1915



Figura 4.5 Máquina de tingimento 1

- **Máquina de tingimento 2**

Função: Tingimento

Marca: Datacolor International (Ahiba)

Máquina: Ahiba

Modelo: Nuance Ts



Figura 4.6 Máquina de tingimento 2

- **Espectrofotómetro 1**

Função: Leitura de absorvâncias

Marca: Hitachi U-2010

Registo: L74643

Especificação: $\pm 0,02$ nm



Figura 4.7 Espectrofotómetro 1

- **Espectrofotómetro 2**

Função: Leitura de absorvâncias

Marca: Colorquest XE

Modelo: HunterLab



Figura 4.8 Espectrofotómetro 2

- **Estufa**

Função: Secagem das amostras tingidas

Marca: Heraeus

Modelo: Omron E5AS



Figura 4.9 Estufa utilizada para a secagem das amostras tingidas

- **Carda**

Função: Cardação das amostras tingidas

Marca: SDL Internation LTD

Modelo: F099



Figura 4.10 Carda utilizadas nas amostras tingidas

5. Apresentação e discussão de resultados

5.1. Controlo de qualidade dos corantes a nível de fornecimento

Para o estudo da actividade dos corantes fornecidos à fábrica, foram disponibilizados dados relativos à actividade destes desde o ano de 2006. A actividade é calculada através da expressão:

$$Actividade = \frac{Abs}{Abs_{Padr\tilde{a}o}} \quad (5.1)$$

Onde Abs é a absorvância lida no espectrofotómetro e Abs_{Padrão} é a absorvância padrão para o corante em questão (ver [Anexo A](#)). O ideal é que a actividade seja de 100% (significando que a absorvância do corante é igual à do padrão) mas, para um corante se apresentar dentro dos parâmetros de especificação, admitem-se valores dentro da gama 100% ± 3%.

O estudo efectuado refere-se aos diferentes fornecedores de corantes que existem na empresa: Dystar, Huntsman, Yorkshire, Setas Kimya, Dongwu e Clariant. Admitiu-se que uma amostra populacional de um corante de um dado fornecedor com uma dimensão inferior a 20 não poderia ser estudada devido à sua dimensão reduzida.

5.1.1. Dystar

A Dystar é a maior empresa fornecedora de corantes à Fisipe. Esta, actualmente, fornece praticamente todos os corantes utilizados na fábrica:

- Y21;
- Y28;
- R14;
- R15;
- R18;
- R46;
- V16;
- B3;
- B41;
- B145;
- B159;
- FB363.

5.1.1.1. Corantes Amarelos

O corante Y21 da Dystar ([Figura 5.1](#)) é um corante que, desde o início da sua utilização em 2007, foi analisado num total de 44 vezes, sendo que nos anos de 2010 e 2012 se

registaram 5 amostras fora dos parâmetros de especificação admitidos, ou seja, 11,4% do total das amostras. Observando os valores obtidos verifica-se que estes apresentam, maioritariamente, um valor de actividade abaixo dos 100%.

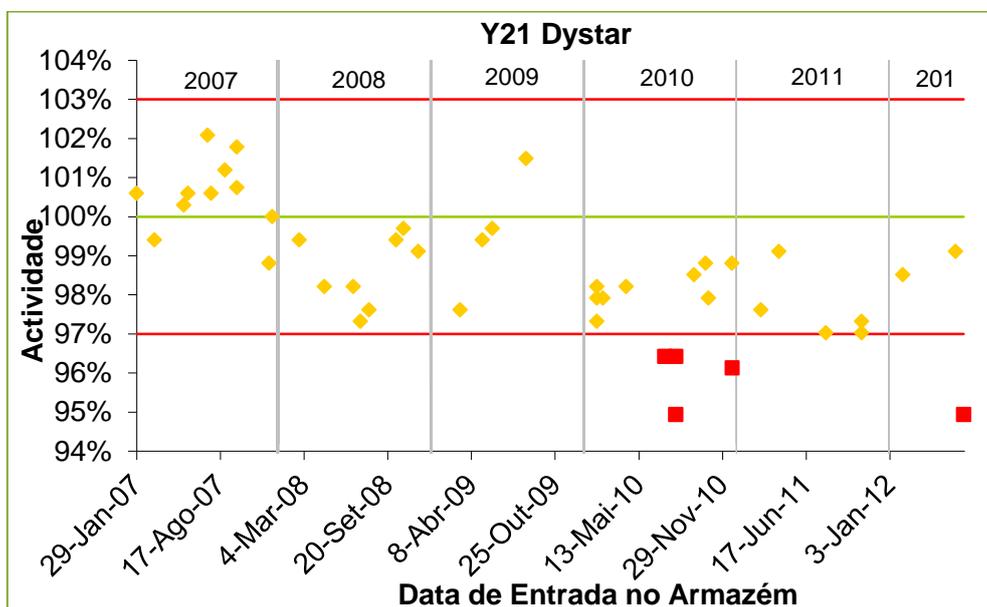


Figura 5.1 Representação gráfica da actividade do corante Y21 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012

Por sua vez, o corante Y28 (Figura 5.2), fornecido à empresa desde 2008, foi analisado num total de 66 vezes sendo que apenas 3,03% das amostras (ou seja, apenas 2) se encontravam fora dos parâmetros de especificação. Observando-se os valores obtidos, verifica-se que o valor da actividade das amostras fora de especificação é de, aproximadamente, 97% ou seja, próximo ao limite inferior de especificação.

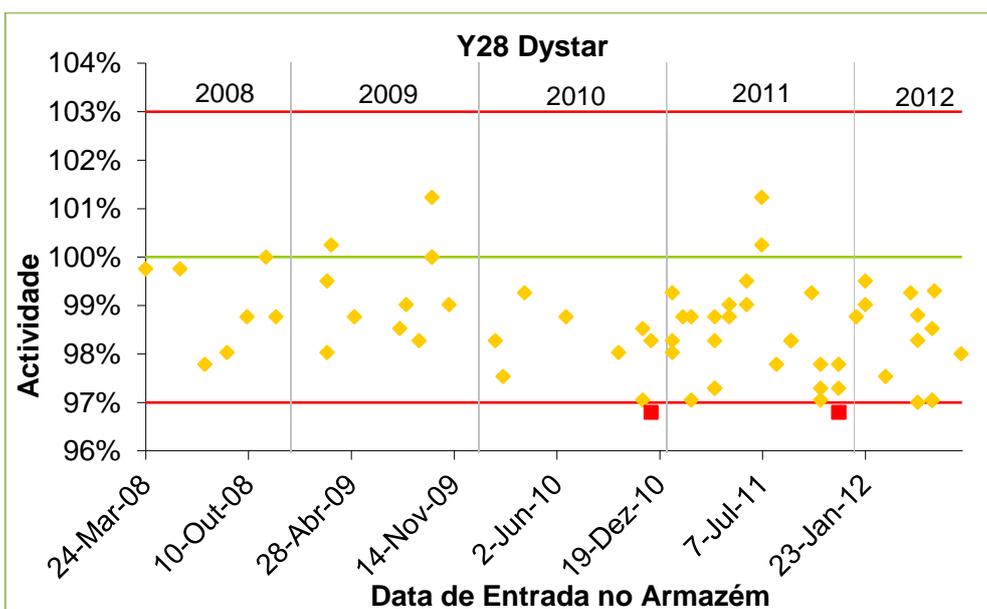


Figura 5.2 Representação gráfica da actividade do corante Y28 fornecido à empresa pela Dystar entre 2008 e 2012

5.1.1.2. Corantes Vermelhos

Os corantes R14 (Figura 5.3) e R15 (Figura 5.4) são dos corantes menos fornecidos à empresa pelo que o número de amostras totais analisadas é inferior a 20 (tendo uma dimensão de 20 e 12, respectivamente para os corantes R14 e R15) tornando a amostra populacional impossível de ser analisada. O mesmo se verifica com o corante R46 (Figura 5.5) que, apesar de ser um dos corantes mais utilizados na empresa, é um dos menos fornecidos pela Dystar, tendo sido analisado apenas 14 vezes.

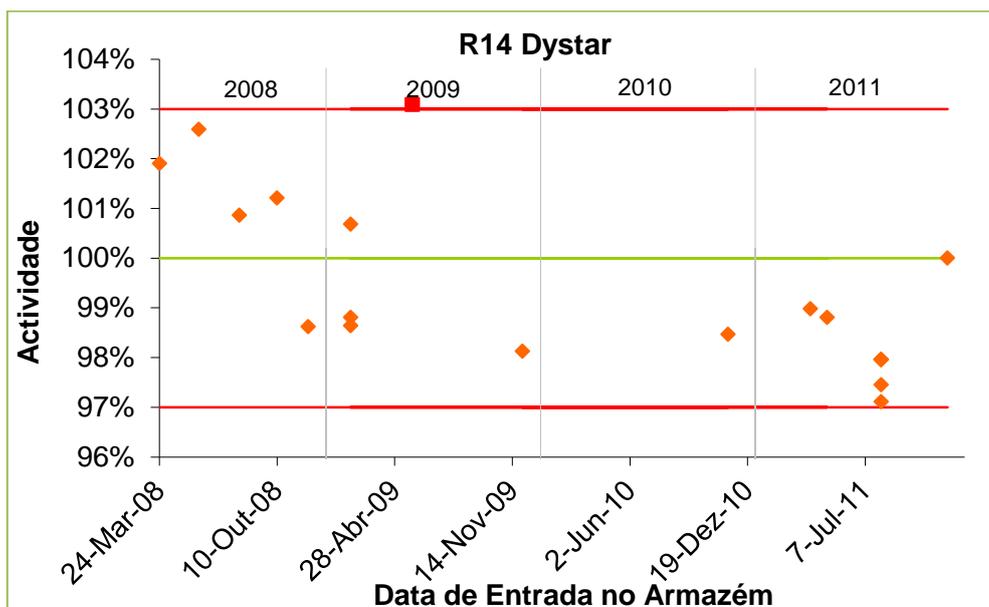


Figura 5.3 Representação gráfica da actividade do corante R14 fornecido à empresa pela Dystar entre 2008 e 2011

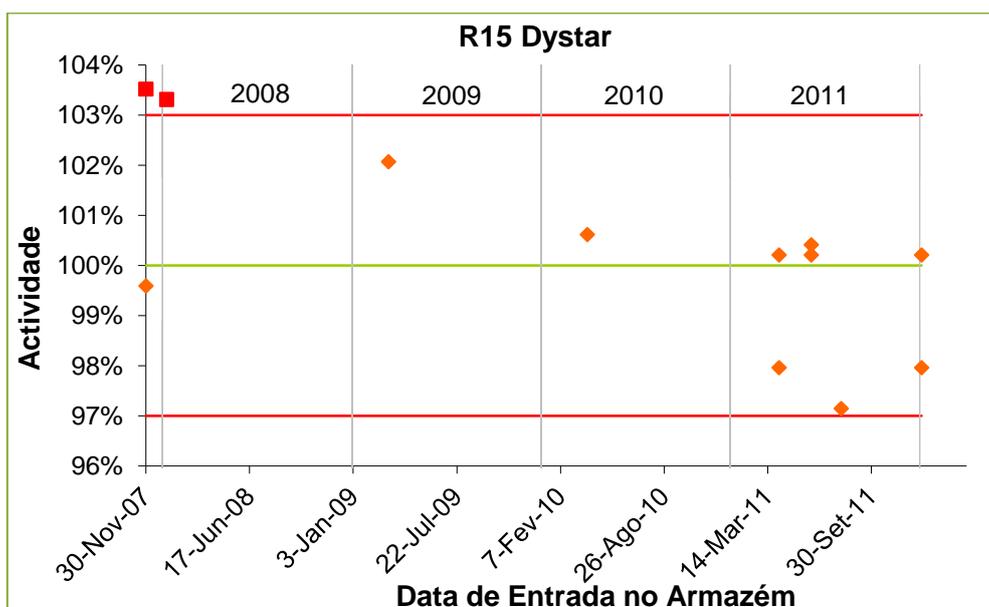


Figura 5.4 Representação gráfica da actividade do corante R15 fornecido à empresa pela Dystar entre 2008 e 2011

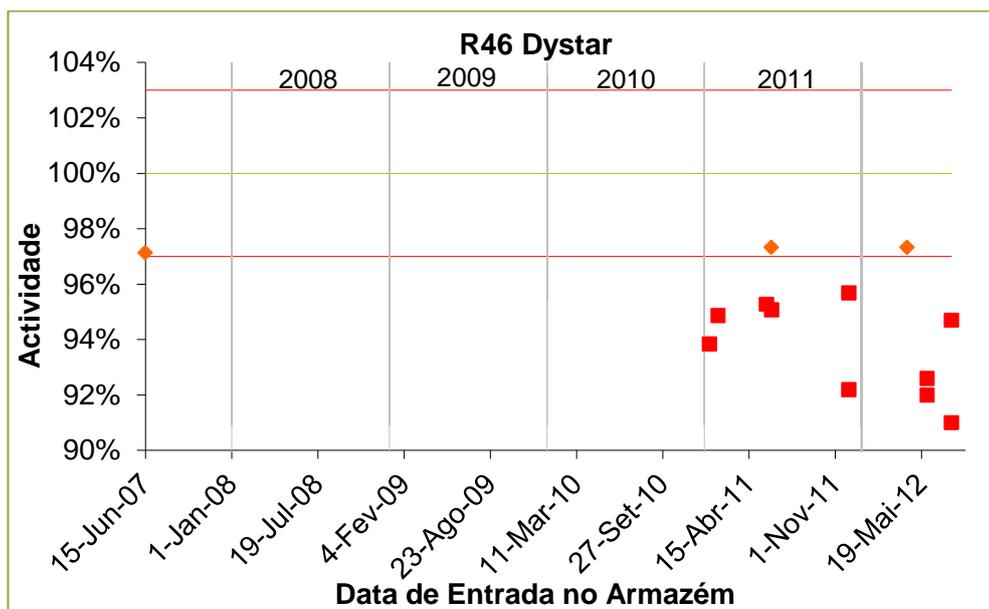


Figura 5.5 Representação gráfica da actividade do corante R46 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012

Quanto ao corante R18 (Figura 5.6), este foi analisado pela empresa num total de 43 vezes sendo que 13 destas amostras se encontravam fora de especificação (cerca de 30,23%). A maioria das amostras que se encontravam fora de especificação apresentam valores abaixo do limite inferior de especificação considerado.

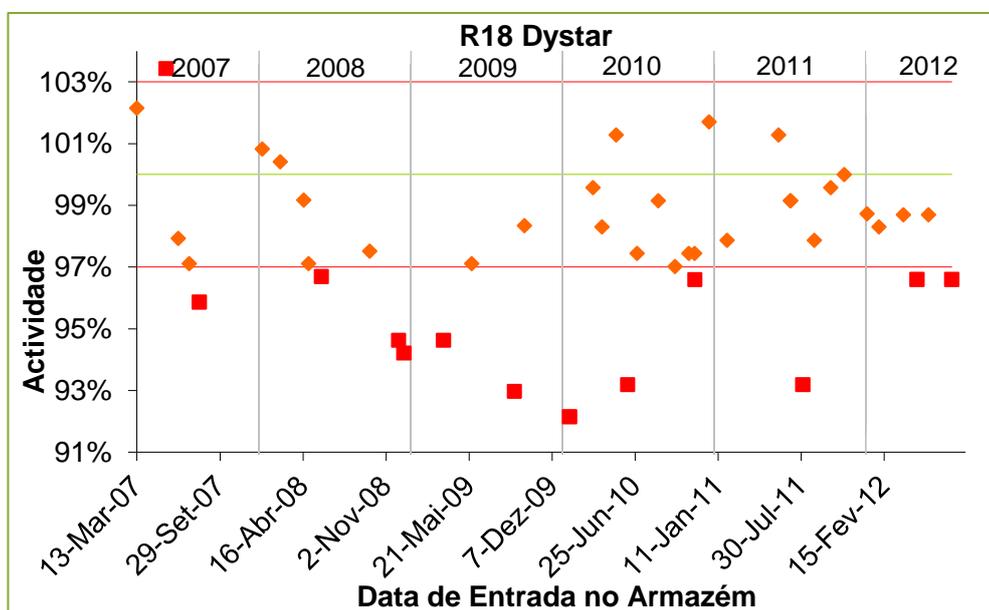


Figura 5.6 Representação gráfica da actividade do corante R18 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012

5.1.1.3. Corantes Azuis

Dos 5 corantes azuis utilizados na fábrica, a Dystar não fornece apenas 1: o corante B145. Dos restantes, apenas o corante B159 (Figura 5.7) não possui uma amostra populacional com dimensão suficiente para ser analisada dado que foi fornecido à empresa apenas 13 vezes.

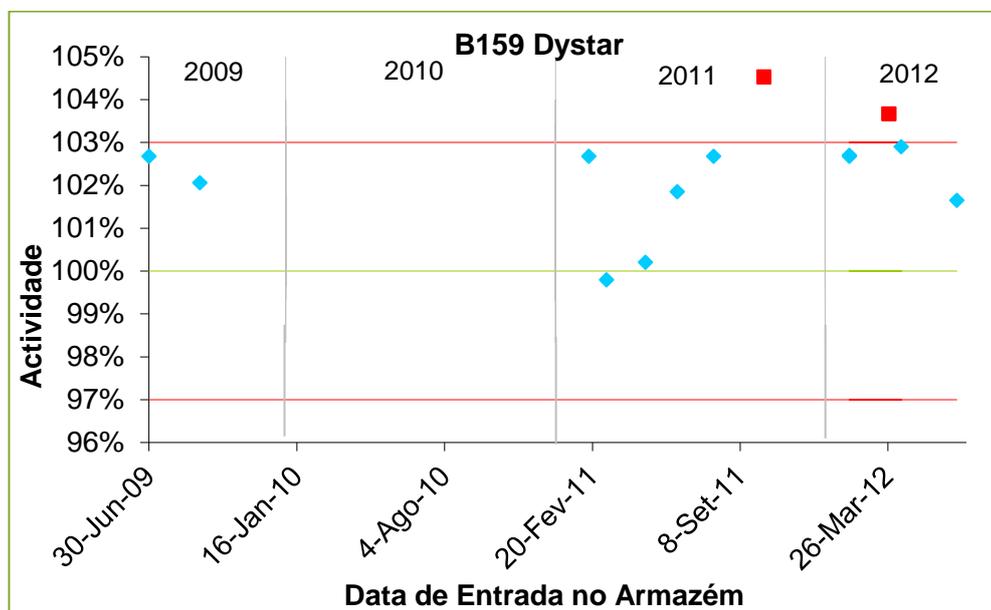


Figura 5.7 Representação gráfica da actividade do corante B159 fornecido à empresa pela Dystar entre 2009 e 2012

Quanto ao corante B3 (Figura 5.8) este foi analisado um total de 36 vezes, sendo que apenas 7 amostras (19,44%) se encontravam fora de especificação, tendo estas se verificado após de 2010.

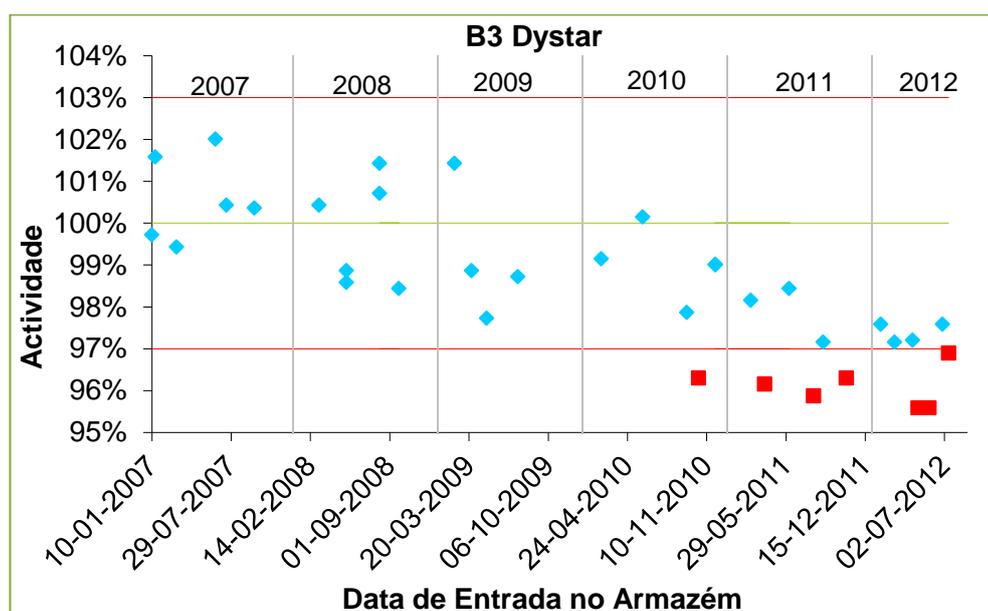


Figura 5.8 Representação gráfica da actividade do corante B3 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012

O corante B41 (Figura 5.9) foi o corante mais fornecido pela Dystar, à empresa tendo sido analisadas um total de 88 amostras sendo que 23,86% destas (ou seja, 21 amostras) se encontravam fora de especificação. De notar que inicialmente as amostras se encontravam acima do limite superior de especificação, no entanto, posteriormente, a maioria das amostras encontram-se abaixo do limite inferior de especificação.

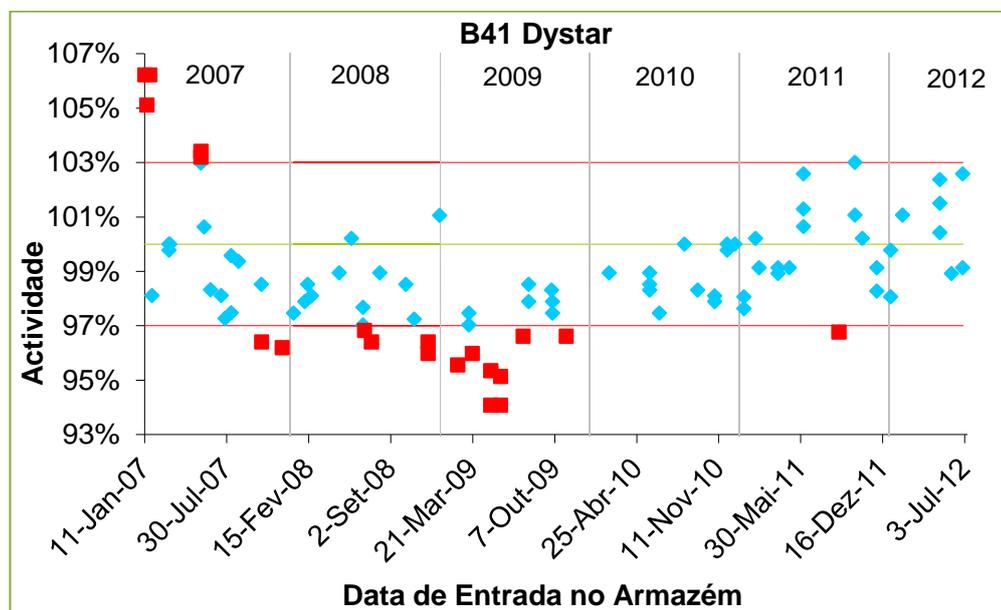


Figura 5.9 Representação gráfica da actividade do corante B41 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012

Por fim, o corante B147 (Figura 5.10) foi analisado pela empresa um total de 34 vezes sendo que se verificaram apenas 2 amostras (ou seja, 5,88%) fora dos parâmetros de especificação.

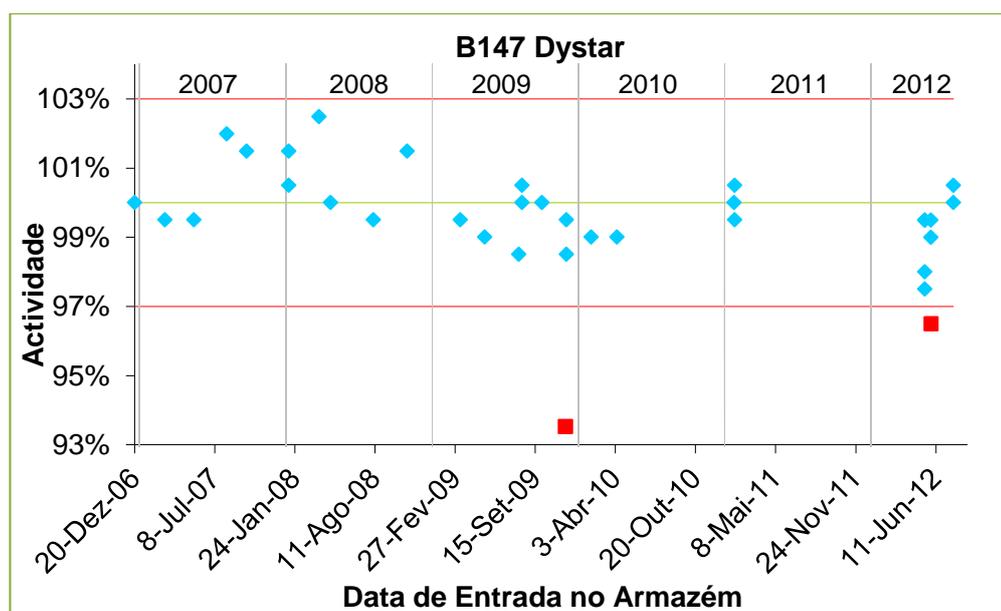


Figura 5.10 Representação gráfica da actividade do corante B147 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012

5.1.1.4. Corante Violeta

O corante V16 (Figura 5.11) foi fornecido à empresa um total de 40 vezes, sendo que, quase metade destas amostras (cerca de 18, ou seja 45%) se encontram fora dos parâmetros de especificação (abaixo do limite inferior).

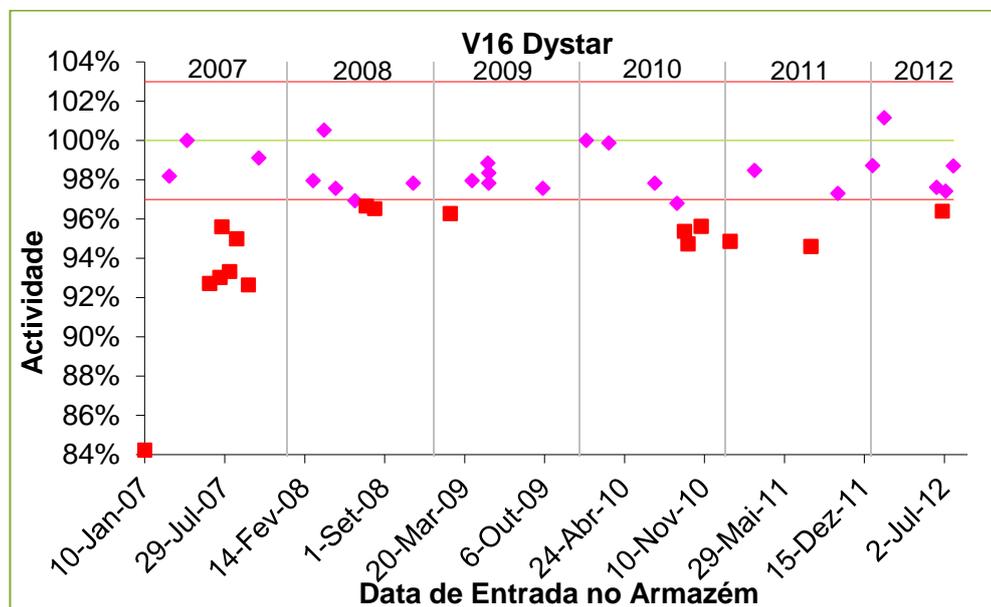


Figura 5.11 Representação gráfica da actividade do corante V16 fornecido à empresa pela Dystar entre 2007 e 2012

5.1.1.5. Branqueador óptico

O branqueador óptico (Figura 5.12) foi fornecido pela Dystar apenas 6 vezes, pelo que a sua amostra populacional é demasiado reduzida para que possa ser analisada.

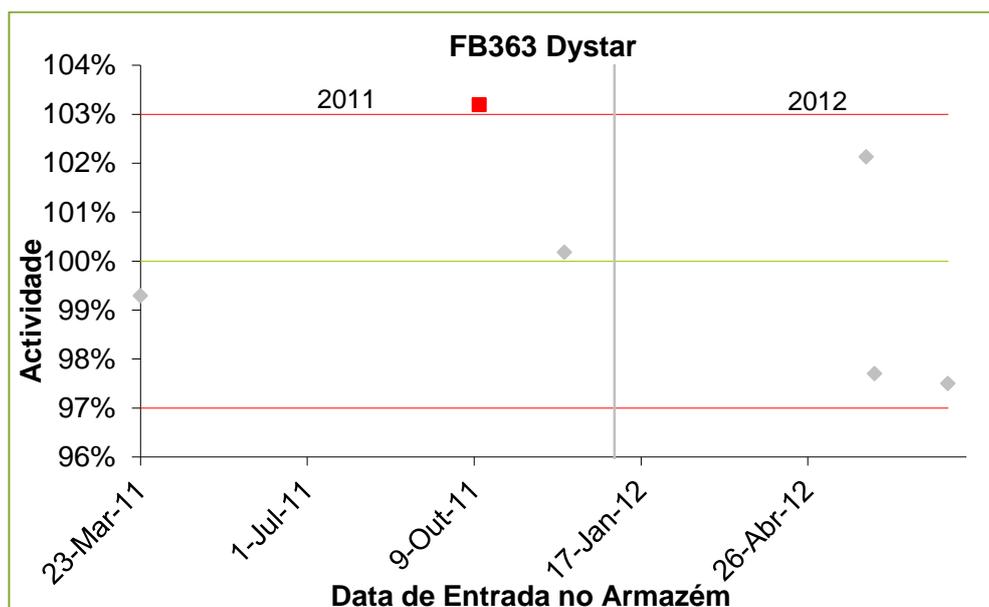


Figura 5.12 Representação gráfica da actividade do branqueador óptico fornecido à empresa pela Dystar entre 2011 e 2012

5.1.2. Huntsman

A Huntsman fornece à fábrica os seguintes corantes:

- Y28;
- R46;
- B3;
- B41;
- B145;
- FB363.

5.1.2.1. Corantes Amarelos

O corante Y28 (Figura 5.13) utilizado na fábrica, desde 2007, foi analisado 43 vezes sendo que 4 destas amostras se encontravam fora dos parâmetros de especificação (ou seja, 9,30% da amostra populacional).

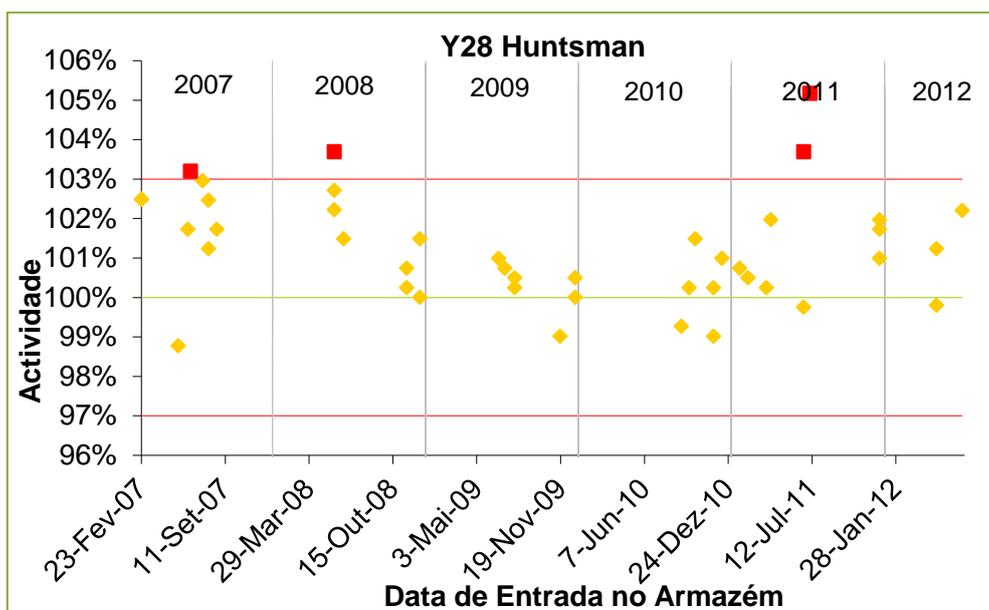


Figura 5.13 Representação gráfica da atividade do corante Y28 fornecido à empresa pela Huntsman entre 2007 e 2012

5.1.2.2. Corantes Vermelhos

A Huntsman fornece à empresa apenas o corante R46 (Figura 5.14). Este corante foi o que mais vezes foi analisado entre 2007 e 2012, tendo uma amostragem populacional de 95, em que apenas 8 dessas amostras (ou seja, 8,42%) se encontravam fora dos parâmetros de especificação.

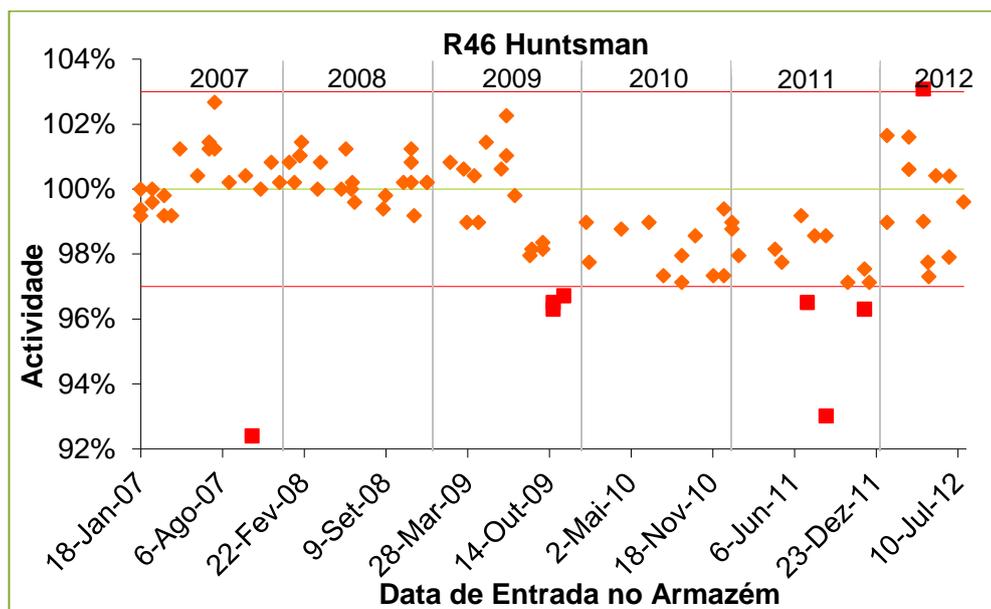


Figura 5.14 Representação gráfica da actividade do corante R46 fornecido à empresa pela Huntsman entre 2007 e 2012

5.1.2.3. Corantes azuis

Os corantes B3 (Figura 5.15) e B145 (Figura 5.16) analisados pela empresa possuem uma população demasiado reduzida (3 e 8, respectivamente) para que seja realizado o seu estudo.

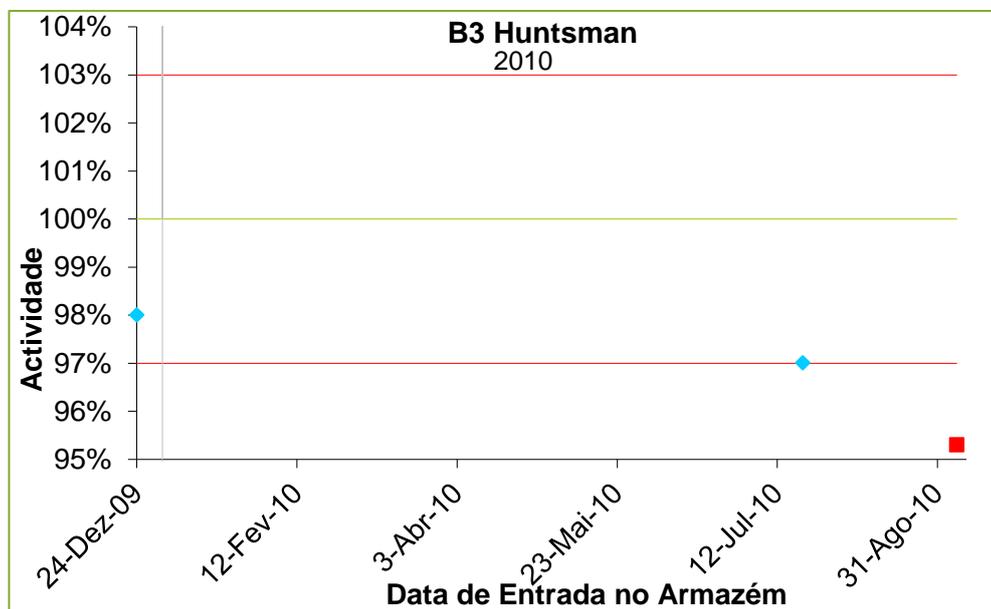


Figura 5.15 Representação gráfica da actividade do corante B3 fornecido à empresa pela Huntsman entre 2009 e 2010

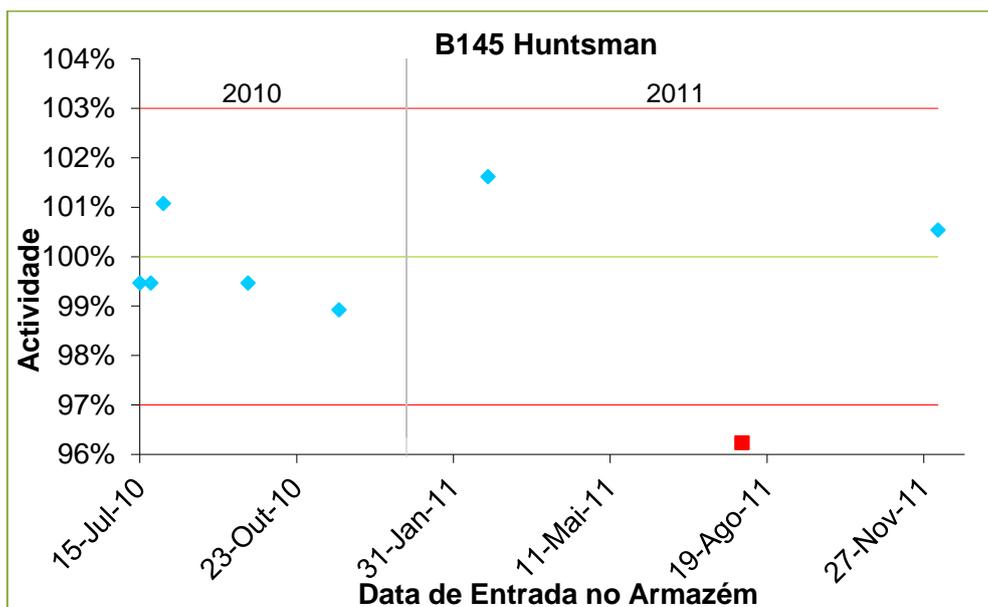


Figura 5.16 Representação gráfica da actividade do corante B145 fornecido à empresa pela Huntsman entre 2010 e 2011

Por sua vez, o corante B41 (Figura 5.17) foi analisado pela empresa um total de 26 vezes sendo que 6 dessas amostras se encontravam fora de especificação (cerca de 23,08%). De notar, tal como anteriormente, que as amostras fora de especificação encontram-se abaixo do limite inferior de especificação.

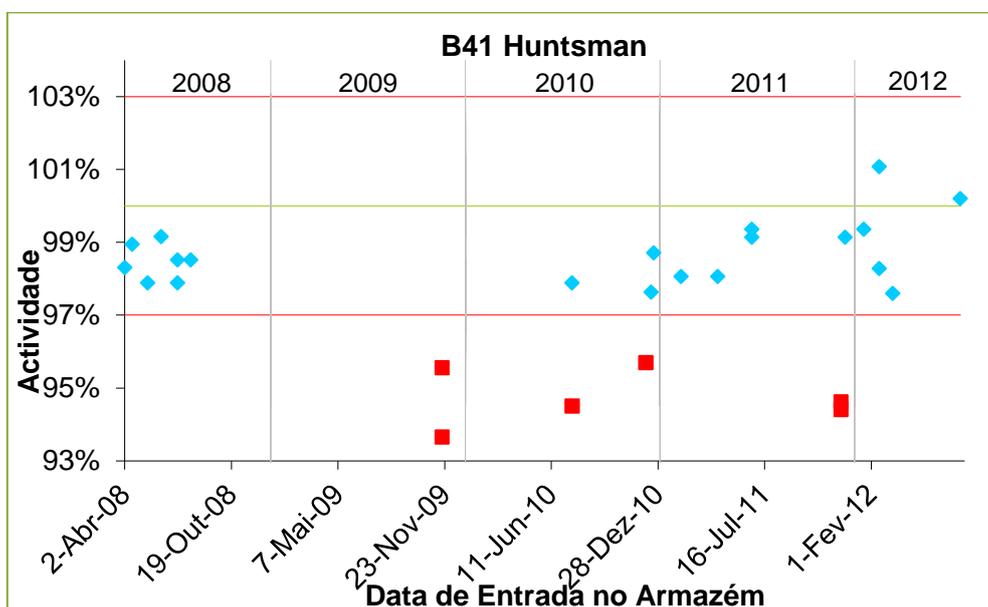


Figura 5.17 Representação gráfica da actividade do corante B41 fornecido à empresa pela Huntsman entre 2010 e 2011

5.1.2.4. Branqueador óptico

Este corante fornecido pela Huntsman (Figura 5.18) corresponde ao branqueador óptico mais analisado com uma amostragem populacional de 44 amostras com apenas 1 (correspondendo a 2,27% da amostra populacional) fora dos parâmetros de especificação.

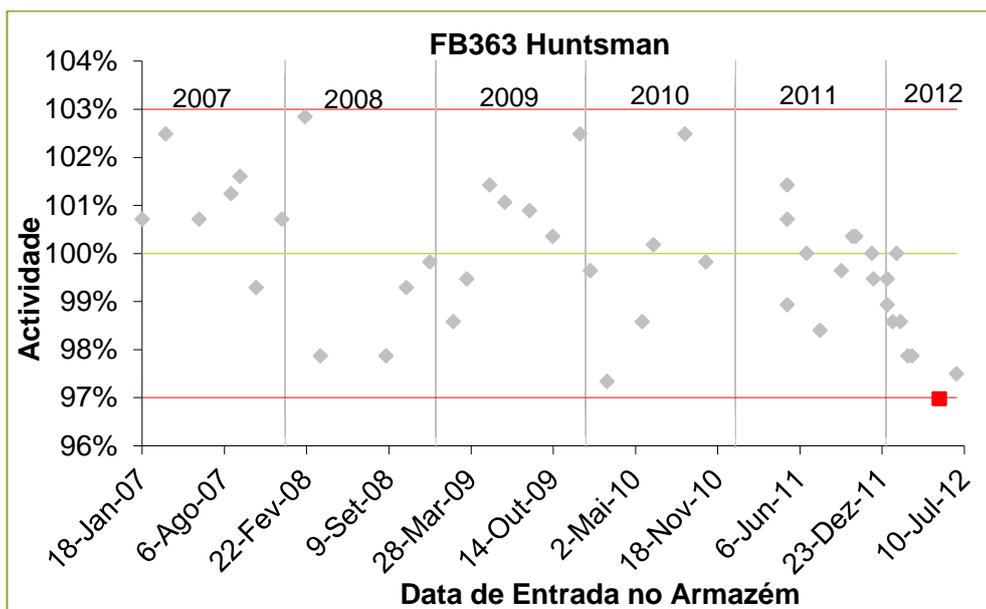


Figura 5.18 Representação gráfica da actividade do branqueador óptico fornecido à empresa pela Huntsman entre 2007 e 2012

5.1.3. Yorkshire

A Yorkshire é a segunda maior empresa fornecedora de corantes à FISIFE, fornecendo os seguintes corantes:

- Y21;
- Y28;
- R15;
- R46;
- B41;
- B159;
- V16.

5.1.3.1. Corantes Amarelos

O corante Y28 da Yorkshire (Figura 5.19) fornecido à empresa foi analisado 74 vezes tendo-se verificado que 35,14% destas análises se encontravam fora de especificação. Neste caso verifica-se que, ao contrário do observado nos corantes acima apresentados, que a maioria das amostras que se encontra fora de especificação encontra-se acima do limite superior de especificação.

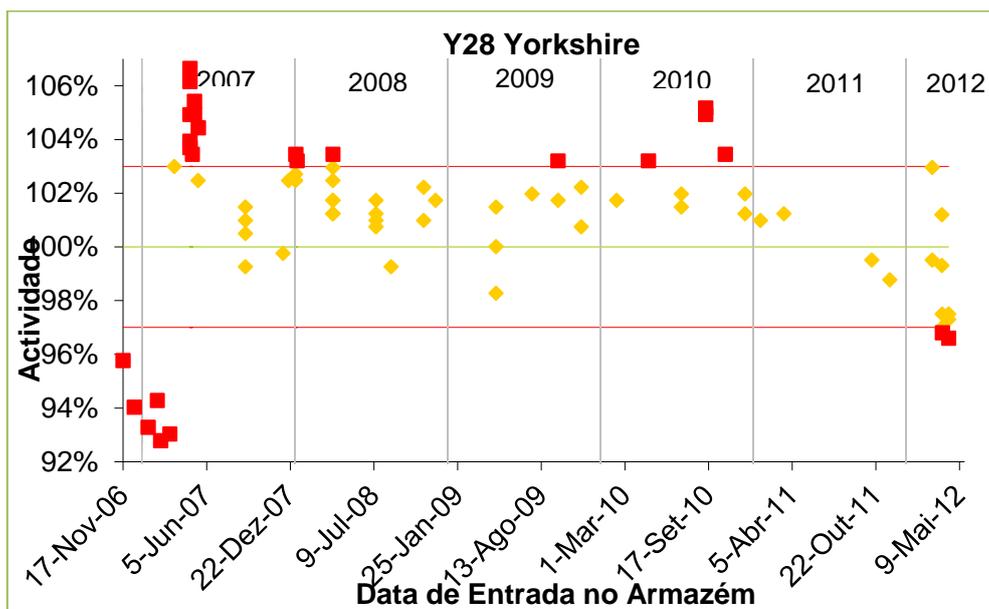


Figura 5.19 Representação gráfica da actividade do corante Y28 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2006 e 2012

No caso do corante Y21 (Figura 5.20) o tamanho da amostra populacional é demasiado reduzido para ser estudada uma vez que esta possui uma dimensão de apenas 7 amostras.

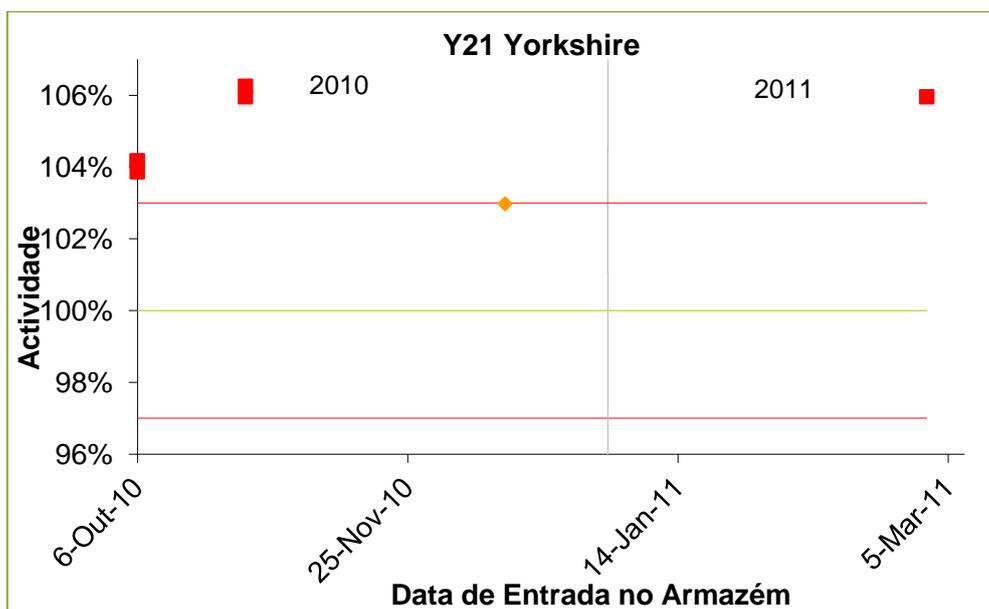


Figura 5.20 Representação gráfica da actividade do corante Y21 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2010 e 2011

5.1.3.2. Corantes Vermelhos

A Yorkshire fornece apenas 2 corantes vermelhos à empresa: o R15 e o R46. O corante R15 (Figura 5.21) por ser um corante muito pouco utilizado na mesma, foi analisado apenas 4 vezes fazendo com que o tamanho da amostra populacional seja demasiado reduzido para ser estudado.

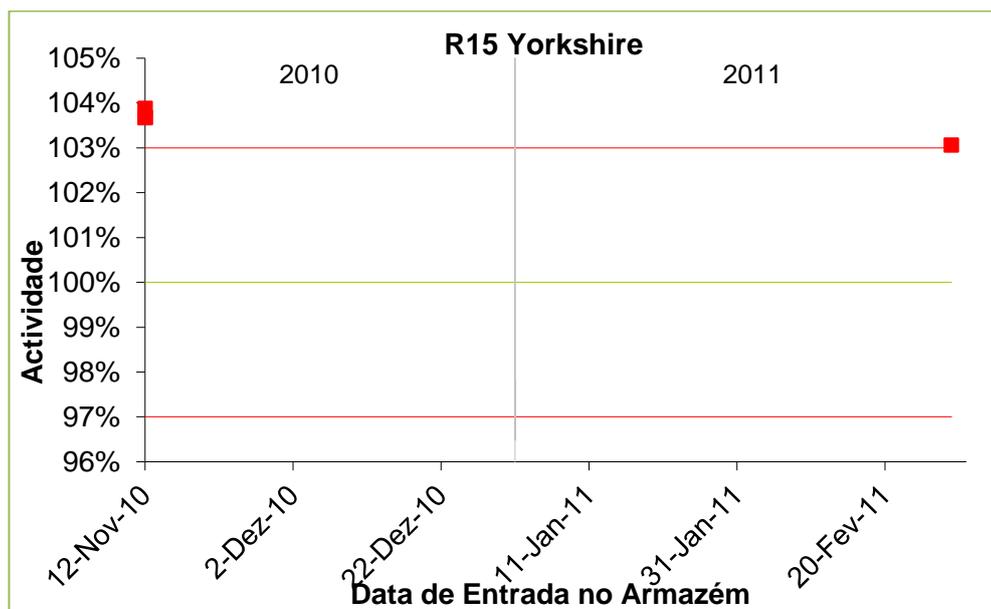


Figura 5.21 Representação gráfica da actividade do corante R15 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2010 e 2011

Pelo contrário, o corante R46 (Figura 5.22) foi submetido ao controlo de qualidade da empresa num total de 36 vezes, tendo-se verificado que 69,44% desta amostra populacional (ou seja, 25 amostras) se encontrava fora dos parâmetros de especificação (abaixo do limite inferior de especificação).

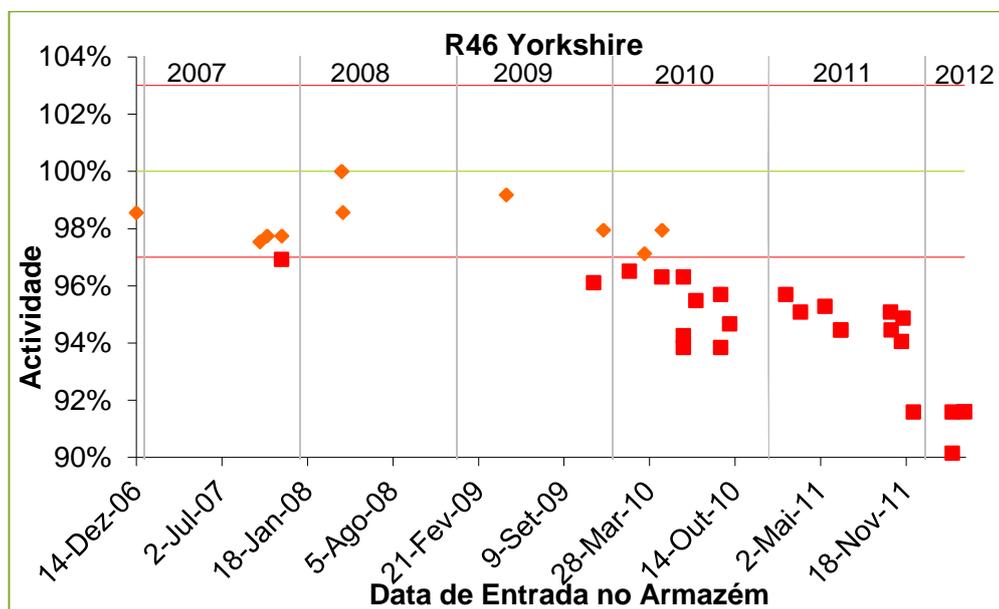


Figura 5.22 Representação gráfica da actividade do corante R46 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2007 e 2012

5.1.3.3. Corantes Azuis

O corante B41 (Figura 5.23) possui uma amostra populacional de 57 amostras tendo-se verificado que 17 destas (ou seja, 29,82% da amostra populacional) se encontravam fora dos parâmetros de especificação.

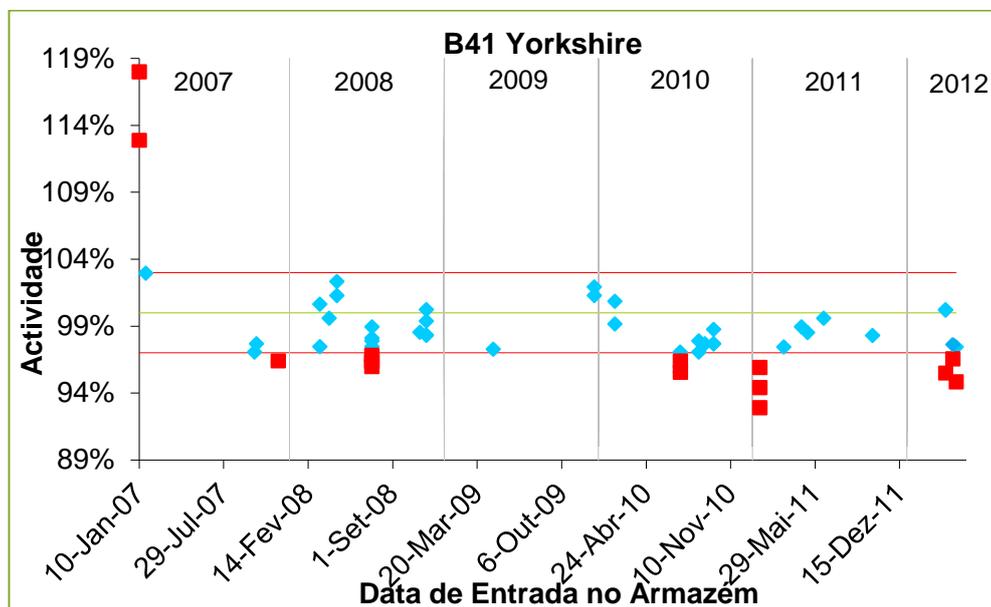


Figura 5.23 Representação gráfica da actividade do corante B41 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2007 e 2012

Por sua vez, o corante B159 (Figura 5.24) foi submetido ao controlo de qualidade da empresa num total de 59 vezes (fazendo com que a Yorkshire seja a principal empresa fornecedora deste corante) verificando-se que apenas 3 das suas amostras (ou seja 5,08% da amostra populacional) se encontram fora de especificação.

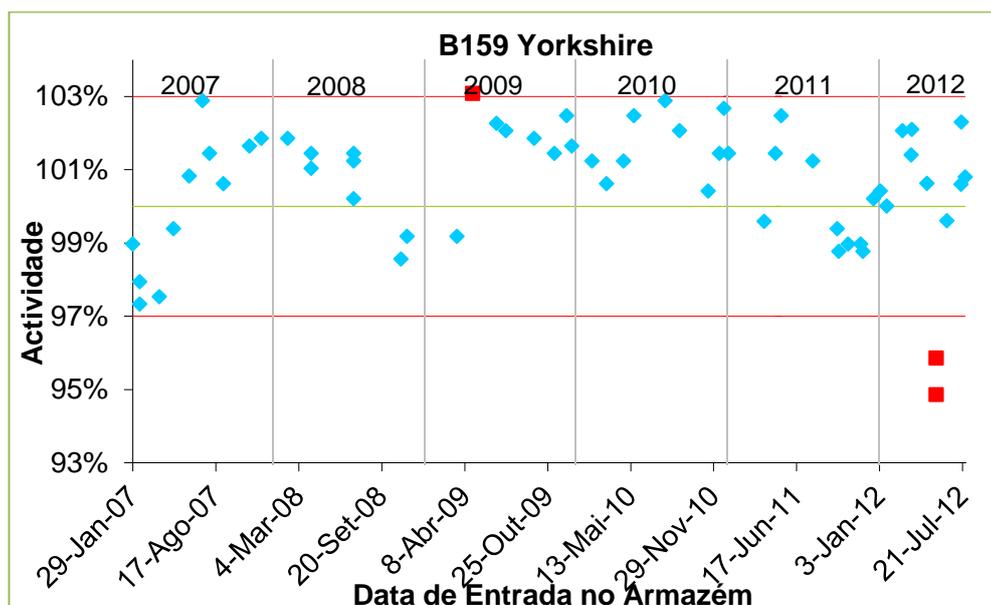


Figura 5.24 Representação gráfica da actividade do corante B159 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2007 e 2012

5.1.3.4. Corante Violeta

Este corante (Figura 5.25) possui uma amostra populacional constituída por 24 amostras, em que 25% desta população (ou seja, 6 amostras) se encontrava fora dos limites de especificação (nomeadamente, abaixo do limite inferior de especificação).

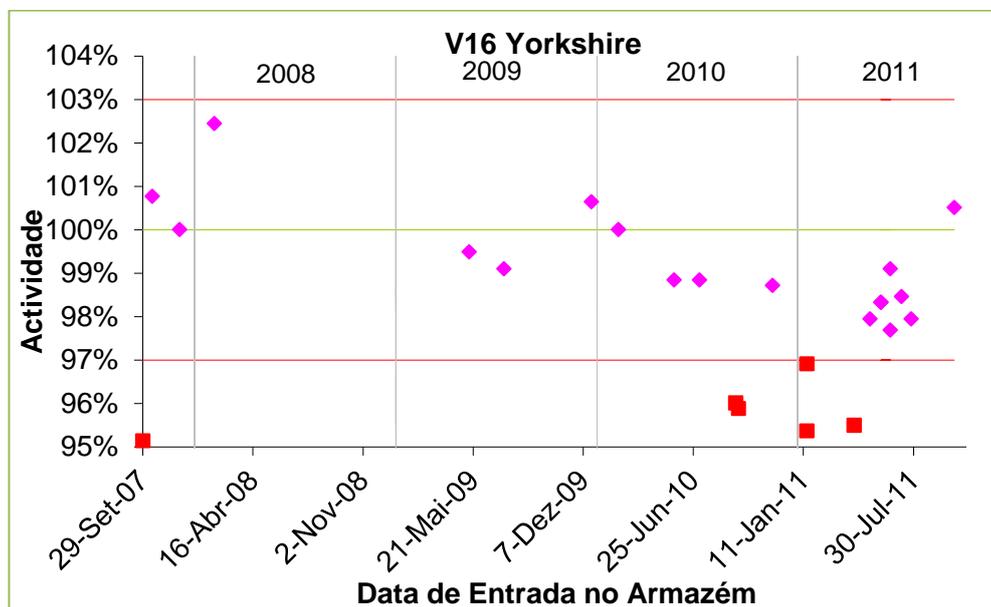


Figura 5.25 Representação gráfica da actividade do corante V16 fornecido à empresa pela Yorkshire entre 2007 e 2011

5.1.4. Setas Kimya

Os corantes fornecidos à empresa pela Setas Kimya são:

- Y28;
- R46;
- B41;
- V16.

Os corantes Y28 (Figura 5.26), R46 (Figura 5.27) e V16 (Figura 5.28) fornecidos pela Setas Kimya e analisados na empresa apresentam uma amostra populacional demasiado reduzida para ser analisada tendo esta uma dimensão de, respectivamente, 13, 18 e 2.

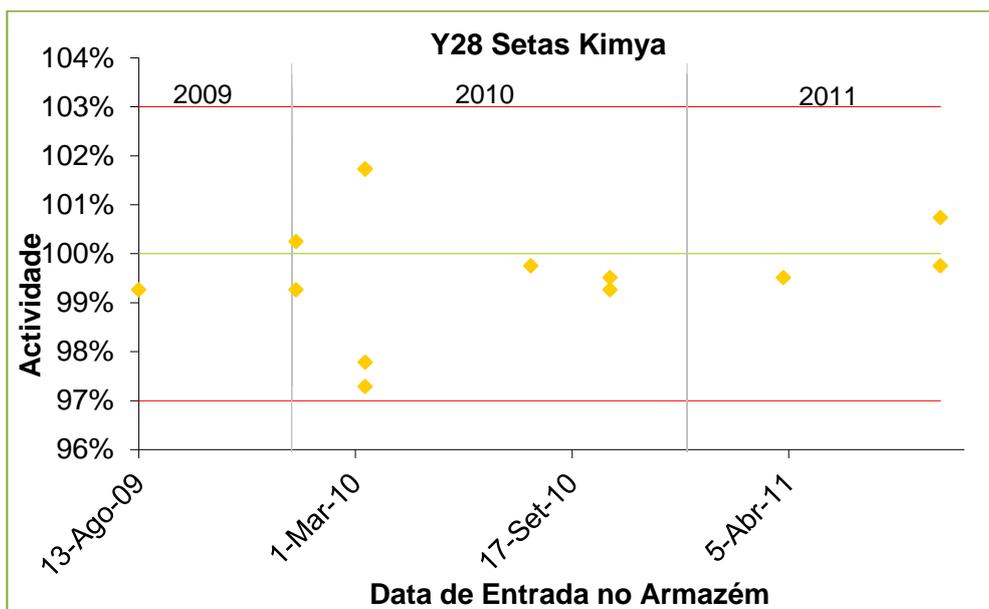


Figura 5.26 Representação gráfica da actividade do corante Y28 fornecido à empresa pela Setas Kimya entre 2009 e 2011

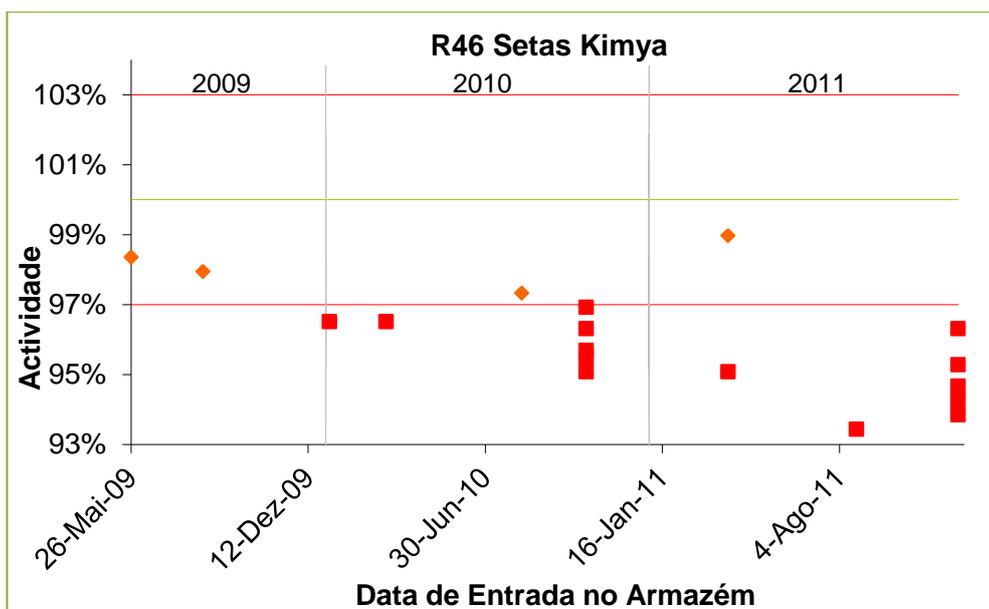


Figura 5.27 Representação gráfica da actividade do corante R46 fornecido à empresa pela Setas Kimya entre 2009 e 2011

5.1.5. Dongwu

A Dongwu é o fornecedor que menos amostras de corantes (Y28, R46 e B41) (Figuras 5.30, 5.31 e 5.32, respectivamente) forneceu à FISIFE, pelo que não foi possível proceder ao seu estudo devido às reduzidas dimensões das amostras populacionais (tendo estas, respectivamente, uma dimensão de 3, 4 e 4).

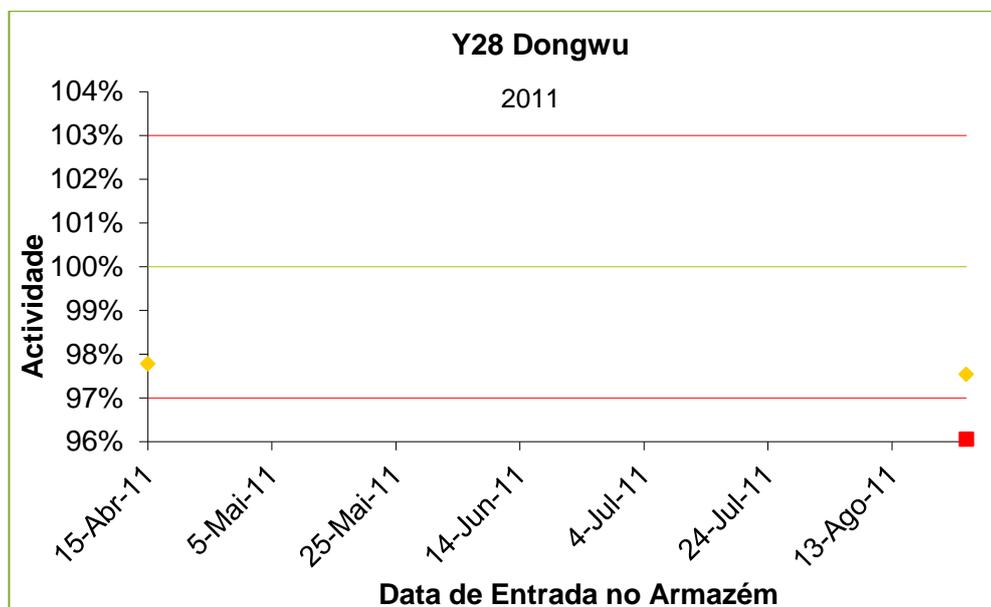


Figura 5.30 Representação gráfica da actividade do corante Y28 fornecido à empresa pela Dongwu em 2011

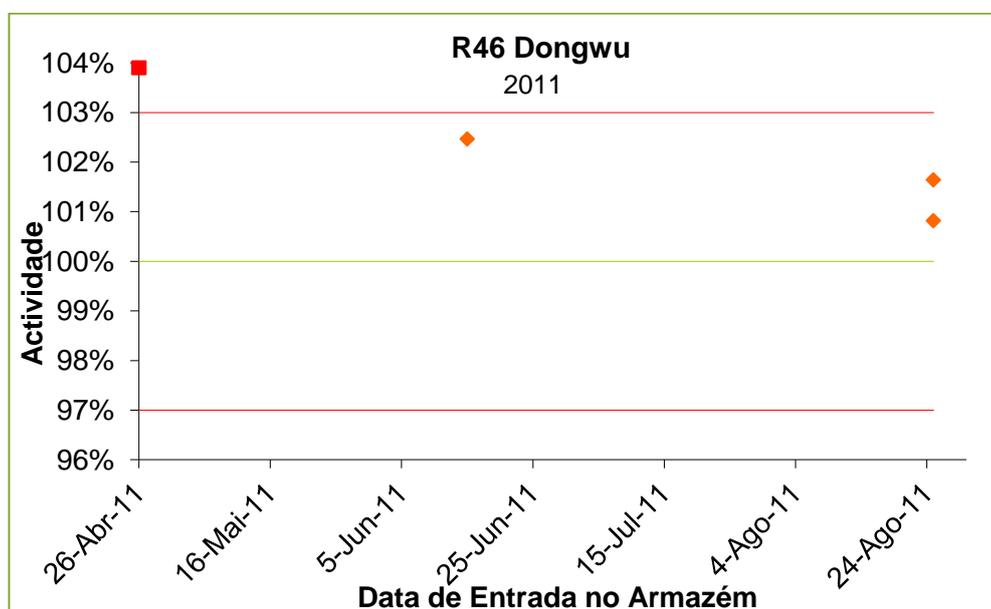


Figura 5.31 Representação gráfica da actividade do corante R46 fornecido à empresa pela Dongwu em 2011

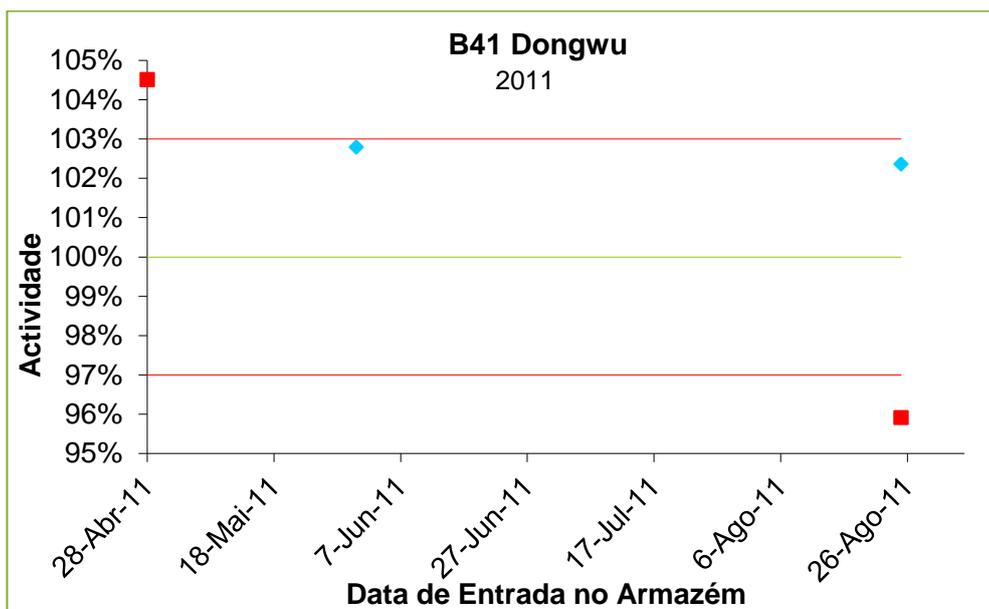


Figura 5.32 Representação gráfica da actividade do corante B41 fornecido à empresa pela Dongwu em 2011

5.1.6. Clariant

A Clariant fornece à empresa unicamente branqueador óptico (Figura 5.33) tendo este sido analisado um total de 39 vezes sendo que nenhuma dessas análises se encontrava fora dos parâmetros de especificação.

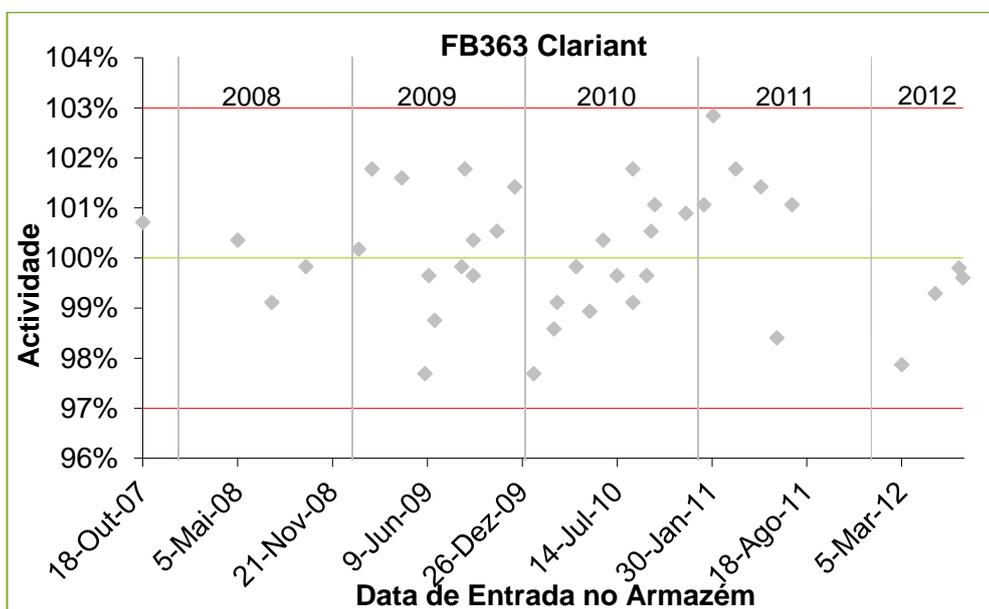


Figura 5.33 Representação gráfica da actividade do corante FB363 fornecido à empresa pela Clariant entre 2007 e 2012

5.1.7. Tabela resumo

Na Tabela 5.1, são apresentados os resultados obtidos para todos os corantes e fornecedores relativos ao número de amostras analisadas, assim como a percentagem de amostras fora de especificação. De notar que os corantes denotados com “X” não são fornecidos pelo fornecedor em questão da mesma forma que a simbologia “-” indica que a dimensão da amostra é insuficiente para ser efectuada a análise adequada do corante em estudo (ou seja, o corante foi submetido a um controlo de qualidade por parte da empresa menos de 20 vezes).

Tabela 5.1 Tabela resumo do número de amostras analisadas de cada corante e da percentagem destas fora dos parâmetros de especificação para os diferentes fornecedores à empresa

		Corantes												
		Y21	Y28	R14	R15	R18	R46	B3	B41	B145	B147	B159	V16	FB363
Fornecedores	Dystar	44	66	20	12	43	14	36	88	X	34	13	40	6
		11,36%	3,03%	-	-	30,23%	-	19,44%	23,86%		5,88%	-	45,00%	-
	Huntsman	X	43	X	X	X	95	3	26	8	X	X		44
			9,30%				8,42%	-	23,08%	-				2,27%
	Yorkshire	7	74	X	4	X	36	X	57	X	X	59	24	X
		-	35,14%		-		69,44%		29,82%			5,08%	25,00%	
	Setas Kimya	X	13	X	X	X	18	X	37	X	X	X	2	X
			-				-		94,59%				-	
	Dongwu	X	3	X	X	X	4	X	4	X	X	X	X	X
			-				-		-					
	Clariant	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	39
														0,00%

Observando-se a tabela anterior, verifica-se que o número de amostras de um corante para um dado fornecedor nunca é superior a 200 (a maior amostra populacional pertence ao corante R46 fornecido pela Huntsman) podendo levar a uma caracterização não realista da população. Neste caso, as amostras poderiam também ser directamente comparadas entre si (levando a conclusões como “o fornecedor A é o melhor para o corante B”) caso a população analisada para o mesmo corante, mas para fornecedores diferentes, fosse a mesma, o que também não se verifica em nenhum dos casos anteriores.

Assim, deste estudo, apenas se pode ter em conta a probabilidade da ocorrência de um dado acontecimento, como por exemplo:

- É altamente provável que o corante B41 fornecido pela Setas Kimya à empresa se encontre fora de especificação;
- É altamente provável que o branqueador óptico fornecido pela Clariant à empresa se encontre dentro de especificação.

Da análise de resultados resulta também que a maioria das amostras que se encontram fora de especificação apresentam-se abaixo do limite inferior estabelecido. Porém, apesar de uma amostra se encontrar fora de especificação, não significa necessariamente que esta não possa ser consumida na Unidade Fabril. De facto, paralelamente à leitura de absorvância é realizado também um conjunto de testes de tingimento com o objectivo de verificar se o corante analisado possui um comportamento semelhante ao corante padrão. Estes testes de tingimento recorrem a receitas nas quais o corante é analisado isoladamente e também em tricromia com outros corantes. Geralmente, não se verificam diferenças significativas nos parâmetros colorimétricos (dado que $\Delta E < 1$) pelo que se conclui que, apesar da actividade se encontrar fora dos parâmetros de especificação, o corante fornecido pode ser consumido na Unidade Fabril.

Há que ter em conta que, no caso dos resultados obtidos pela análise efectuada, estes referem-se a leituras de soluções aquosas na região do visível pelo que se tem apenas uma indicação razoável sobre o que se pode esperar da cor final na fibra, não garantido que o tingimento se vai encontrar ou não dentro dos parâmetros de especificação (ou seja, um tingimento que, em comparação com o padrão, possua um valor de $\Delta E < 1$).

Sendo assim, o mais indicado seria realizar este mesmo estudo tendo em conta os valores obtidos de ΔE para corantes isolados e não a actividade do corante pois esta não se trata de um factor directo aquando a análise do controlo de qualidade do mesmo.

Um outro parâmetro que faz com que as amostras não sejam totalmente aleatórias é o facto de que a maior parte das concentrações de corante fora de especificação são posteriormente ajustadas para que sejam semelhantes a corantes padrão. Geralmente, os corantes padrão são fornecidos pela Dystar e os fornecedores posteriores são informados caso devam aumentar ou reduzir a concentração de corante fornecido (caso a actividade obtida seja, respectivamente, baixa ou elevada).

Para uma caracterização adequada das amostras de corantes consoante o seu fornecedor deveriam ser garantidos 2 factores:

- Amostras populacionais suficientemente grandes para uma caracterização (quanto maior o tamanho da amostra mais a média amostral se aproximará da média populacional) sendo que, estatisticamente, se aconselhe uma população mínima de 200 amostras;
- Amostras totalmente aleatórias entre si.

Desta forma, seria possível aproximar a amostra populacional a uma distribuição normal, sendo possível aferir a sua média e desvio padrão. Posteriormente, é também possível

calcular a probabilidade do corante se encontrar fora dos parâmetros de especificação com uma margem de segurança elevada. Os melhores fornecedores para um dado corante são aqueles que possuam uma menor probabilidade de as amostras se encontrarem fora dos parâmetros de especificação, ou seja, aqueles que possuam uma distribuição normal com uma média o mais próximo possível de 100% e um baixo desvio padrão (indicando uma dispersabilidade mínima).

5.2. Estudo da estabilidade das soluções utilizadas no SRC

Como referido anteriormente, este estudo incide em 4 vertentes distintas:

- Tempo de armazenamento;
- Concentração;
- Fotossensibilidade;
- Arejamento.

5.2.1. Tempo de armazenamento, concentração e fotossensibilidade

Os três primeiros factores foram estudados simultaneamente de modo a aferir qual o efeito destes na estabilidade dos diferentes corantes e, conseqüentemente, nas respectivas soluções.

Para tal, estudaram-se 4 soluções distintas designadas por C1, C2, E1 e E2 sendo que “C” ou “E” refere-se, respectivamente, aos frascos claros e escuros e “1” e “2” designa a concentração de corante utilizada (sendo que “1” diz respeito à solução mais concentrada e “2” à mais diluída). Em determinados corantes poderá também constar a simbologia “(2)” referente a uma repetição da solução/frasco. O tempo de armazenamento máximo admitido foi de 28 dias sendo que a degradabilidade dos corantes foi controlada através da medição da sua absorvância (por conseguinte, pela equação 5.1, também pela sua actividade). De modo, a facilitar a análise, recorreu-se a uma normalização da actividade dos corantes medida:

$$Actividade_{normalizada} = \frac{Actividade}{Actividade_0} \quad (5.2)$$

, onde $Actividade_0$ refere-se à actividade medida no dia 0 (aquando a realização da solução).

Admitiu-se que uma solução encontrar-se-ia fora de especificação quando esta perdesse 2% da sua actividade normalizada inicial (ou seja, quando, pelo menos, duas medições sucessivas se encontrassem abaixo dos 98%).

Para cada solução/frasco em estudo efectuou-se uma linearização de modo a que seja facilitada a visualização do comportamento do mesmo (reduzindo desta forma o ruído associado ao espectrofotómetro). Deste modo admitiu-se que a degradação do corante é de primeira ordem, ou seja, é directamente proporcional ao período de tempo decorrido. Há que ter em conta que um valor reduzido de R^2 está, geralmente, associado um elevado ruído

proveniente do equipamento utilizado reflectindo-se assim numa maior dispersibilidade das medições efectuadas.

Após o período de armazenamento foi efectuado um conjunto de testes de tingimento com o objectivo de verificar o comportamento do corante, em comparação com o mesmo numa solução acabada de preparar. Escolheram-se receitas que permitissem a análise do corante tanto isoladamente como em tricromia. A tricromia recorre a um conjunto de 3 corantes: um amarelo, outro vermelho e um azul (sendo um destes o corante em estudo).

5.2.1.1. Corante Y21

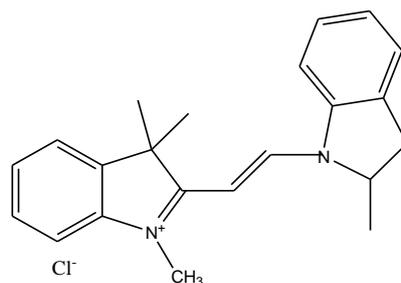


Figura 5.34 Estrutura do corante Y21

No caso do corante Y21 efectuaram-se dois estudos distintos, tendo ambos uma duração de 28 dias. No caso dos frascos claros ([Figura 5.35](#)) verifica-se que as soluções mais diluídas apresentam um valor de actividade normalizada inferior comparativamente às soluções mais concentradas. No primeiro estudo, para os frascos claros, a solução mais concentrada apresenta-se acima do limite imposto de especificação durante 19 dias, enquanto a solução mais diluída apresenta-se acima do mesmo durante todo o período de 28 dias no qual decorreu o estudo. Por outro lado, no segundo estudo, os mesmos frascos apresentam um valor de actividade dentro dos parâmetros de especificação durante todo o período de estudo.

No caso dos frascos escuros ([Figura 5.36](#)), em ambos os estudos, para ambas as concentrações, a actividade normalizada das soluções permanece acima do limite de 98% durante todo o período de estudo, de 28 dias.

No segundo ensaio, após o período de 28 dias, efectuou-se um conjunto de testes de tingimento recorrendo às soluções de corante estudadas de Y21 em comparação com as soluções idênticas do mesmo corante preparadas no dia do tingimento. Efectuaram-se receitas de modo a estudar o corante, não só isoladamente, mas também em tricromia, utilizando-se os corantes Y21, R46 e B41.

Tabela 5.2 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante Y21

Corante	Frasco/ Solução	Ensaio 2			
		ΔE	ΔL	Δa	Δb
Isolado	C1	0,39	0,01	-0,19	-1,00
	C2	0,51	-0,27	-0,35	-0,53
	E1	0,36	0,52	-0,41	0,75
	E2	0,99	-0,08	-1,08	-0,16
Tricromia	C1	0,61	-0,89	-0,02	0,23
	C2	0,42	0,22	-0,14	0,30
	E1	0,66	0,44	0,47	0,06
	E2	2,27	-0,80	-1,78	-0,87

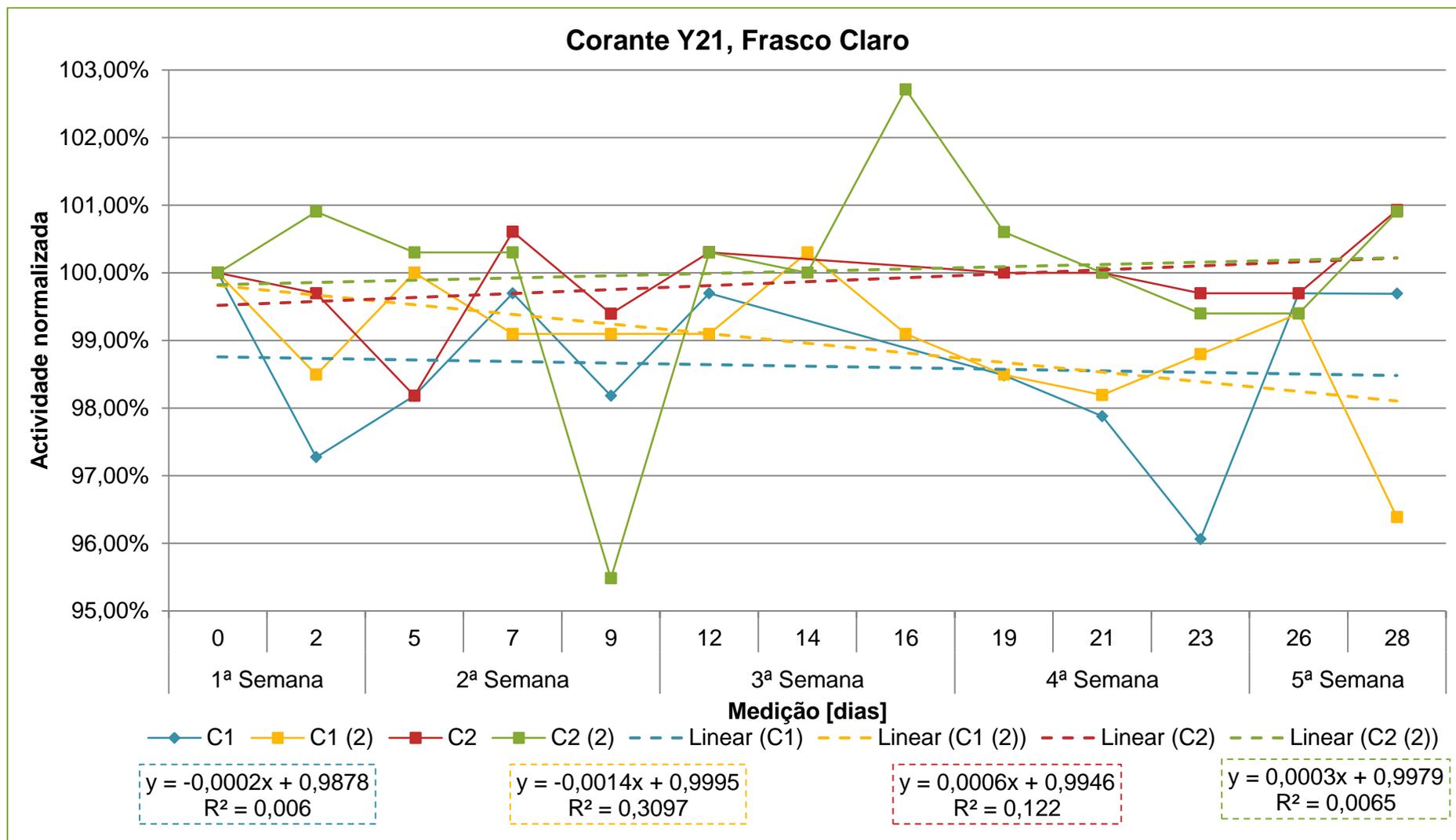


Figura 5.35 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante Y21 presentes nos frascos claros

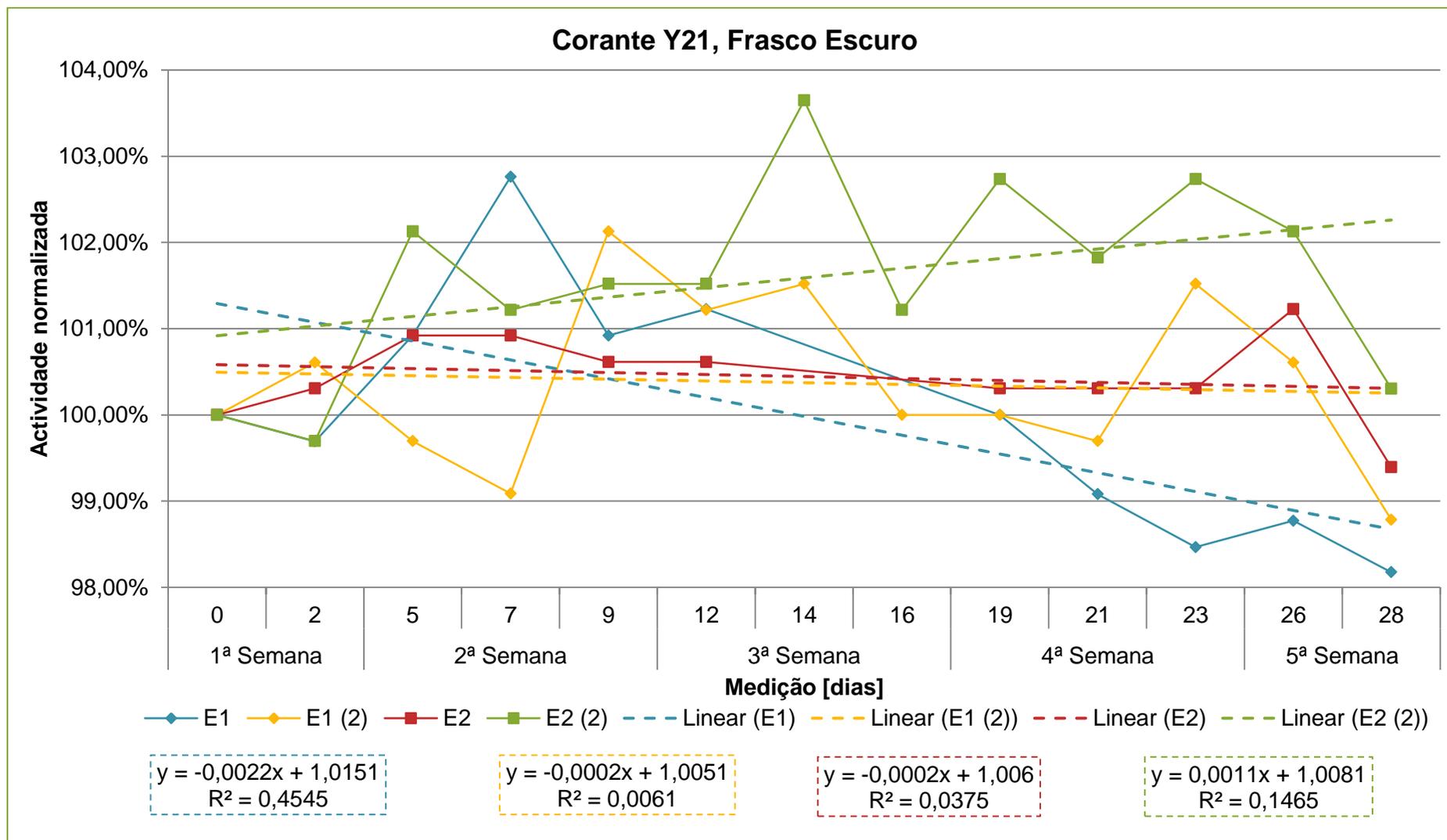


Figura 5.36 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante Y21 presentes nos frascos escuros

Analisando os resultados obtidos por tingimento (Tabela 5.2) verifica-se que as soluções de corante presentes, tanto nos frascos claros como nos frascos escuros encontram-se dentro dos parâmetros de especificação (ou seja, $\Delta E < 1$), indicando que estas soluções podem ser armazenadas durante 28 dias, com excepção da solução mais diluída presente no frasco escuro (E2). Nesse caso, o valor de ΔE próximo ou mesmo superior a 1 poderia conduzir à errada conclusão de que o corante presente nesta solução encontrava-se já degradado. Porém, observando as restantes componentes colorimétricas observa-se que apenas a componente referente à cor vermelha/verde (Δa) possui um valor superior a -1 indicando que as amostras se encontram com um défice de cor vermelha (e não amarela) indicando desta forma que, possivelmente, nestas receitas o corante vermelho não foi correctamente doseado. No entanto, a componente referente à cor amarela (Δb) possui um valor superior a -1 indicando que esta componente não se encontra demasiado azul (ou seja, com um défice significativo de amarelo).

Concluindo, o período de armazenamento mais adequado para o corante Y21 é de 28 dias independentemente do tipo de frasco e concentração utilizada.

5.2.1.2. Corante Y28

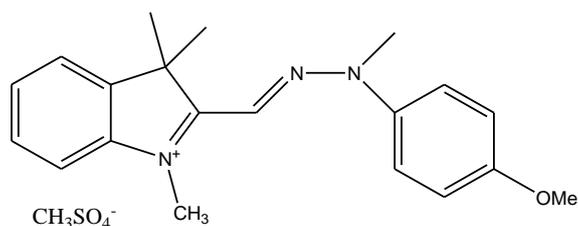


Figura 5.37 Estrutura do corante Y28

Para o corante Y28 foram efectuados dois estudos distintos tendo o primeiro uma duração de 28 dias e o segundo de 23 dias.

Em ambos os estudos (Figuras 5.38 e 5.39), para os dois tipos de frasco verifica-se que as diferentes soluções se encontram dentro dos parâmetros de especificação (ou seja encontram-se acima do limite de 98%) durante todo o período de estudo ou seja, respectivamente, 28 dias para o primeiro ensaio e 23 para o segundo.

Após o período de estudo de cada um dos ensaios, foi efectuado um conjunto de testes de tingimentos com vista a avaliar o comportamento da solução de corante após o período de estudo, comparativamente a uma solução do mesmo corante preparada no dia do tingimento recorrendo a receitas que utilizam o corante quer isolado, quer em tricromia (sendo neste caso utilizados os corantes Y28, R46 e B41).

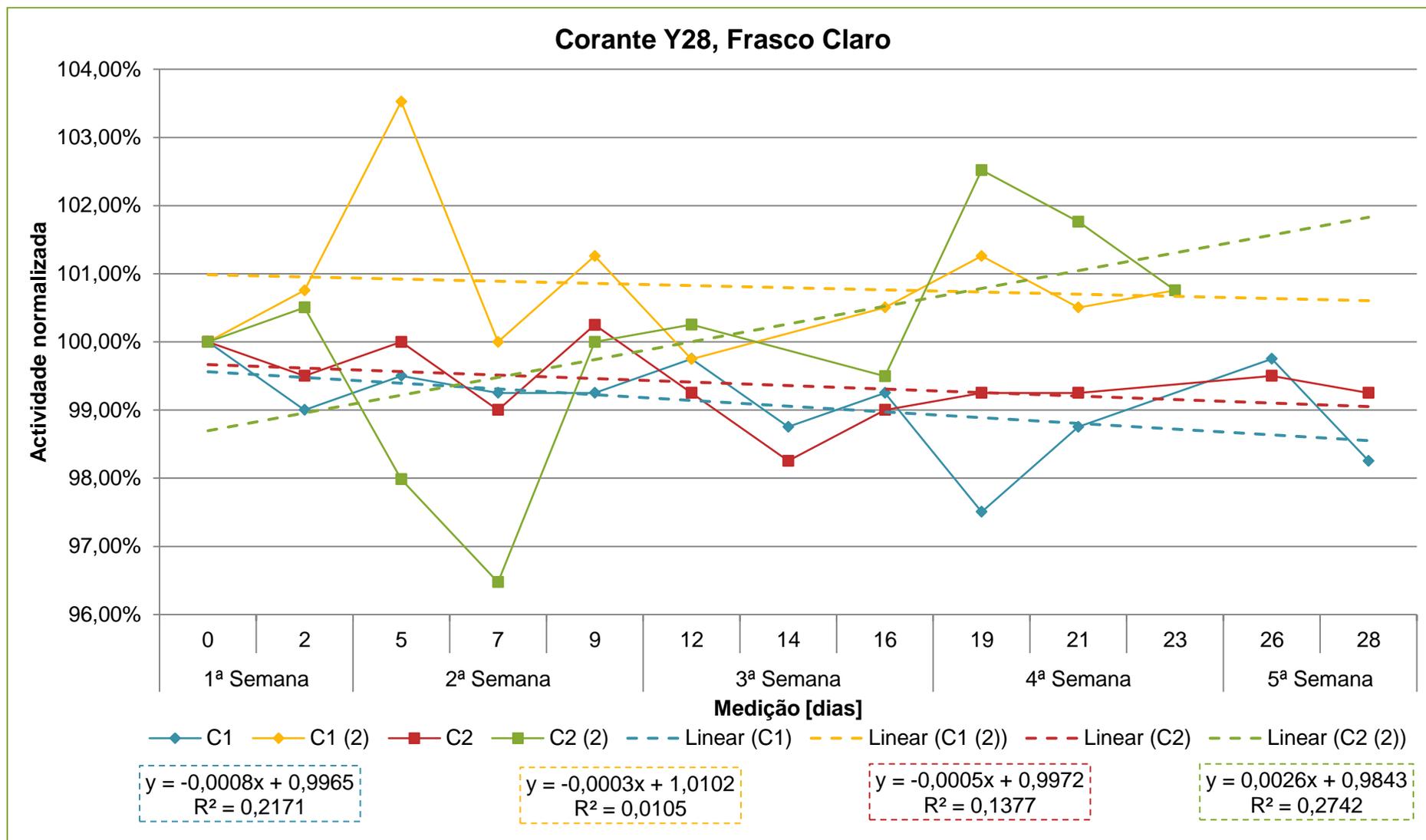


Figura 5.38 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante Y28 presentes nos frascos claros

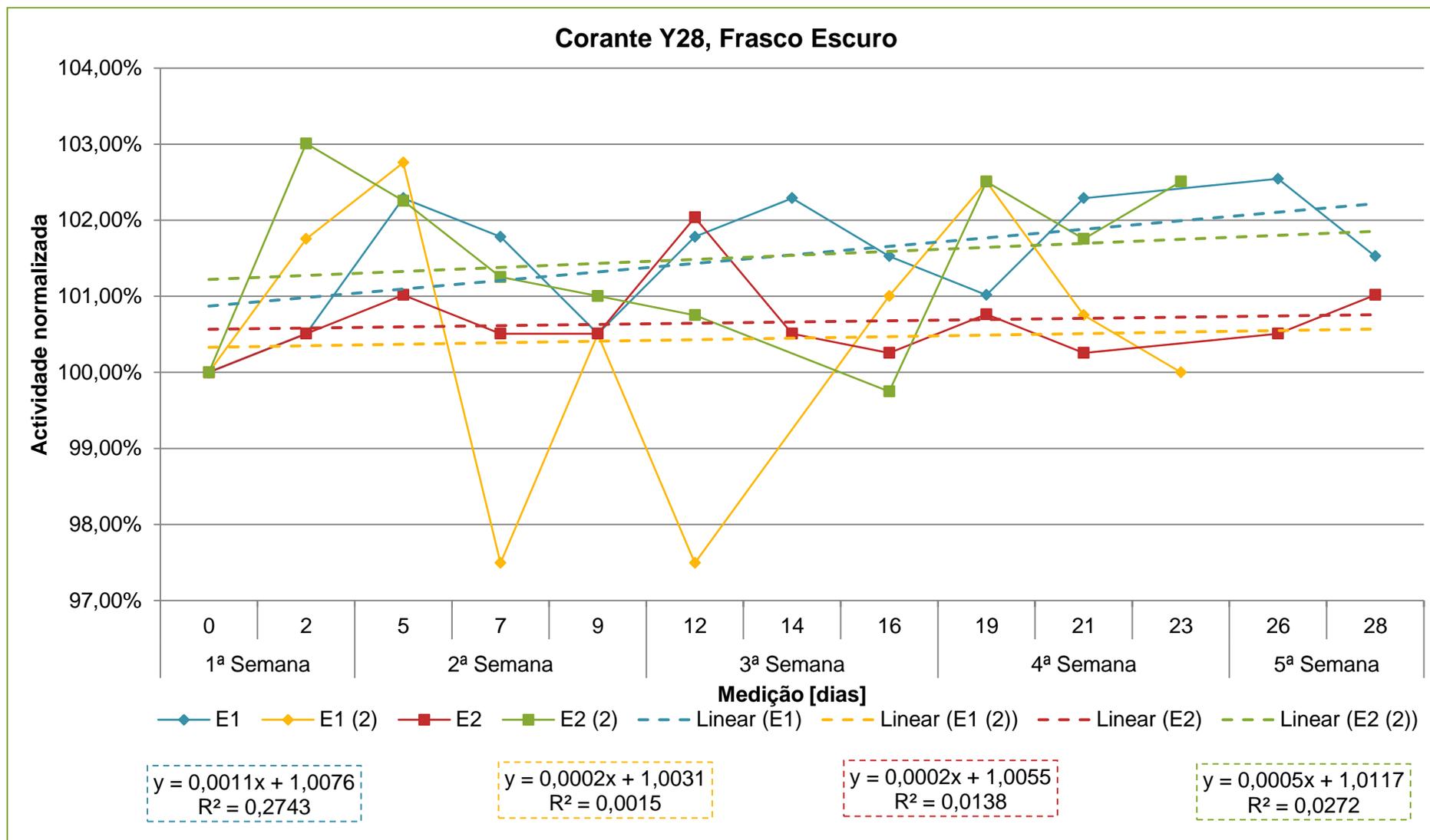


Figura 5.39 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante Y28 presentes nos frascos escuros

Tabela 5.3 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante Y28

Corante	Frasco/ Solução	Ensaio 1				Ensaio 2			
		ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔL	Δa	Δb
Isolado	C1	0,21	-0,03	0,11	0,33	0,62	-0,20	-0,99	-0,19
	C2	0,85	0,56	0,45	1,37	0,72	-0,76	-0,46	-1,08
	E1	0,11	-0,31	-0,01	0,06	0,43	0,36	-0,54	0,28
	E2	0,84	0,85	0,57	1,13	0,37	0,12	0,33	0,43
Tricromia	C1	1,18	0,18	-0,09	0,86	0,73	0,40	0,39	0,47
	C2	0,12	0,20	-0,01	-0,07	0,46	0,22	-0,30	0,14
	E1	0,57	-0,52	0,12	-0,35	0,69	0,61	0,31	0,39
	E2	0,16	0,22	0,01	-0,10	0,68	-0,38	-0,18	0,43

Observando os valores de ΔE (Tabela 5.3) relativos ao ensaio 2 verifica-se que todos os valores são inferiores a 1 pelo que as soluções de corante Y28 podem ser armazenadas por um período de 23 dias sem que haja uma degradação acentuada de corante. No caso do ensaio 1 apenas a tricromia da solução mais concentrada do frasco claro (C1) possui um valor de ΔE superior a 1. Contudo, verificando o valor de Δb verifica-se que este é superior a -1 pelo que a amostra não se apresenta demasiado azulada e conseqüentemente o corante Y28 não se apresenta demasiadamente degradado. Do mesmo modo, a mesma solução numa receita que utiliza o corante isolado, possui um valor de ΔE inferior a 1 e de Δb superior a -1 confirmando assim que o corante Y28 não se encontra demasiado degradado.

Sendo assim, o período de armazenamento indicado para o corante Y28 é de 28 dias independentemente do tipo de frasco ou solução considerada.

5.2.1.3. Corante R14

Para o estudo da estabilidade do corante R14 foi efectuado um estudo com uma duração de 28 dias.

Quando se recorre à utilização de frascos claros (Figura 5.40) verifica-se que a solução diluída apresenta-se durante 19 dias com uma actividade normalizada superior a 98% enquanto na solução mais concentrada este período é de 23 dias. No caso dos frascos escuros (Figura 5.41), verifica-se novamente que a solução mais diluída se apresenta dentro dos parâmetros de especificação durante 19 dias sendo este período reduzido para 16 dias quando se trata da solução mais concentrada.

Para o corante R14 não foi possível efectuar nem o tingimento nas soluções de corante estudadas nem proceder a um segundo ensaio.

Sendo assim, para o armazenamento do corante R14 indica-se um período de 19 dias para as soluções mais diluídas e de 16 e 23 dias para as soluções mais concentradas presentes em frascos escuros e claros, respectivamente. É aconselhável, porém, proceder-se tanto à repetição do ensaio como à execução de tingimentos para a verificação dos períodos de tempo obtidos.

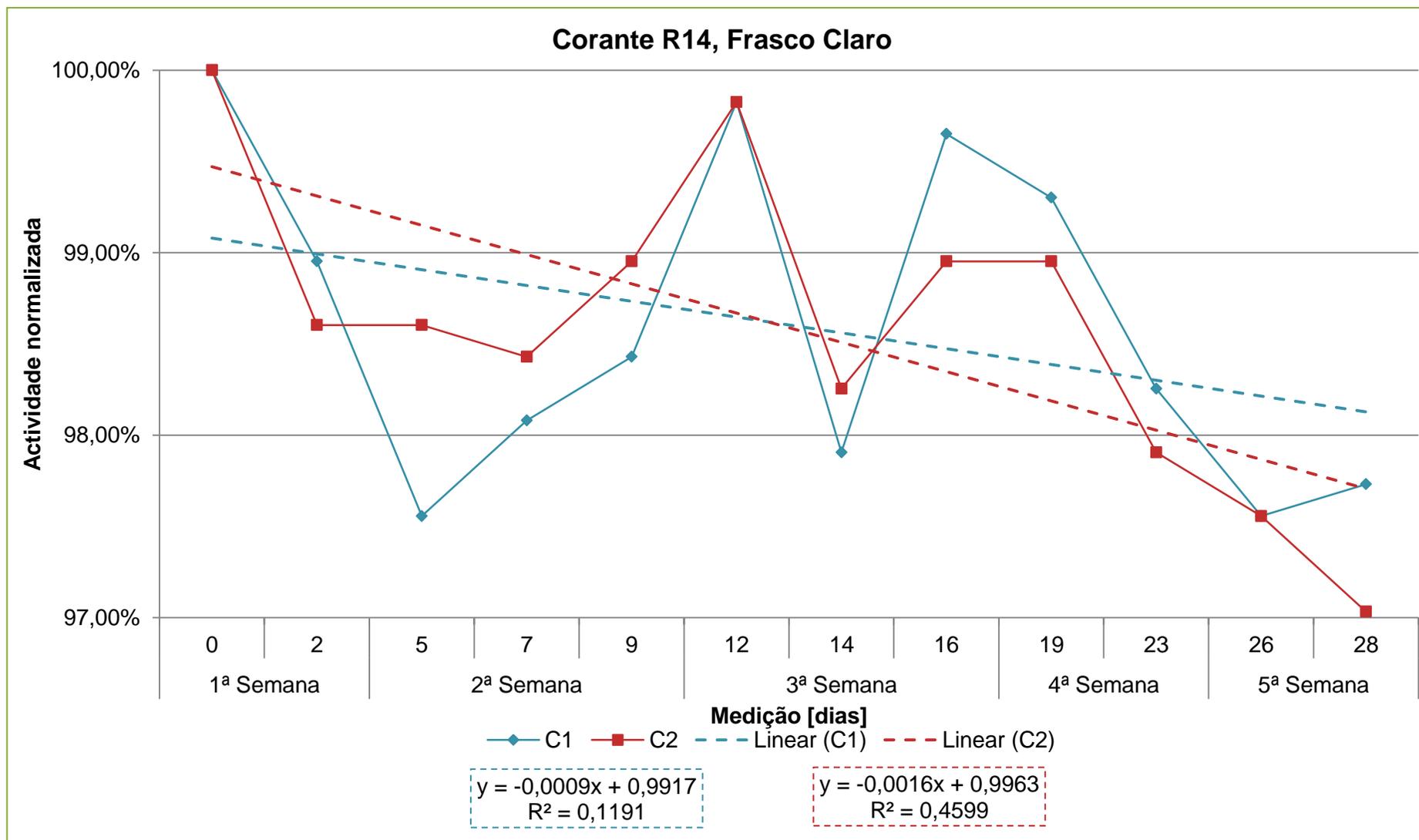


Figura 5.40 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R14 presentes nos frascos claros

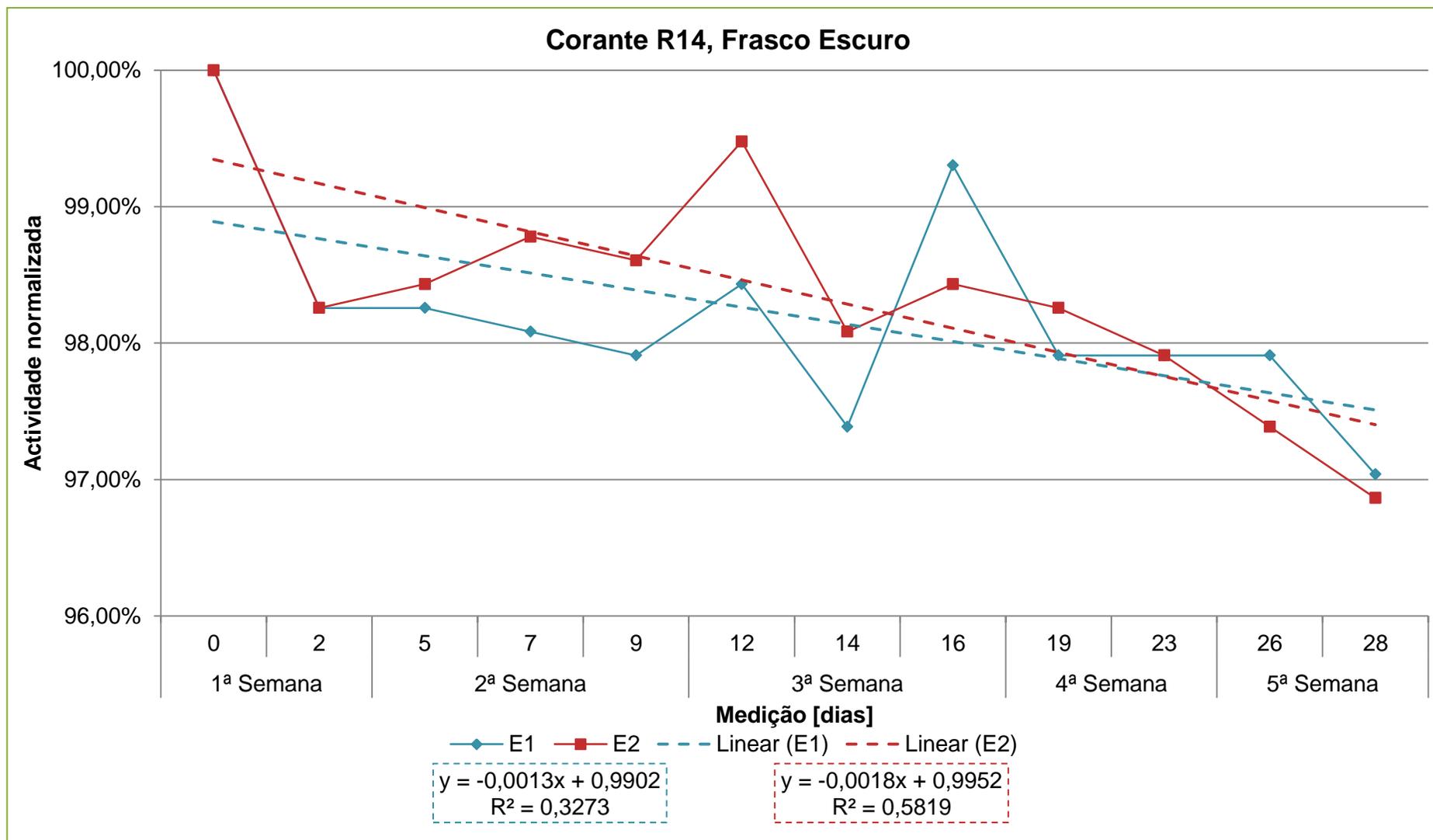


Figura 5.41 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R14 presentes nos frascos escuros

5.2.1.4. Corante R15

No caso do corante R15 foram efectuados 2 ensaios distintos sendo que o primeiro teve uma duração de 28 dias enquanto que o segundo teve apenas 16.

No caso dos frascos claros ([Figura 5.43](#)), a solução mais diluída apresentou um maior período dentro dos parâmetros de especificação sendo este de 19 e 26 dias, respectivamente, para o primeiro e o segundo ensaio. No caso da solução mais concentrada, num primeiro ensaio, esta nunca apresentou valores superiores a 98% após o segundo dia enquanto que, no segundo ensaio, a actividade normalizada tornou-se inferior a 98% passados 12 dias. No caso dos frascos escuros ([Figura 5.44](#)) todas as soluções apresentam valores de actividade normalizada acima de 98% com excepção da solução mais concentrada no segundo ensaio que apresentou valores fora de especificação passados 12 dias.

Foi também efectuado, aquando o término do segundo ensaio, um conjunto de testes de tingimento com as soluções de corante R15 estudadas utilizando-se como padrão soluções de R15 preparadas no dia do tingimento. Recorreu-se a receitas onde o corante se encontrava tanto isolado como em tricromia (tendo-se escolhido para esta os corantes Y28, R15 e B41).

Tabela 5.4 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante R15

Corante	Frasco/ Solução	Ensaio 2			
		ΔE	ΔL	Δa	Δb
Isolado	C1	0,49	0,25	0,13	1,01
	C2	0,73	-0,42	0,02	1,00
	E1	0,66	0,01	0,44	1,36
	E2	0,68	-0,40	-0,61	0,81
Tricromia	C1	0,47	-0,53	-0,38	0,09
	C2	0,70	0,37	0,15	0,56
	E1	0,55	-0,62	-0,41	0,23
	E2	0,53	-0,43	-0,55	0,07

Observando-se os valores de ΔE obtidos na [Tabela 5.4](#), verifica-se que todos estes apresentam valores inferiores a 1 pelo que, se conclui que após um período de 26 dias, o corante R15 não apresenta sinais de uma variação considerável da sua concentração quando comparado com a concentração inicial.

Deste modo, o corante R15 pode ser armazenado por um período de 26 dias independentemente do tipo de frasco e da concentração da solução.

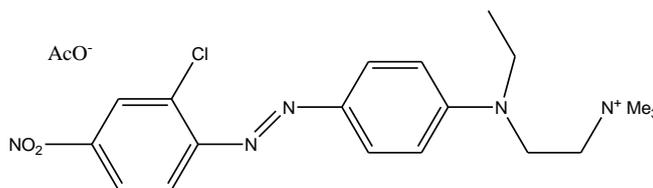
5.2.1.5. Corante R18

Figura 5.42 Estrutura do corante R18

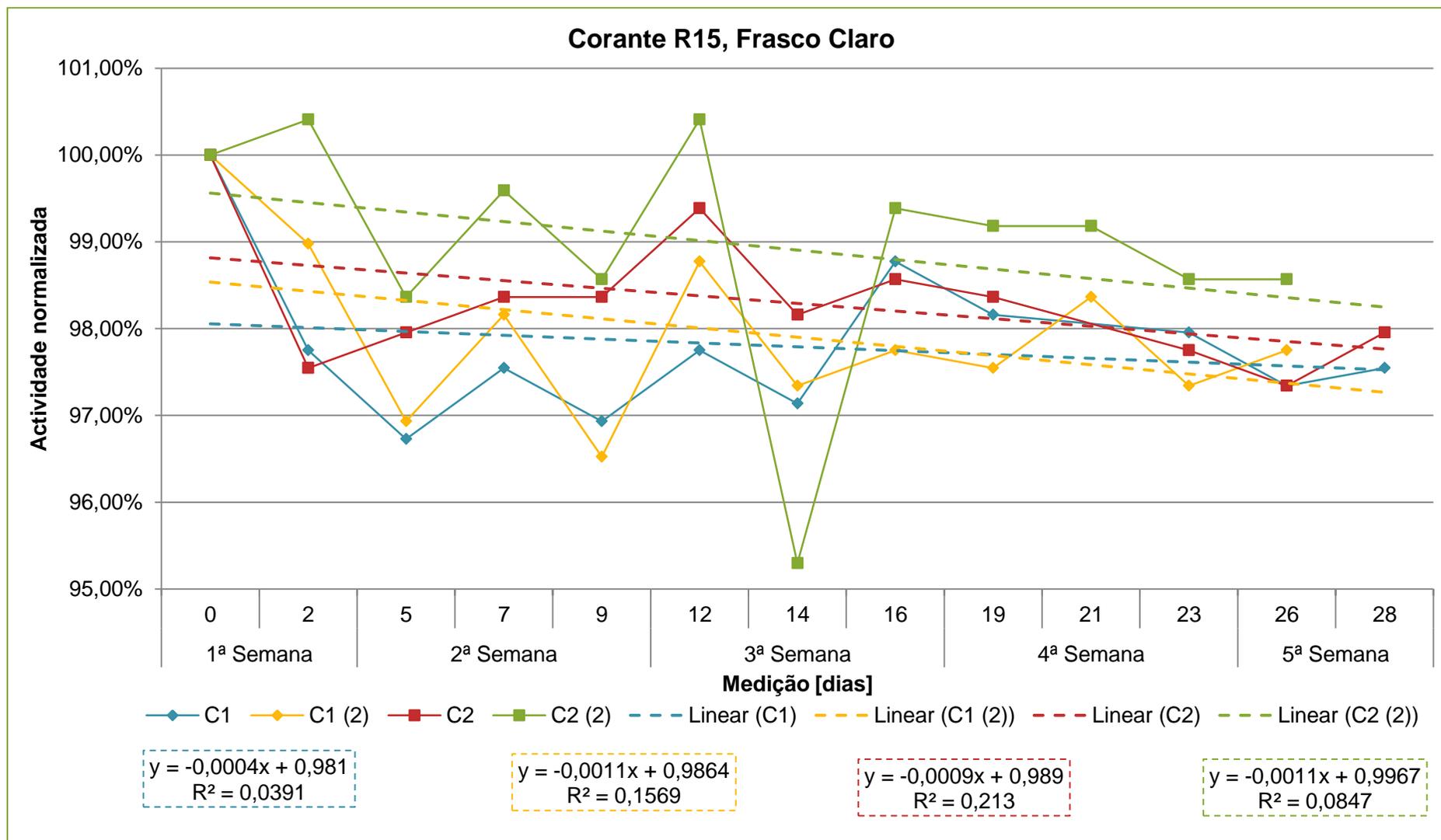


Figura 5.43 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R15 presentes nos frascos claros

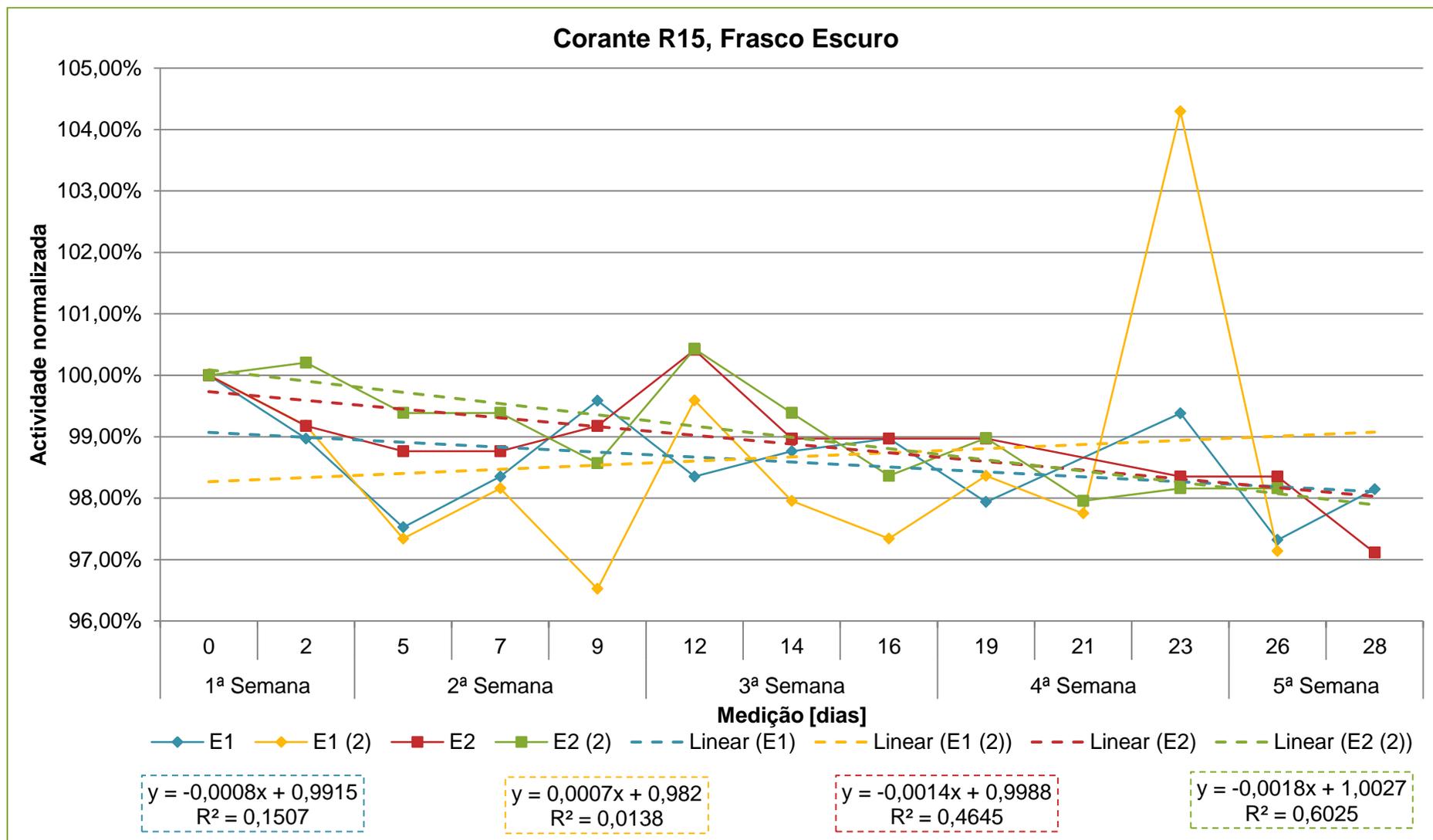


Figura 5.44 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R15 presentes nos frascos escuros

Para o corante R18 foram realizados 2 estudos distintos cada um com uma duração de 28 dias.

No caso dos frascos claros (Figura 5.46), no primeiro ensaio verifica-se que ambas as soluções encontram-se dentro dos parâmetros de especificação durante todo o período em que ocorre o ensaio (28 dias) enquanto que no segundo ensaio o período no qual as soluções apresentam um valor superior a 98% é de 12 dias.

Por outro, no caso dos frascos escuros (Figura 5.47), em ambos os ensaios, todas as soluções se apresentam acima do limite de especificação durante os 28 dias de estudo com excepção da solução mais concentrada no primeiro ensaio que passados 23 dias apresenta uma actividade normalizada inferior a 98%.

Após o término do segundo ensaio, realizou-se um conjunto de testes de tingimento utilizando as soluções de corante R18 estudadas e recorrendo a soluções do mesmo corante (preparadas no dia em que se efectua o tingimento) como padrão. As receitas utilizadas têm como objectivo o estudo do corante R18 tanto isolado como em tricromia (a tricromia escolhida recorre aos corantes Y28, R18 e B41).

Tabela 5.5 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante R18

Corante	Frasco/ Solução	Ensaio 2			
		ΔE	ΔL	Δa	Δb
Isolado	C1	0,17	0,25	-0,15	0,12
	C2	0,70	-0,01	-0,67	-0,70
	E1	0,27	0,42	-0,26	0,15
	E2	0,38	0,04	0,10	0,35
Tricromia	C1	0,13	0,13	0,09	-0,06
	C2	0,31	0,51	-0,18	0,16
	E1	0,35	0,41	0,06	0,22
	E2	0,48	-0,23	-0,35	-0,14

Os valores de ΔE obtidos nos testes de tingimento (Tabela 5.5) são todos inferiores a 1 indicando que após um período de 28 dias a solução de corante não variou consideravelmente a sua concentração.

Sendo assim, o corante R18, pode ser armazenado durante um período de 28 dias independentemente do tipo de frasco ou da concentração da solução de corante.

5.2.1.6. Corante R46

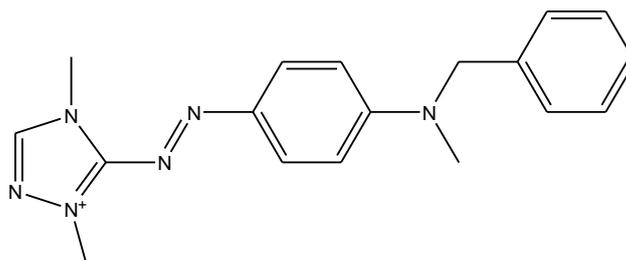


Figura 5.45 Estrutura do corante R46

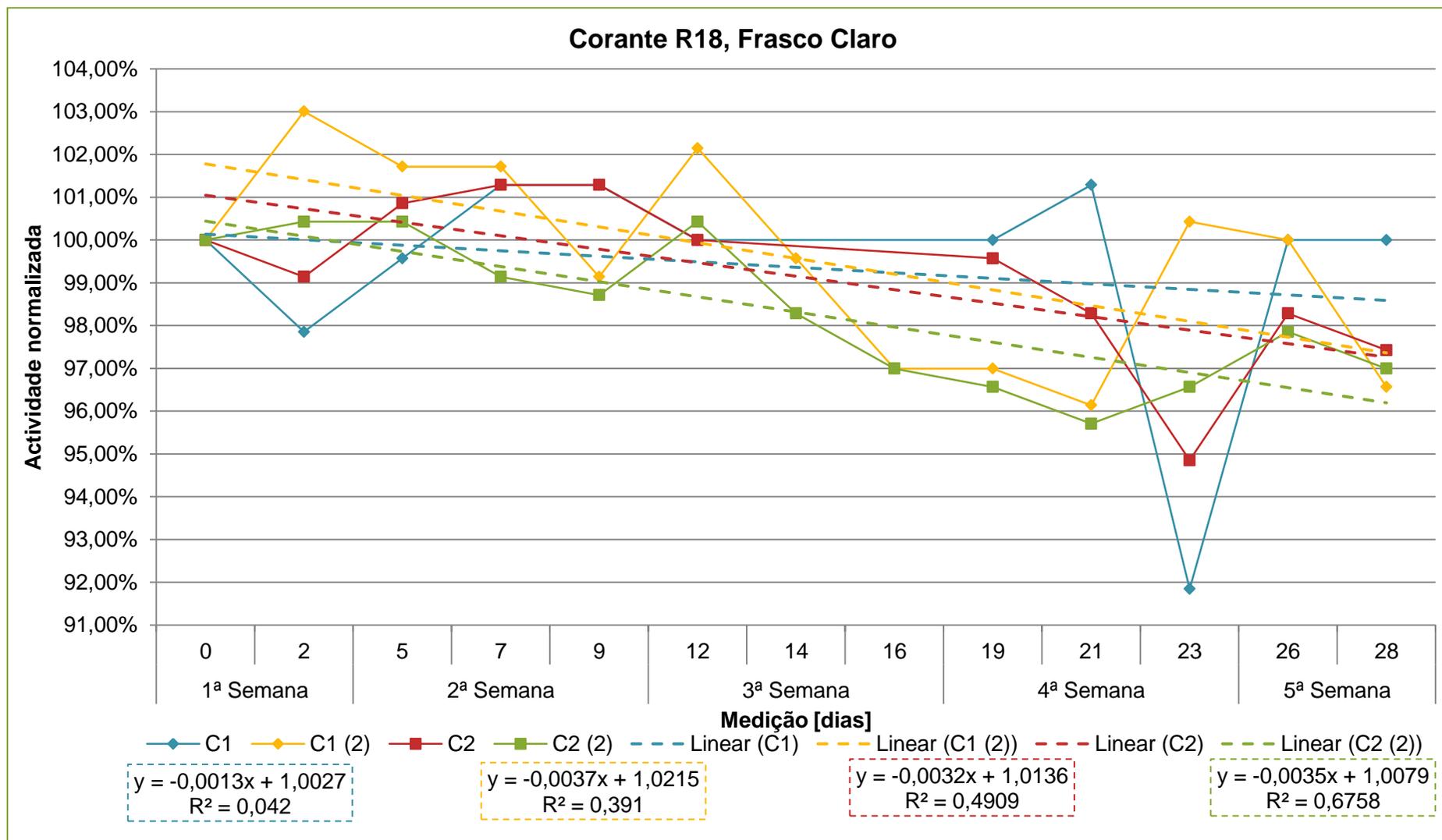


Figura 5.46 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R18 presentes nos frascos claros

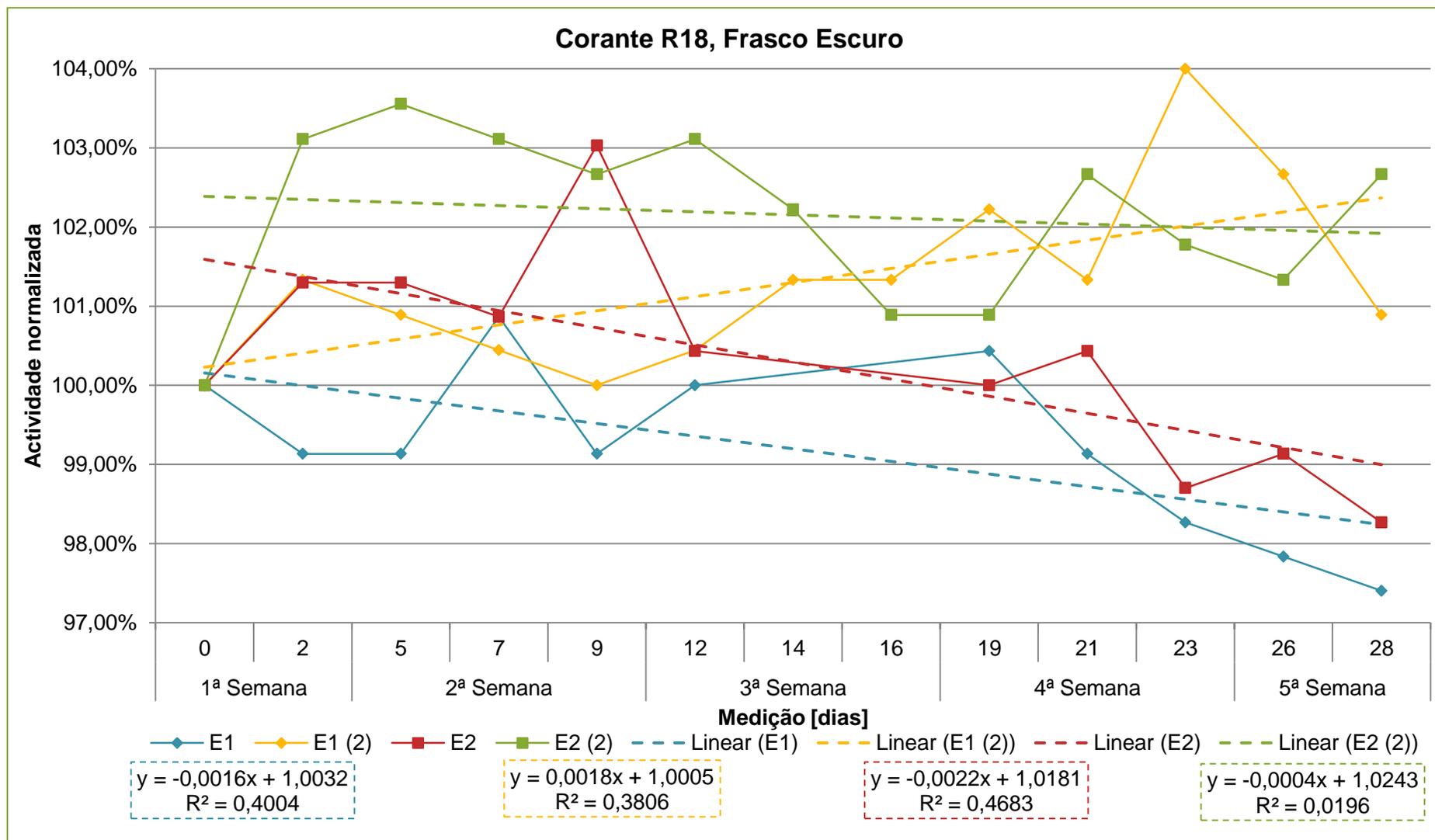


Figura 5.47 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R18 presentes nos frascos escuros

Para o corante R46 foram efectuados 2 estudos tendo ambos uma duração de 28 dias, com excepção da solução mais diluída presente no frasco claro que foi armazenada durante um período de 19 dias no primeiro ensaio.

Relativamente aos frascos claros (Figura 5.48), as soluções mais concentradas apresentam-se dentro dos parâmetros de especificação durante os 28 dias, porém, a solução mais diluída, no primeiro ensaio, saiu de especificação ao fim de 2 dias mas no segundo ensaio a mesma não apresentou perdas significativas de actividade no período de estudo.

No caso dos frascos escuros (Figura 5.49), novamente a solução mais diluída, no primeiro ensaio ao fim de 16 dias apresenta-se com valores abaixo de 98% enquanto no segundo ensaio tal não acontece.

Após o período de armazenamento das soluções realizou-se um conjunto de testes de tingimento utilizando receitas com o corante quer isolado quer em tricromias (neste caso, a utilizada é Y28, R46 e B41).

Tabela 5.6 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante R46

Corante	Frasco/ Solução	Ensaio 1				Ensaio 2			
		ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔL	Δa	Δb
Isolado	C1	0,25	-0,55	-0,23	-0,07	0,28	0,61	-0,17	-0,14
	C2	0,59	0,39	-0,96	-0,18	0,65	0,77	-0,82	0,38
	E1	0,32	-0,19	-0,35	0,25	0,42	0,82	0,57	-0,01
	E2	0,14	-0,05	0,23	0,02	0,73	0,18	-0,79	0,63
Tricromia	C1	1,10	1,04	0,19	0,78	0,83	1,06	0,34	-0,18
	C2	1,13	0,94	-0,49	-0,77	0,45	0,50	-0,39	-0,12
	E1	1,11	1,42	0,19	0,78	0,18	0,16	0,15	-0,04
	E2	0,30	0,32	-0,26	-0,08	0,59	0,06	-0,15	0,40

Analisando os resultados obtidos nos ensaios de tingimento (Tabela 5.6) verifica-se que praticamente todas as amostras se encontram dentro dos parâmetros de especificação.

No caso das amostras mais concentradas no primeiro ensaio, C1 e E1, verificou-se uma contaminação nas receitas de tricromias utilizadas fazendo com que o valor de ΔE fosse superior a 1. No entanto, tanto as receitas isoladas no primeiro ensaio como as repetições das mesmas receitas no segundo ensaio ao possuírem um valor de ΔE inferior a 1, indicam que de facto, as soluções podem ser armazenadas durante um período de 28 dias.

Relativamente à solução C2 observa-se que os resultados do tingimento são os mesmos que os verificados graficamente: no ensaio 1, a tricromia possui um valor de ΔE superior a 1 e, apesar da receita com o corante isolado possuir um valor de ΔE inferior a 1, a componente respeitante ao verde/vermelho (Δa) possui um valor de -1 (ou seja, a amostra encontra-se esverdeada, e por isso, menos avermelhada) indicando que de facto existiu uma perda de estabilidade dessa solução. No ensaio 2 porém, ambas os resultados de tingimento encontram-se dentro de especificação (tanto o valor de $\Delta E < 1$ como o de $\Delta a > -1$).

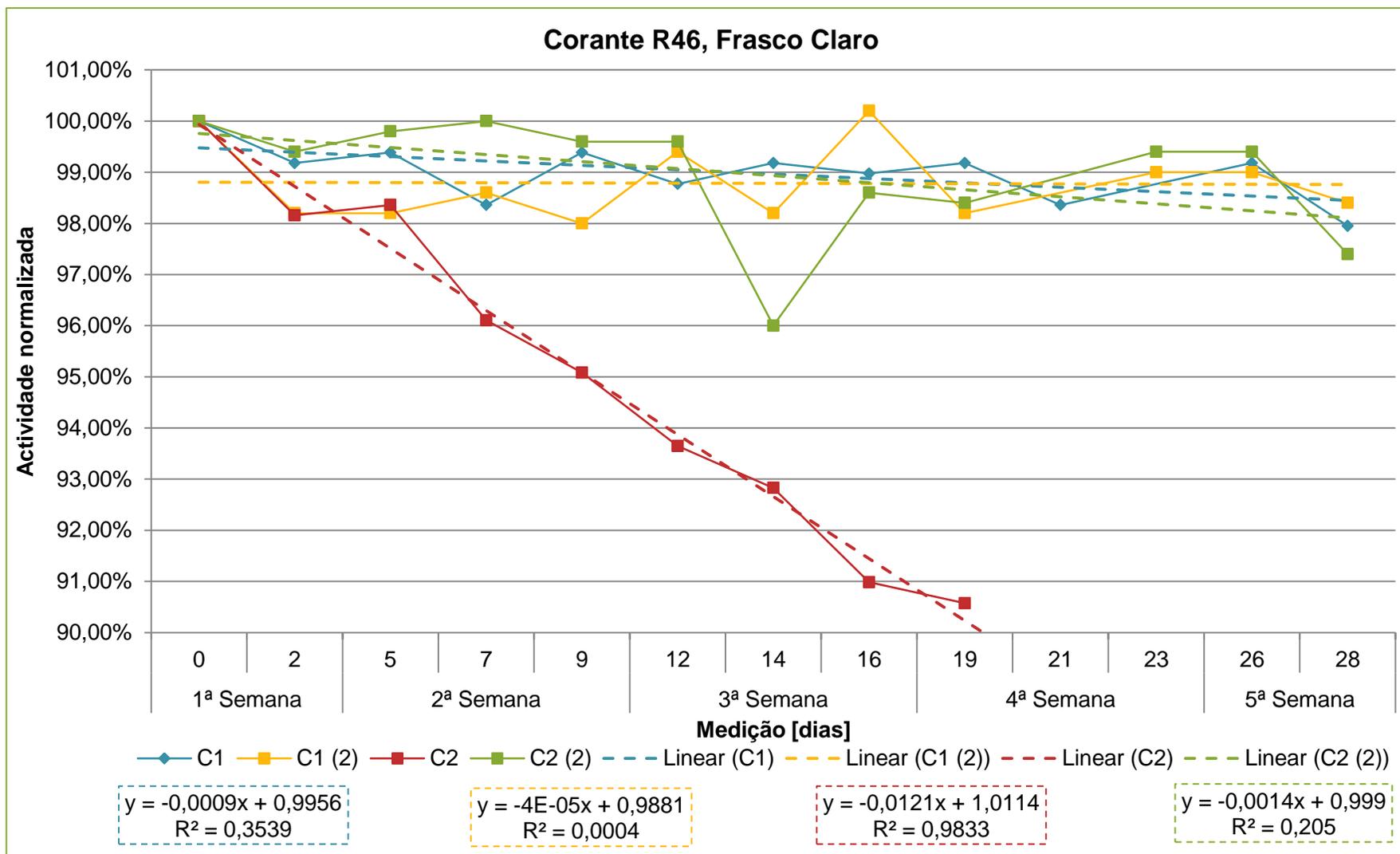


Figura 5.48 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R46 presentes nos frascos claros

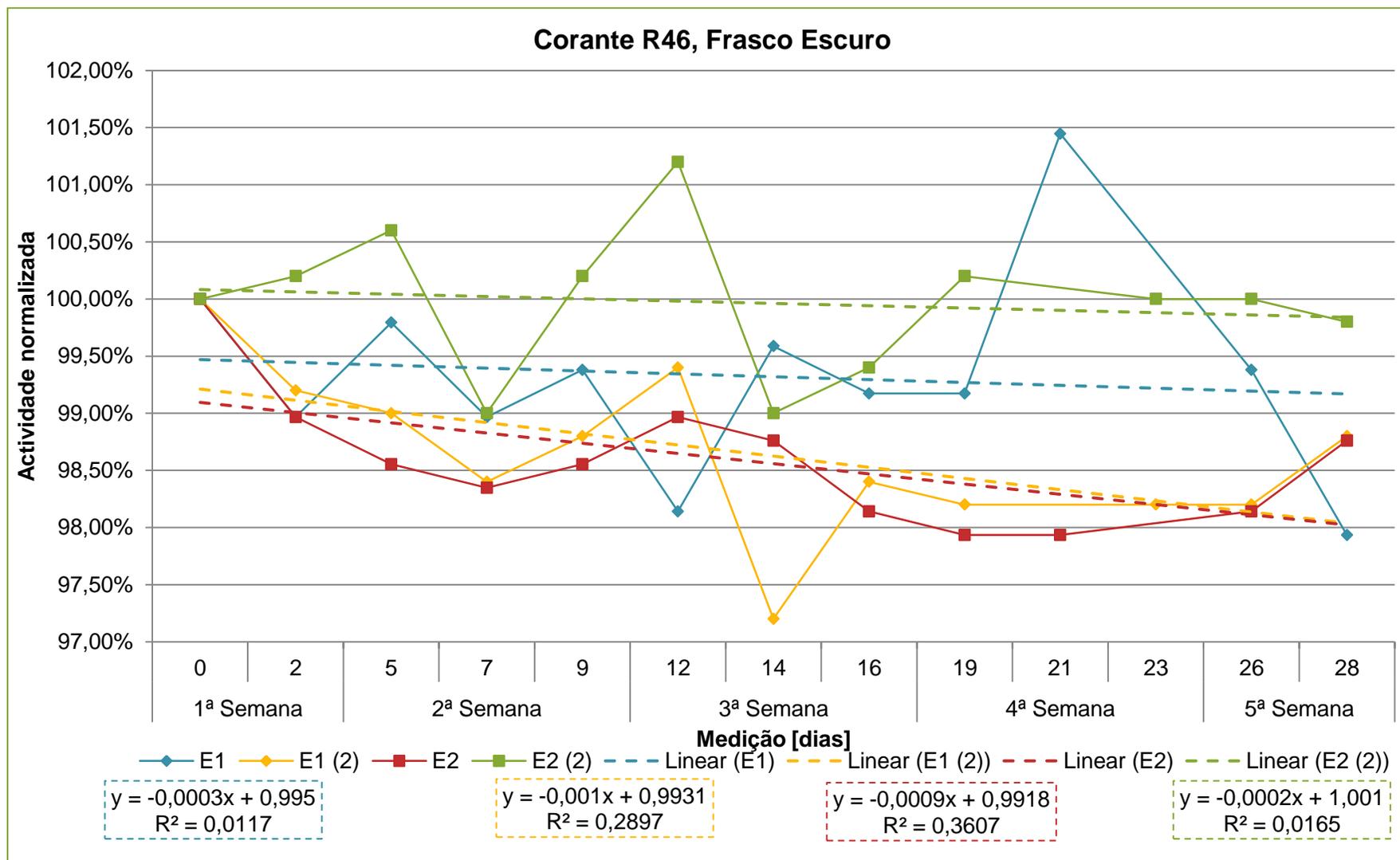


Figura 5.49 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R46 presentes nos frascos escuros

Quanto à solução E2 em ambos os ensaios o valor de ΔE encontra-se dentro de especificação indicando que as soluções podem ser armazenadas durante um período de 28 dias.

Desta forma, o período de armazenamento mais adequado para o corante R46 é de 28 dias independentemente do tipo de frasco e da concentração de corante utilizada. A exceção é a solução diluída presente num frasco claro. Dado que o tingimento do primeiro ensaio indicou que a solução de corante variou consideravelmente durante 19 dias poderá admitir-se que esta solução não é uma solução estável devendo ser preparada cada vez que seja necessária a sua utilização. Porém, no segundo ensaio, tal não se verificou. Na realidade o corante R46 apresenta uma boa resistência à luz na fibra pelo que, possivelmente, existiu um contaminante na solução mais diluída do primeiro ensaio responsável pela sua rápida perda de actividade.

5.2.1.7. Corante B3

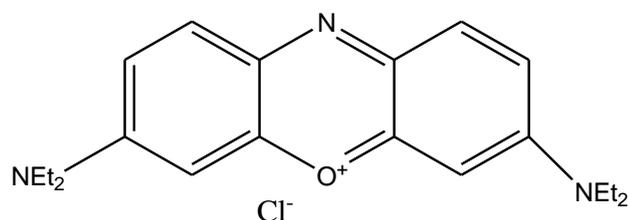


Tabela 5.7 Estrutura do corante B3

Para o corante B3 foram realizados dois estudos distintos tendo o primeiro uma duração de 28 dias e o segundo uma duração de 14 dias.

No caso dos frascos claros ([Figura 5.50](#)) verifica-se que no segundo ensaio ambas as soluções apresentavam uma actividade normalizada superior a 98% durante os 14 dias enquanto que no primeiro ensaio a solução mais diluída apresenta uma actividade normalizada sempre superior a 98% (durante os 28 dias) e a solução mais concentrada apresenta valores abaixo de 98% a partir de um período de 10 dias.

Por outro lado, nos frascos escuros ([Figura 5.51](#)), as soluções de corante no segundo ensaio apresentam-se também dentro dos parâmetros de especificação ao longo do período de estudo (14 dias) enquanto no primeiro caso, estas só apresentam valores inferiores a 98% após 17 dias.

Após o período de armazenamento no segundo ensaio foi realizado um conjunto de tingimentos nos quais se pretende avaliar se existiu uma degradação do corante após os 14 dias. Para tal, comparam-se as soluções de corante armazenadas com as soluções de corante preparadas no dia do tingimento. Recorre-se a receitas que utilizam tanto o corante isolado, como em tricromia (utilizando-se os corantes Y28, R46 e B3).

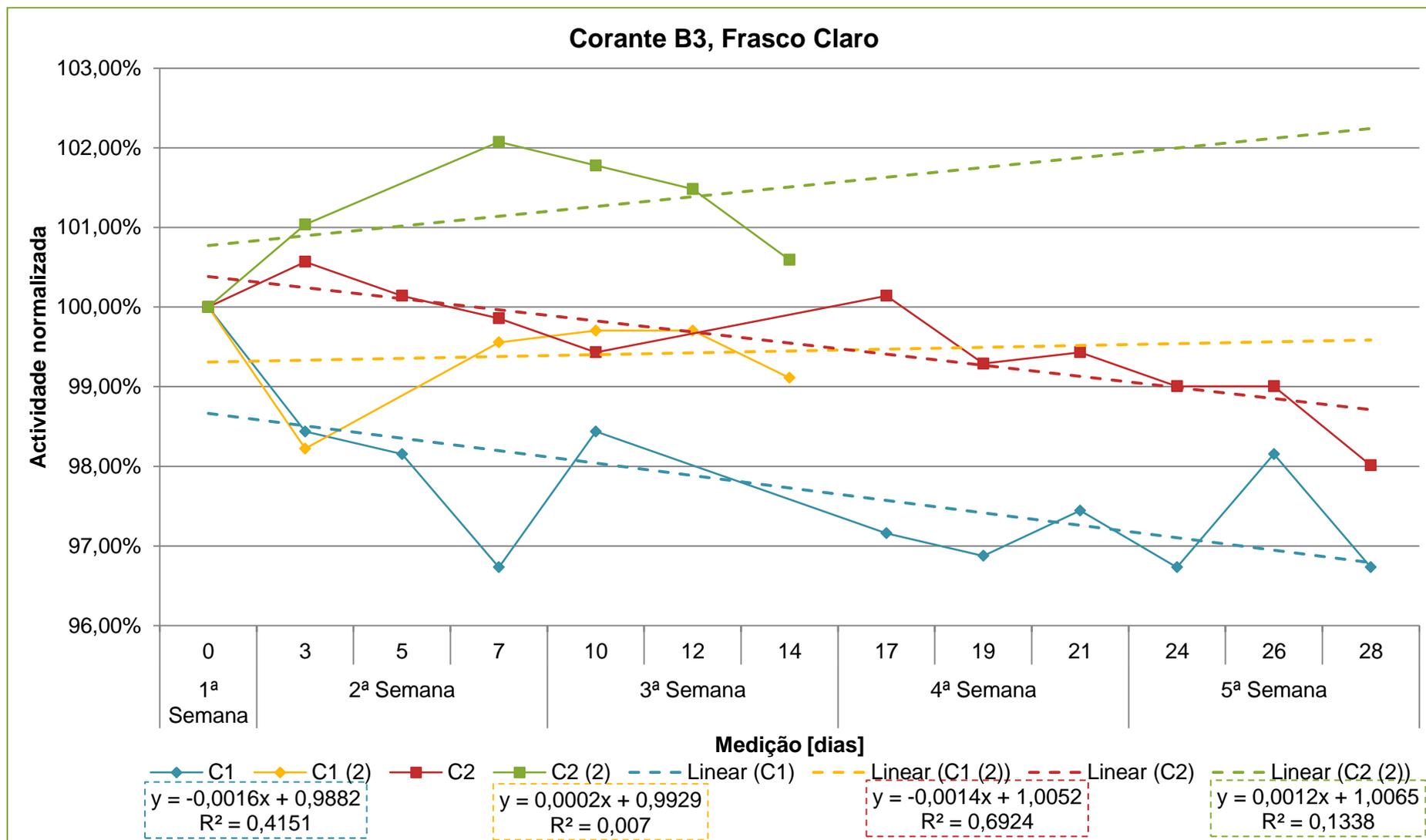


Figura 5.50 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B3 presentes nos frascos claros

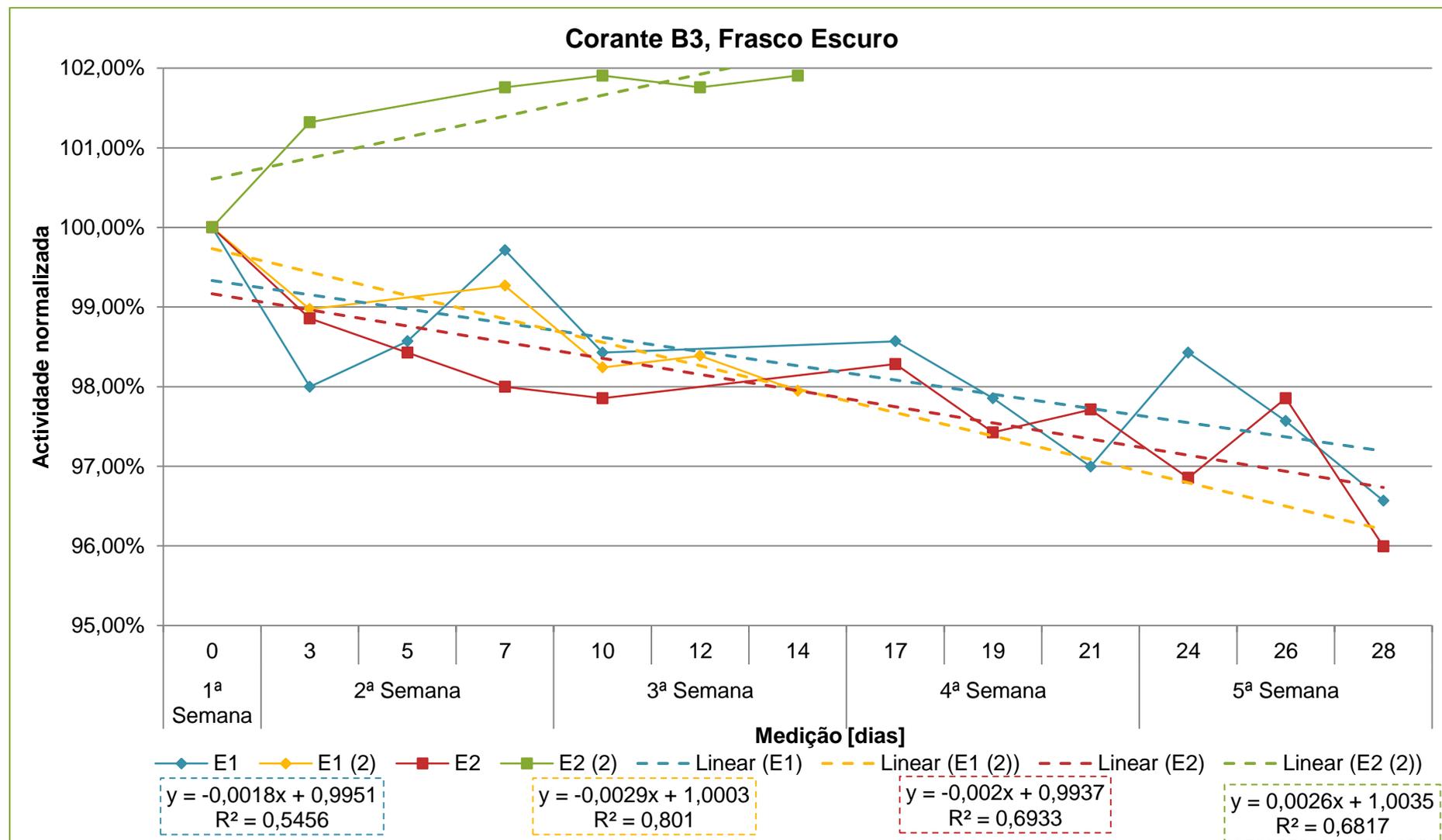


Figura 5.51 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B3 presentes nos frascos escuros

Tabela 5.8 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante B3

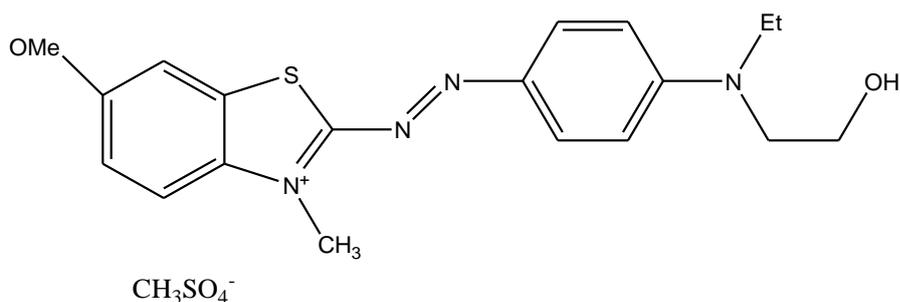
Corante	Frasco/ Solução	Ensaio 2			
		ΔE	ΔL	Δa	Δb
Isolado	C1	0,33	-0,52	0,36	0,43
	C2	0,96	-0,61	0,49	0,94
	E1	0,14	-0,13	-0,14	0,17
	E2	1,24	0,02	-0,10	1,31
Tricromia	C1	0,42	0,26	0,20	-0,18
	C2	0,60	0,06	-0,12	0,36
	E1	0,43	-0,68	0,03	-0,06
	E2	0,81	-0,24	-0,23	0,43

Observando os valores de ΔE obtidos no conjunto de testes de tingimento (Tabela 5.8), verifica-se que as soluções de corante mais concentradas apresentam um valor de $\Delta E < 1$ indicando que não existiu uma variação significativa durante 14 dias da concentração de corante desde a preparação das respectivas soluções.

Pelo contrário, as soluções de corante mais diluídas, quando estudadas com o corante isolado, encontram-se fora dos parâmetros de especificação apresentando valores de ΔE muito próximos ou mesmo superiores a 1. Estes valores devem-se ao parâmetro colorimétrico Δb que também apresenta valores muito próximos ou mesmo superiores a 1 indicando que a amostra se apresenta amarelada, ou seja com um défice da componente azul. Posteriormente, quando as mesmas soluções são estudadas com uma receita que utiliza a tricromia, verifica-se que o efeito anterior é atenuado pela presença dos restantes corantes mas, ainda assim, o valor de ΔE é elevado (sendo, no entanto, menor que 1) e o valor de Δb continua positivo (indicando que a amostra ainda se encontra amarelada, apesar destes valores não serem superiores a 1).

Deste modo, é aconselhável o armazenamento das soluções mais diluídas durante 14 dias (independentemente do tipo de frasco utilizado). No caso das soluções mais concentradas, é aconselhável realizar um novo estudo onde estas são armazenadas durante um período inferior a 14 dias, sendo posteriormente procedido um novo conjunto de testes de tingimento por forma a se determinar qual o período máximo de armazenamento das mesmas. Na realidade, o corante B3 tem tendência a criar precipitados pelo que estes poderão ser responsáveis pela sua perda de actividade em solução.

5.2.1.8. Corante B41

**Figura 5.52** Estrutura do corante B41

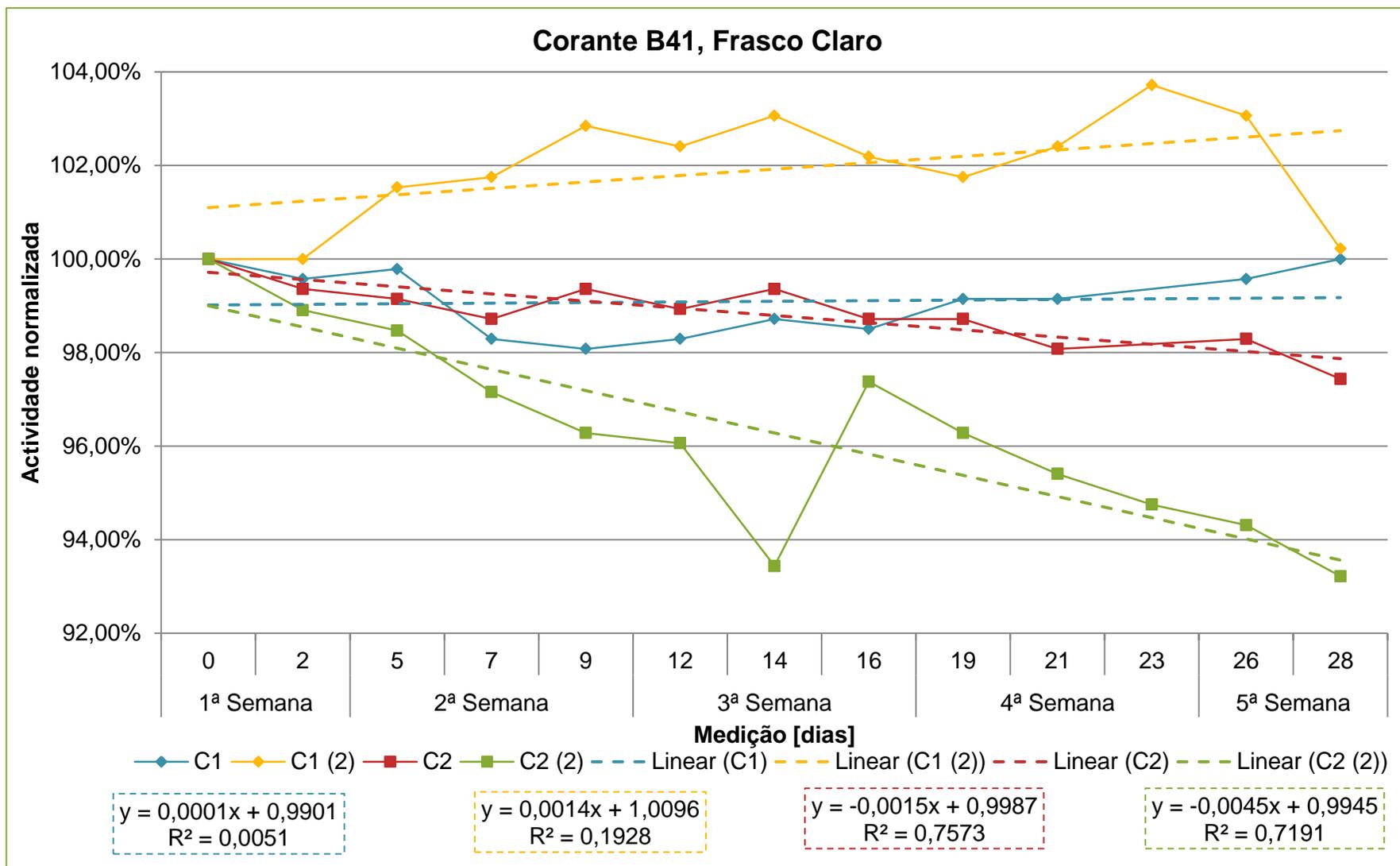


Figura 5.53 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B41 presentes nos frascos claros

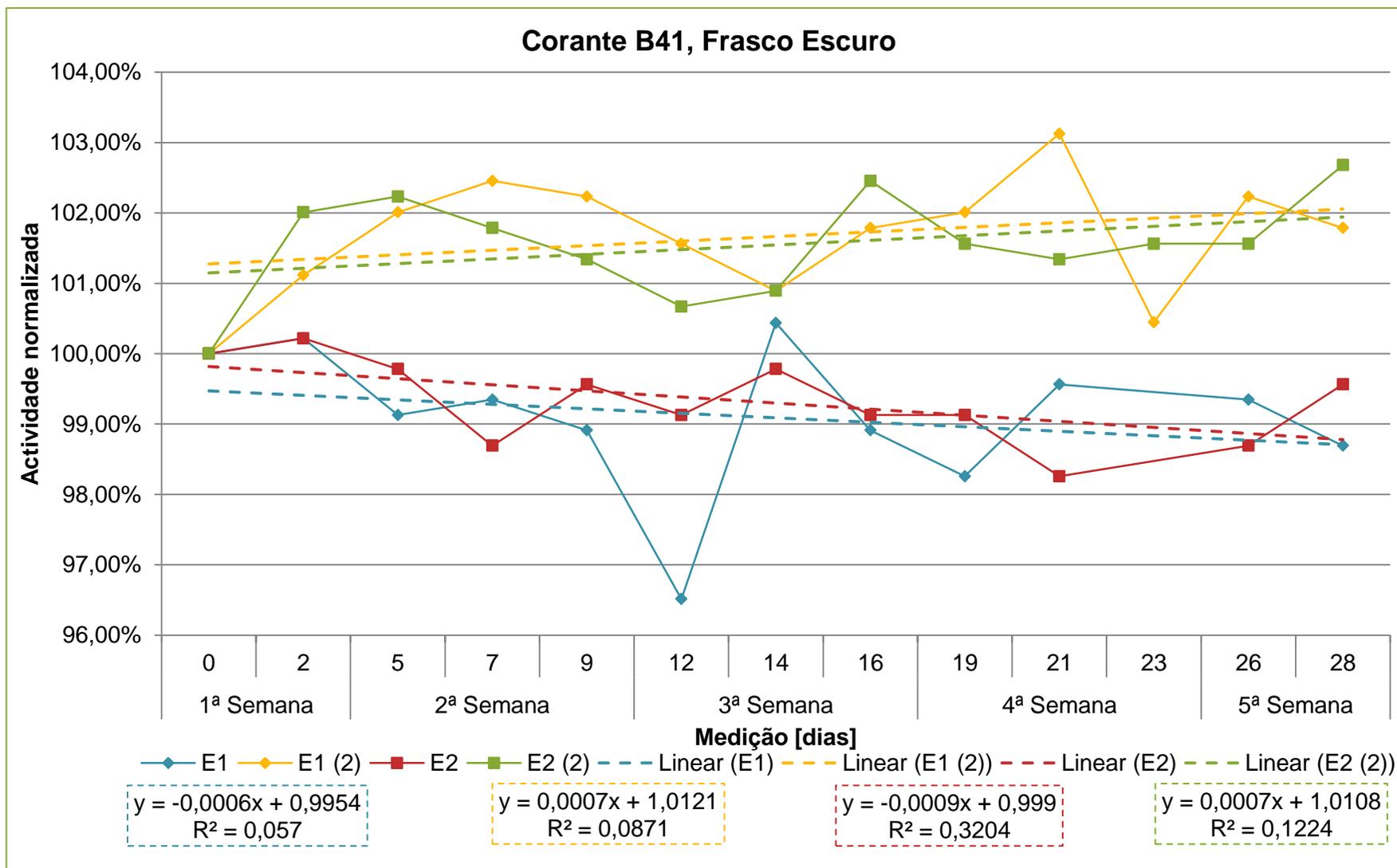


Figura 5.54 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B41 presentes nos frascos escuros

Para o corante B41 foram realizados dois estudos distintos tendo cada um destes uma duração de 28 dias.

No caso dos frascos claros (Figura 5.53), todas as amostras se encontram dentro dos parâmetros de especificação, com excepção da solução mais diluída no ensaio 2, que apresenta valores de actividade normalizada inferiores a 98% após 5 dias.

Nos frascos escuros (Figura 5.54), todas as soluções apresentam-se igualmente, durante o período de estudo, dentro dos parâmetros de especificação.

Após o período de estudo em ambos os ensaios, realizou-se um conjunto de testes de tingimento nos quais se pretendeu verificar se a concentração de corante presente em solução variou consideravelmente ao longo do tempo em comparação com uma solução padrão (realizada no dia em que foi efectuado o tingimento). As receitas escolhidas visam testar o corante tanto isolado, como em tricromia (recorrendo aos corantes Y28, R46 e B41).

Tabela 5.9 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante B41

Corante	Frasco/ Solução	Ensaio 1				Ensaio 2			
		ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔL	Δa	Δb
Isolado	C1	0,28	0,40	-0,25	-0,15	0,42	-0,51	0,34	-0,49
	C2	0,18	0,09	-0,19	-0,12	0,39	-0,42	-0,37	-0,24
	E1	0,36	0,46	-0,34	-0,20	0,10	0,02	-0,04	0,22
	E2	0,44	0,46	0,13	0,43	0,39	0,12	-0,38	-0,29
Tricromia	C1	0,28	-0,42	-0,17	0,03	0,70	-1,00	0,15	-0,15
	C2	0,24	-0,09	0,09	0,19	0,60	0,13	0,40	0,42
	E1	0,42	-0,34	-0,35	-0,19	0,58	-0,65	0,38	-0,13
	E2	0,14	-0,29	0,02	0,07	0,15	-0,36	0,05	0,04

Em ambos os ensaios, os valores obtidos de ΔE (Tabela 5.9) são inferiores a 1 indicando que, após um período de 28 dias não existem variações significativas da concentração de corante. Inclusivé, a solução mais diluída presente no frasco claro, apresenta-se dentro dos parâmetros de especificação indicando que esta solução, ao final de 28 dias, encontra-se ainda estabilizada.

Sendo assim, o corante B41, pode ser armazenado durante um período de 28 dias independentemente do tipo de frasco e da concentração de solução utilizada.

5.2.1.9. Corante B145

No corante B145 foi realizado um estudo com uma duração de 28 dias.

Os valores de actividade normalizada nos diferentes tipos de frasco (Figuras 5.55 e 5.56) encontram-se acima do limite de especificação de 98%, com excepção da solução concentrada presente no frasco escuro que após 10 dias de armazenamento apresenta valores inferiores a 98%.

Com um objectivo de se verificar se existiu uma variação significativa da concentração de corante procedeu-se à realização de um conjunto de testes de tingimento utilizando as soluções de corante armazenadas e as soluções de corante preparadas no dia do tingimento (sendo estas utilizadas na preparação de amostras padrão). Recorre-se a receitas que utilizam o corante tanto isolado como em tricromia (utilizando-se os corantes Y28, R46 e B145).

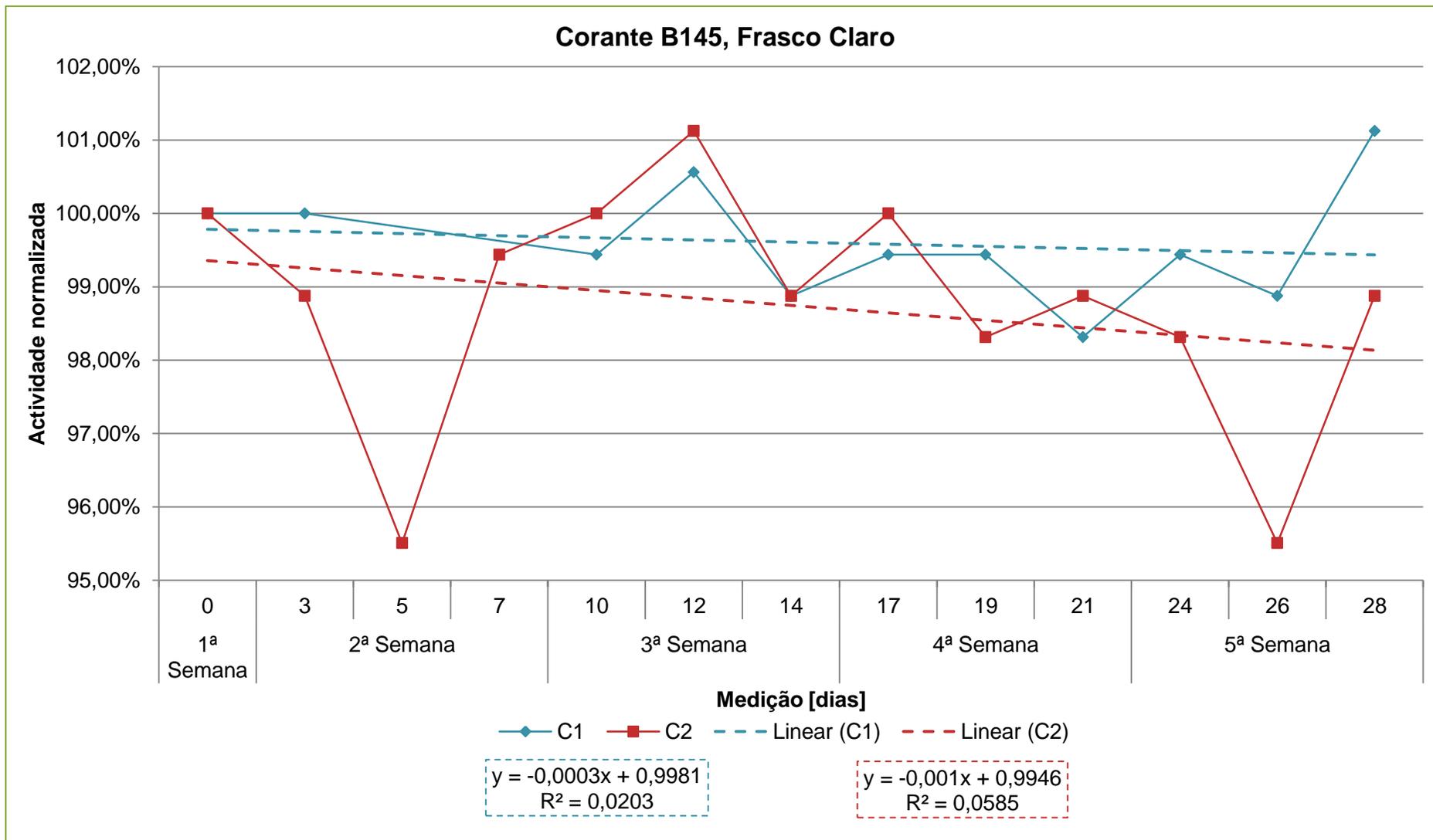


Figura 5.55 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B145 presentes nos frascos claros

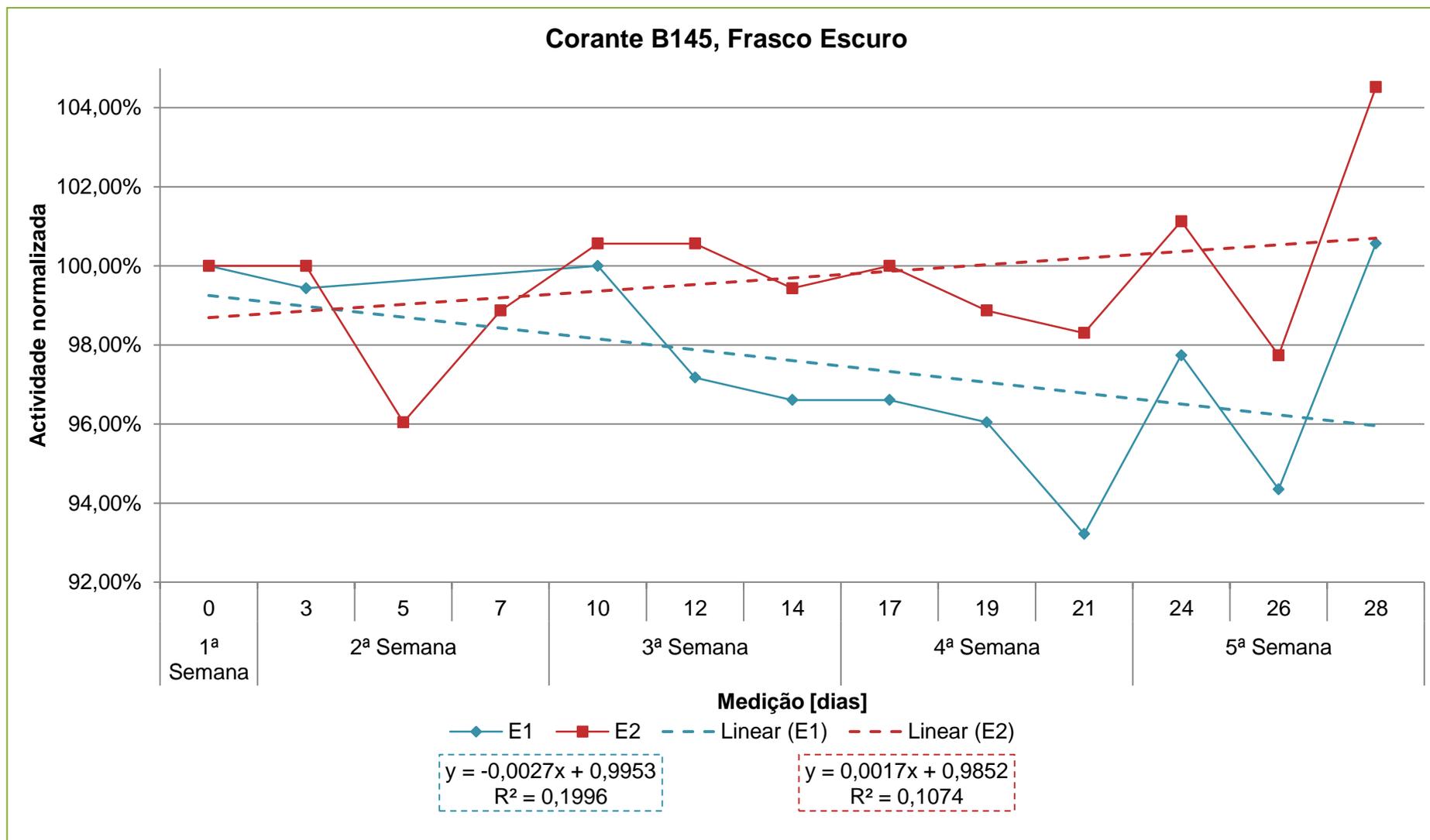


Figura 5.56 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B145 presentes nos frascos escuros

Tabela 5.10 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante B145

		Ensaio 1			
Corante	Frasco/Solução	ΔE	ΔL	Δa	Δb
Isolado	C1	0,26	-0,44	0,21	-0,02
	C2	0,22	0,06	0,13	0,18
	E1	0,17	0,34	-0,06	0,18
	E2	0,92	-0,52	-0,52	-0,70
Tricromia	C1	0,40	-0,31	0,40	-0,16
	C2	0,47	0,01	0,39	-0,10
	E1	0,87	0,05	0,17	-0,82
	E2	0,69	-0,92	0,42	-0,22

Observando os valores de ΔE obtidos por tingimento ([Tabela 5.10](#)), verifica-se que todas as amostras se encontram dentro dos parâmetros de especificação dado que os valores de ΔE são inferiores a 1. No entanto, no caso da solução diluída presente no frasco escuro (corante isolado) o valor de ΔE é bastante elevado (próximo de 1) indicando que poderá ter existido uma contaminação ou uma dosagem incorrecta de corantes (uma vez que todos os parâmetros colorimétricos apresentam um valor semelhante).

Deste modo, o corante B145 pode ser armazenado por um período de 28 dias independentemente do tipo de frasco utilizado e da concentração de corante utilizada.

5.2.1.10. Corante B147

No caso do corante B147 foram realizados 2 estudos distintos em que o primeiro teve uma duração de 28 dias e o segundo de 11.

Em ambos os ensaios as soluções de corantes encontram-se dentro dos parâmetros de especificação ([Figuras 5.57](#) e [5.58](#)), apresentando valores de actividade normalizada superiores a 98%, durante o período de estudo.

Após o primeiro ensaio foi efectuado um conjunto de testes de tingimento utilizando tanto as soluções de corante estudadas como soluções de corante preparadas no dia em que foi efectuado o tingimento. As receitas utilizadas tinham como objectivo o estudo do corante isolado e em tricromia (tendo-se utilizados os corantes Y28, R46 e B147).

Tabela 5.11 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante B147

		Ensaio 1			
Corante	Frasco/Solução	ΔE	ΔL	Δa	Δb
Isolado	C1	2,10	-3,05	1,79	-2,53
	C2	0,33	0,28	-0,10	0,23
	E1	0,25	0,39	-0,23	0,23
	E2	0,56	0,53	-0,07	-0,04
Tricromia	C1	2,96	-2,24	-2,74	-2,83
	C2	0,24	0,22	0,28	0,12
	E1	0,28	-0,45	-0,01	0,03
	E2	0,50	0,43	-0,14	0,31

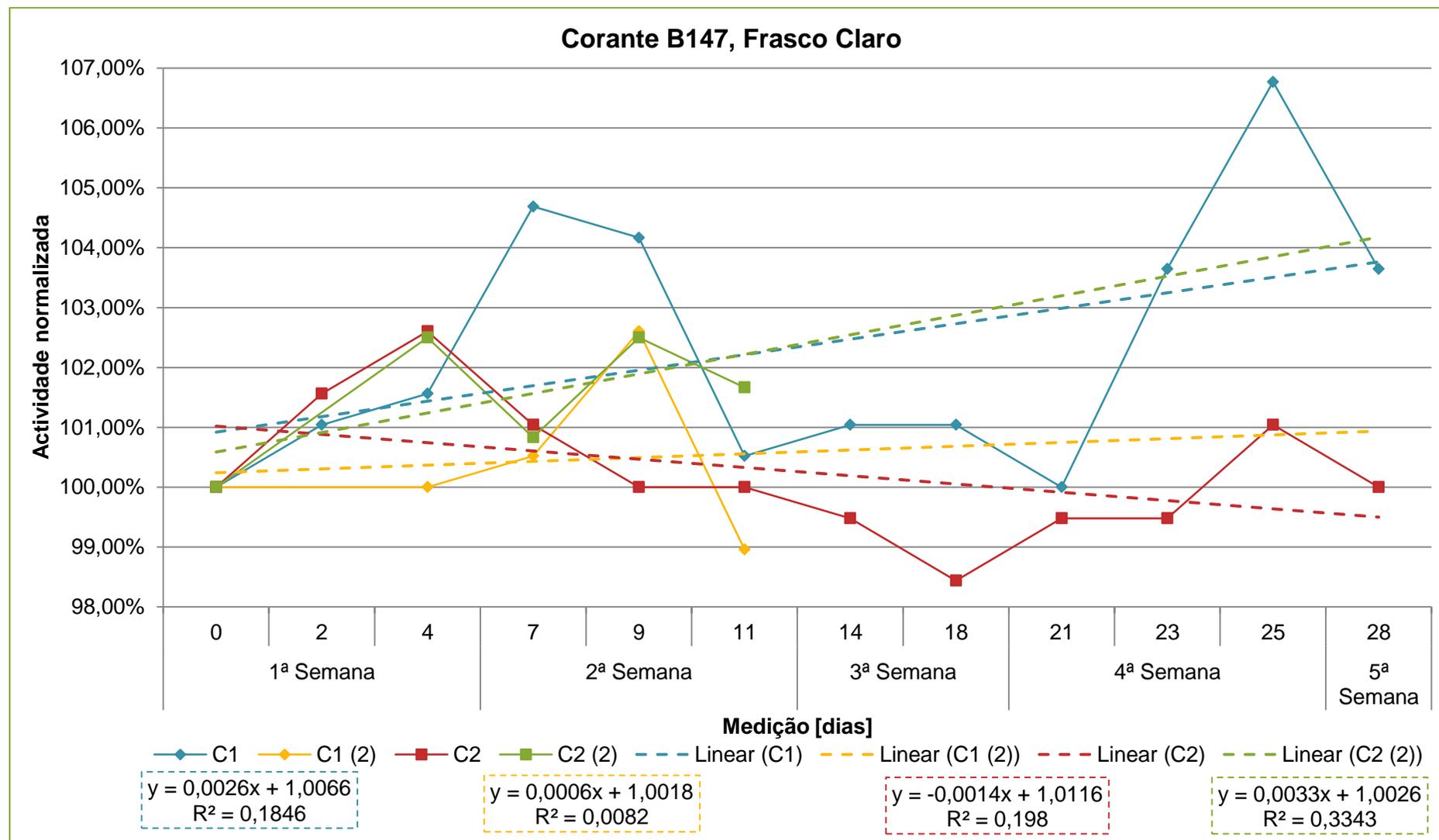


Figura 5.57 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B147 presentes nos frascos claros

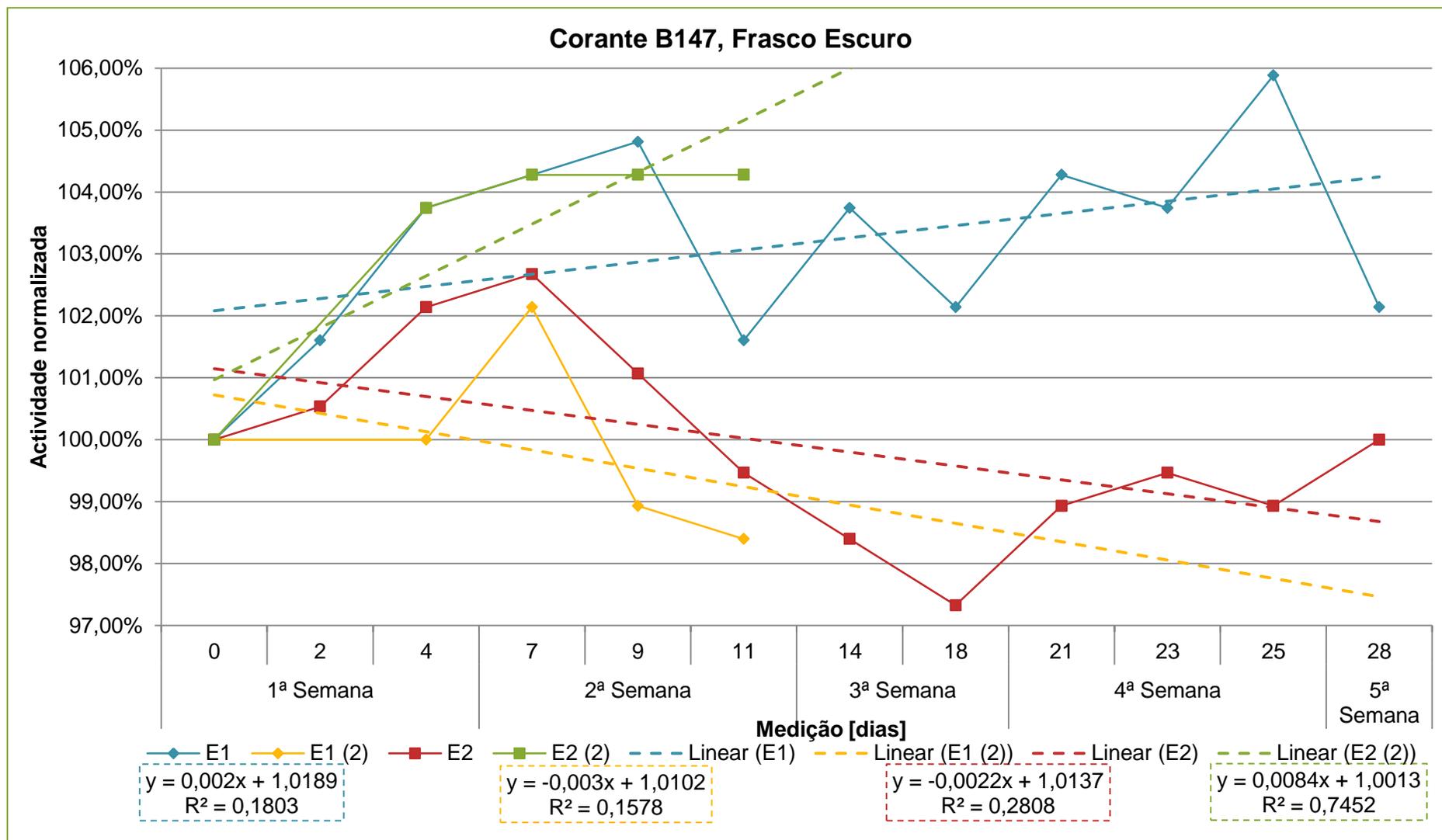


Figura 5.58 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B147 presentes nos frascos escuros

Analisando os resultados obtidos por tingimento (Tabela 5.11) verifica-se que todas as soluções de corante, com excepção da solução concentrada presente no frasco claro, se encontram dentro dos parâmetros de especificação (ou seja, $\Delta E < 1$). No caso da solução C1, houve uma dosagem incorrecta dos corantes (tanto na receita em que o corante estava isolado, como na receita em que o corante estava em tricromia).

Para o corante B147, o período de armazenamento pode ser de 28 dias para todas as soluções, independentemente do tipo de frasco e de concentração utilizada, com excepção de soluções concentradas presentes em frascos claros. Nesse caso, deverá ser efectuado um novo estudo de modo a que o seu conjunto de testes de tingimento seja conclusivo quanto à estabilidade da solução de corante após um período de armazenamento de 28 dias.

5.2.1.11. Corante B159

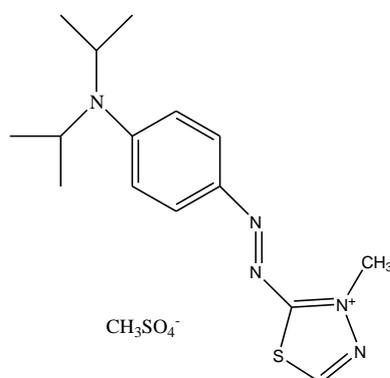


Figura 5.59 Estrutura do corante B159

Para o corante B159 foi efectuado um ensaio com uma duração de 28 dias.

Desse ensaio, verificou-se que as soluções mais diluídas (tanto no frasco claro como no frasco escuro) apresentam valores de actividade normalizada acima do limite de especificação enquanto que para a solução mais concentrada no frasco claro (Figura 5.60) estes valores só se encontram dentro de especificação durante 10 dias e para, o frasco escuro (Figura 5.61), não existem quaisquer valores de actividade normalizada dentro de especificação.

Após o período de ensaio foi possível realizar um conjunto de testes de tingimento apenas nas soluções mais concentradas utilizando as soluções armazenadas e soluções preparadas no próprio dia do tingimento recorrendo a receitas com o corante isolado e com o mesmo em tricromia (tendo-se utilizado os corantes Y28, R46 e B159).

Tabela 5.12 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante B159

		Ensaio 1			
Corante	Frasco/Solução	ΔE	ΔL	Δa	Δb
Isolado	C1	0,68	0,11	0,23	-0,59
	E1	0,74	-0,99	-0,11	-0,69
Tricromia	C1	1,21	0,28	-0,58	-0,79
	E1	0,64	0,14	-0,49	-0,20

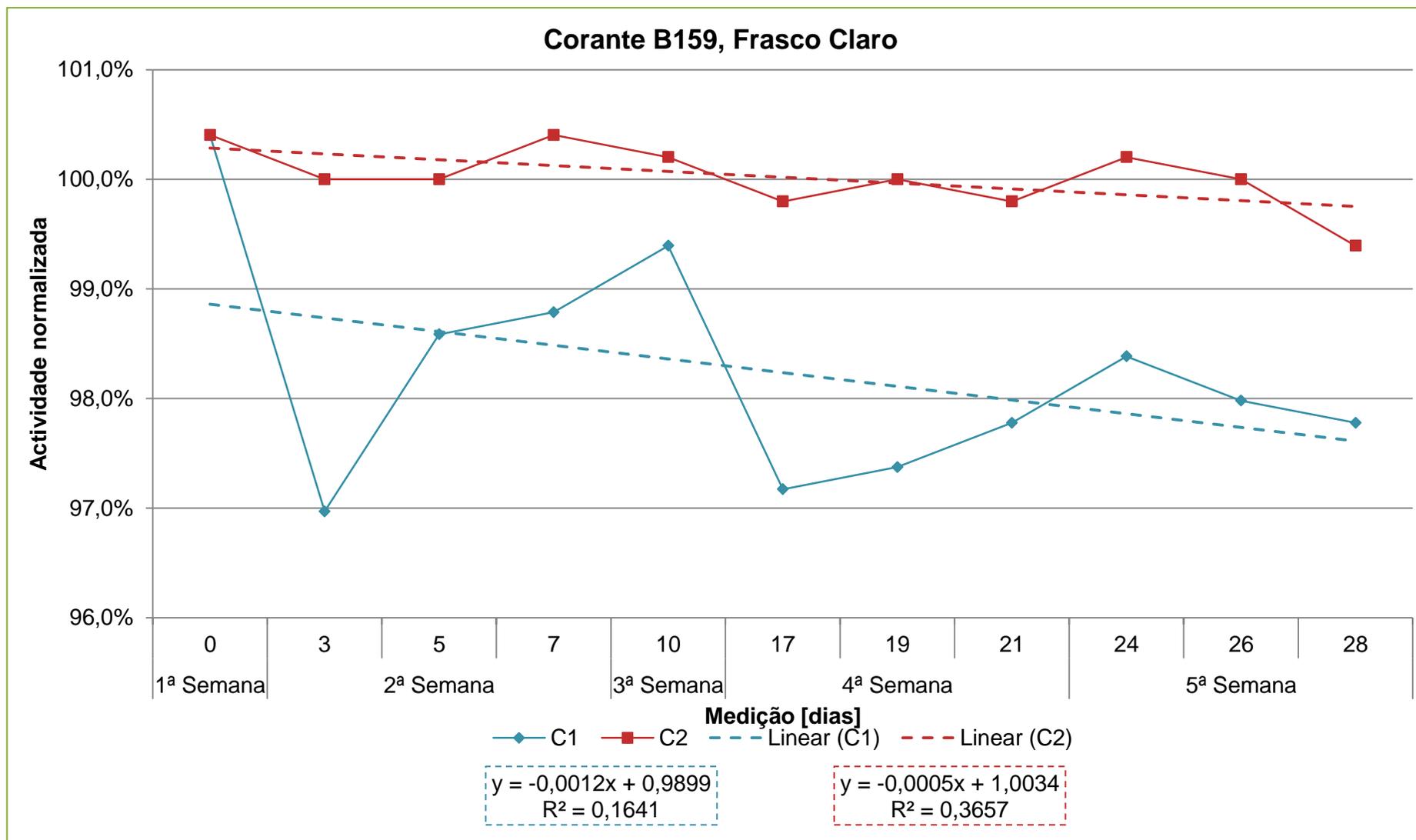


Figura 5.60 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B159 presentes nos frascos claros

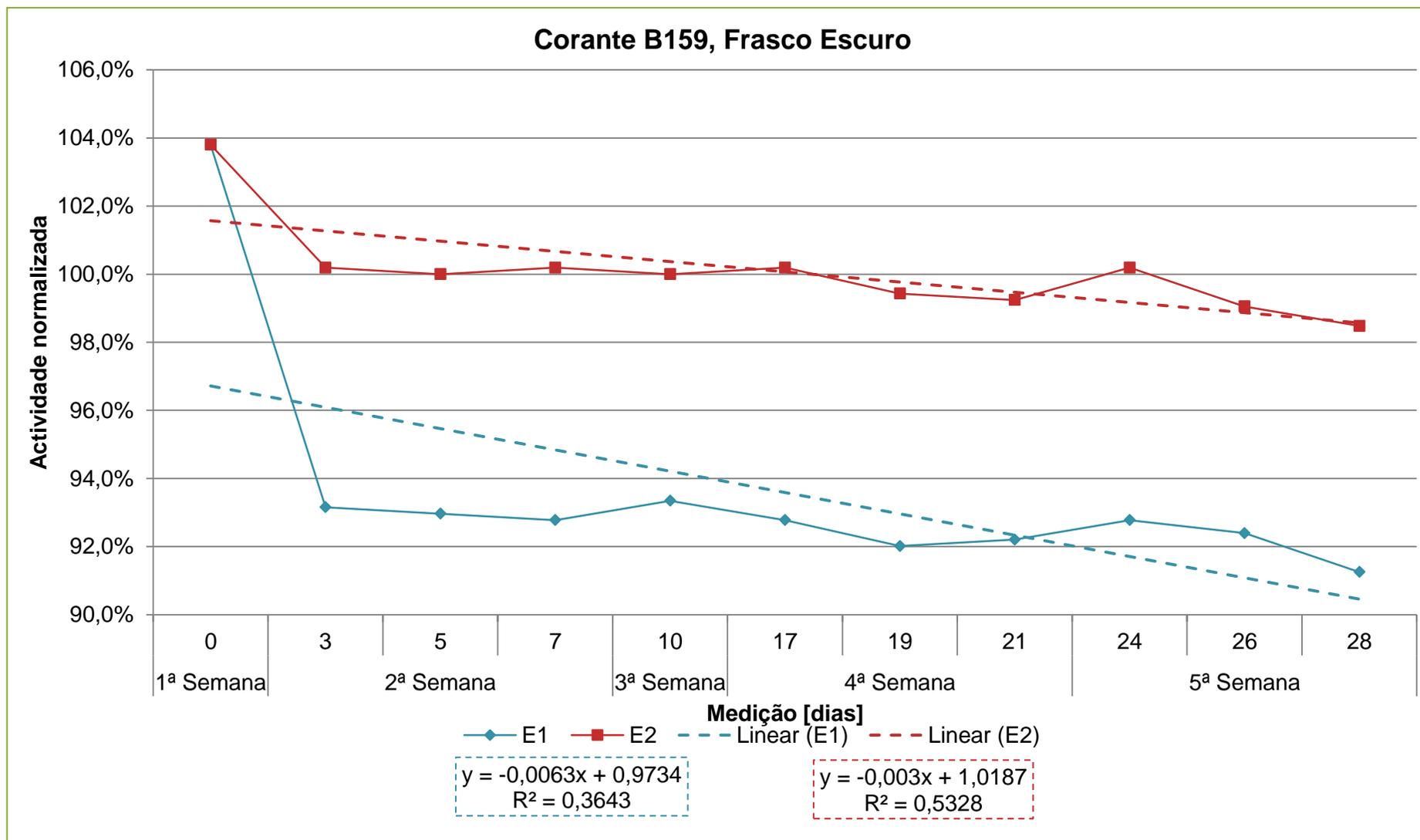


Figura 5.61 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B159 presentes nos frascos escuros

Analisando os valores de ΔE obtidos por tingimento (Tabela 5.12), verifica-se que a solução presente no frasco escuro, após 28 dias não apresenta uma variação significativa da concentração de corante desde o dia da preparação da solução até ao dia em que esta foi submetida a testes de tingimento.

Por outro lado, a solução C1 aparentemente sofreu uma má dosagem de corantes na receita de tricromia (não tendo existido a dosagem do corante vermelho) dado que esta amostra possui a componente colorimétrica Δa negativa indicando que a amostra se apresenta esverdeada, ou seja, com défice de cor vermelha. Porém, analisando o corante isolado verifica-se que o valor de $\Delta E < 1$ pelo que a solução se encontra dentro dos parâmetros de especificação.

Assim sendo, é possível armazenar as soluções de corante mais concentradas durante 28 dias sendo que é aconselhável repetir o mesmo estudo e o mesmo conjunto de testes de tingimento para que seja possível determinar se o mesmo período de armazenamento é aplicável às soluções mais diluídas.

5.2.1.12. Corante V16

No caso do corante V16, realizaram-se dois ensaios, cada um deles com uma duração de 28 dias.

Para os frascos claros (Figura 5.62), os valores de actividade normalizada para a solução mais diluídas mantiveram-se acima dos 98% durante 12 dias (no primeiro ensaio) e 3 dias (no segundo ensaio). Da mesma forma, a solução mais concentrada apresentou valores superiores a 98% durante 3 e 12 dias (respectivamente, no primeiro e no segundo ensaio).

Nos frascos escuros (Figura 5.63), os valores de actividade normalizada encontram-se acima do limite de especificação durante 14 e 10 dias (respectivamente, no primeiro e segundo ensaio) na solução mais diluída. No caso da solução mais concentrada, o período de tempo é de 3 e 21 dias para o primeiro e segundo ensaio, respectivamente.

Após o término do primeiro ensaio foi realizado um conjunto de testes de tingimento, com o objectivo de avaliar a estabilidade da solução de corante após um período de 28 dias de armazenamento utilizando como padrão soluções de corante preparadas no dia em que foi realizado o tingimento. As receitas utilizadas têm como objectivo avaliar o comportamento do corante V16 tanto isolado, como em tricromia (utilizaram-se os corantes Y28, R46 e V16).

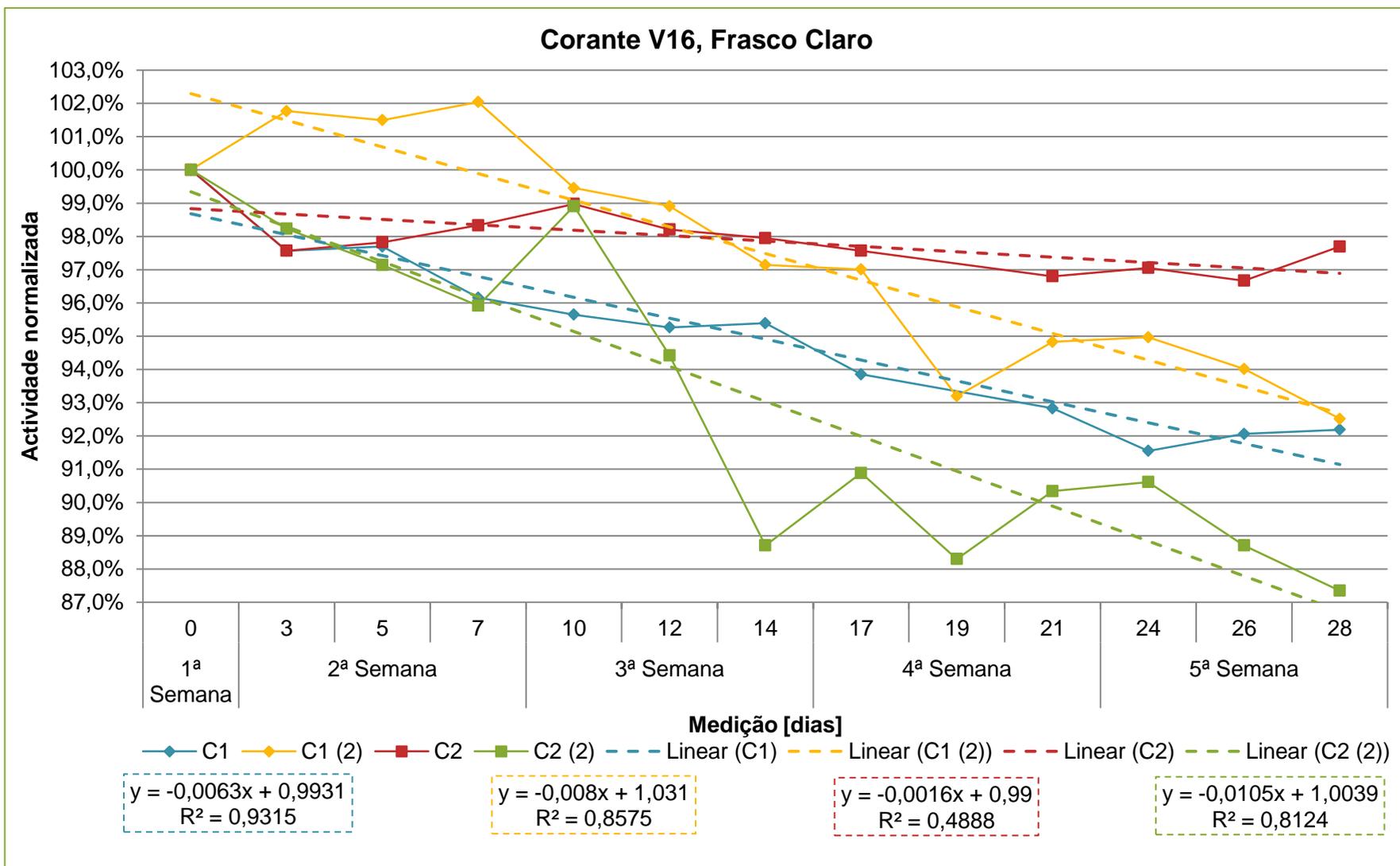


Figura 5.62 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante V16 presentes nos frascos claros

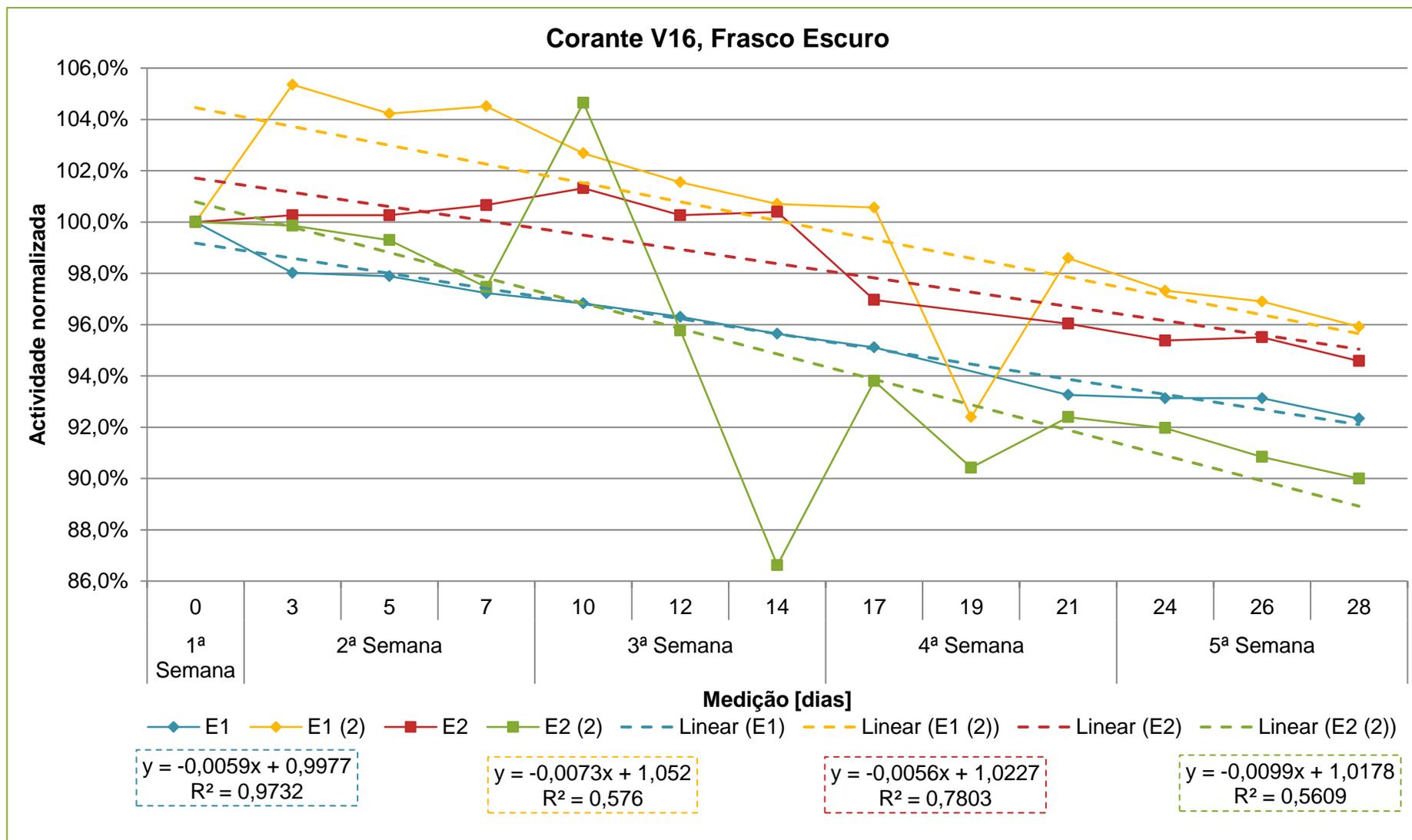


Figura 5.63 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante V16 presentes nos frascos escuros

Tabela 5.13 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do corante V16

Corante	Frasco/ Solução	Ensaio 1			
		ΔE	ΔL	Δa	Δb
Isolado	C1	1,00	1,95	-0,39	1,11
	C2	1,66	0,90	-3,16	1,28
	E1	0,67	1,03	-0,19	1,12
	E2	1,06	0,85	-2,03	0,66
Tricromia	C1	0,85	1,10	0,24	1,20
	C2	1,18	0,68	-2,15	0,54
	E1	0,70	0,32	0,01	1,22
	E2	1,04	0,06	-1,40	0,94

Analisando os resultados obtidos por tingimento (Tabela 5.13) verifica-se que todas as soluções, com excepção da solução E1, apresentam um valor de $\Delta E < 1$ indicando assim, que a solução ao final de 28 dias apresenta uma variação considerável da sua concentração. No caso da solução E1, apesar do valor de ΔE ser inferior a 1, a componente colorimétrica Δb apresenta um valor bastante elevado (> 1) indicando que existe um défice de azul (ou seja, a amostra encontra-se amarelada).

De facto, a receita escolhida para tricromia não é a mais indicada dado que os corantes R46 e V16 apesar de serem linearmente independentes entre si, o seu comportamento não o é. Deveria ser utilizada então uma tricromia na qual o corante V16 substituisse o corante vermelho (como por exemplo, uma tricromia com os corantes Y28, V16 e B41).

Deste modo, conclui-se que os resultados obtidos no tingimento não são os mais indicados para se aferir qual o melhor período de tempo para o corante V16. Sendo assim, o armazenamento das soluções de corante V16 pode ser feito durante 7 dias (independentemente do tipo de frasco ou concentração de corantes utilizada), embora seja aconselhado repetir o ensaio de modo a que seja realizada um conjunto de testes de tingimento após um período de armazenamento de 7 dias com uma tricromia diferente à utilizada no primeiro ensaio.

5.2.1.13. Branqueador óptico

Para o branqueador óptico foi realizado um ensaio com uma duração de 28 dias.

Desse ensaio, verificou-se que todas as soluções (independentemente do tipo frasco) (Figuras 5.64 e 5.65) apresentavam valores de actividade normalizada superiores ao limite de especificação (98%) durante todo o período de estudo.

Após esse período, foi efectuado um conjunto de testes de tingimento. Para o branqueador óptico, por ser um corante utilizado para branquear a fibra, não é aconselhado realizar receitas de tingimento com o corante isolado nem utilizar, para a realização do tingimento, receitas muito diluídas. Sendo assim, o tingimento realizado recorre apenas às soluções de corante armazenadas mais concentradas e a uma tricromia utilizando o branqueador ópticos e os corantes R15 e B147.

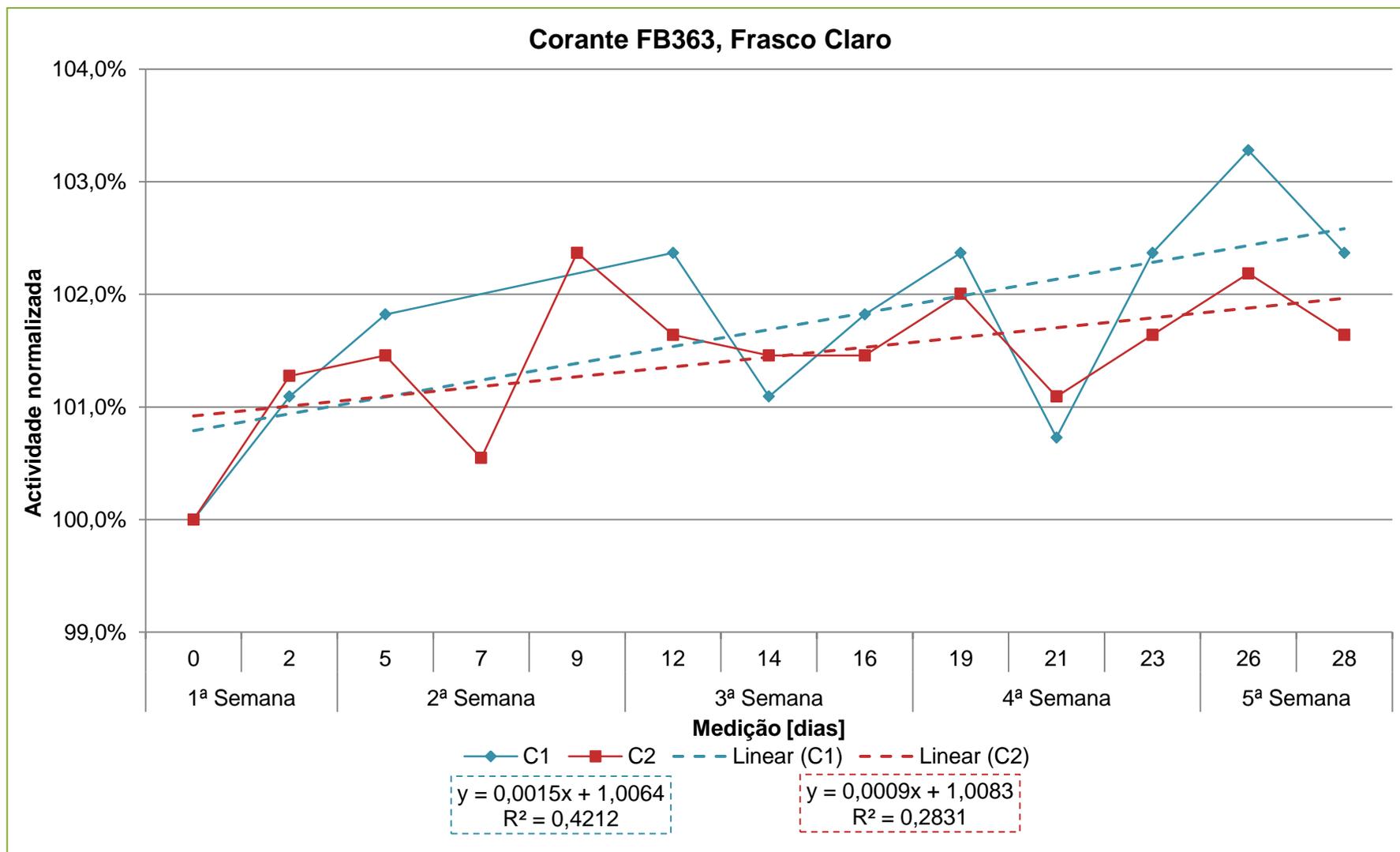


Figura 5.64 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante FB363 presentes nos frascos claros

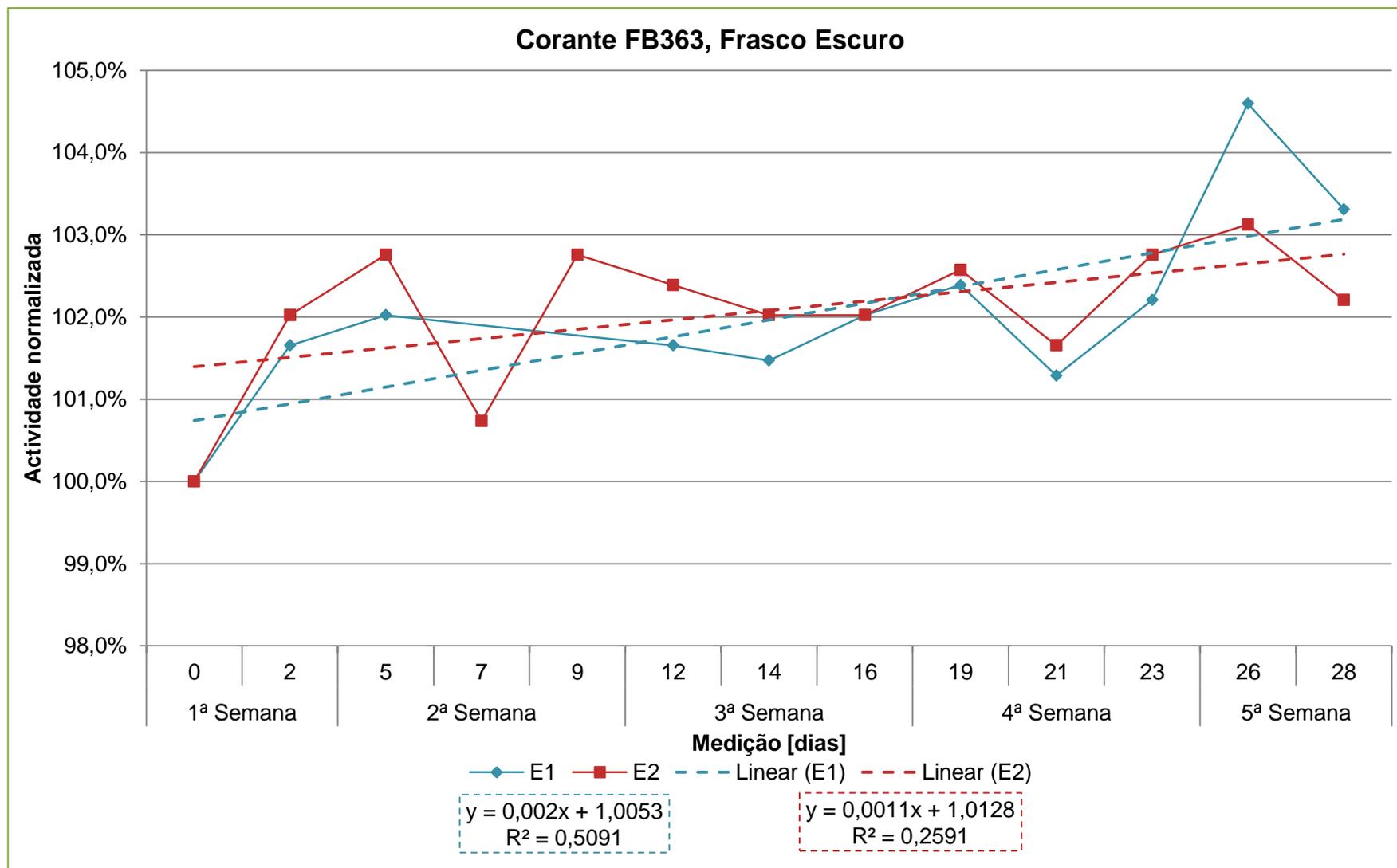
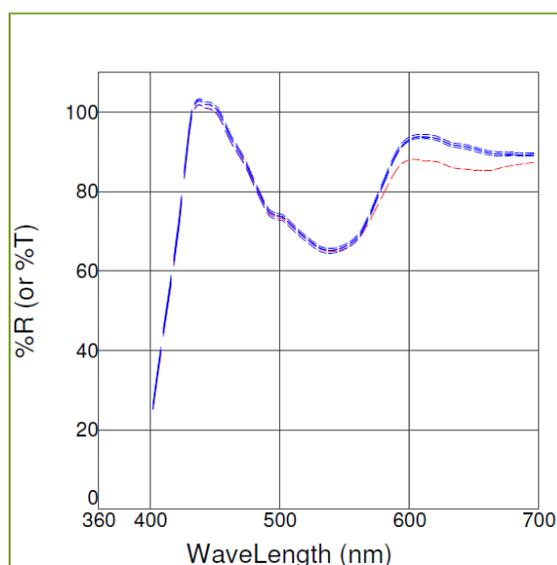


Figura 5.65 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante FB363 presentes nos frascos escuros

Tabela 5.14 Resultados obtidos por tingimento no âmbito do estudo do branqueador óptico

Corante	Frasco/ Solução	Ensaio 1			
		ΔE	ΔL	Δa	Δb
Tricromia	C1	0,34	-0,46	-0,38	0,11
	E1	2,03	0,84	2,20	0,88

Observando os valores obtidos ([Tabela 5.14](#)), verifica-se que a solução presente no frasco claro encontra-se dentro dos parâmetros de especificação ($\Delta E < 1$) pelo que se conclui que esta poderá ser armazenada durante um período de 28 dias sem que haja uma variação significativa da concentração de branqueador óptico. No caso da solução presente no frasco escuro verifica-se que esta se encontra fora dos parâmetros de especificação. Contudo, analisando o seu espectro ([Figura 5.66](#)) verifica-se que este valor deve-se ao desvio das amostras (linhas azuis) do padrão (linha vermelha) a um comprimento de onda de cerca 600 nm (região pertencente ao corante R15 utilizado) levando a concluir-se que existiu uma contaminação do padrão a nível desse corante. A região pertencente ao corante em estudo, FB363 (comprimento de onda entre 400 e 500 nm) possui as amostras sobrepostas ao padrão levando a concluir que o corante se encontra dentro dos parâmetros de especificação.

**Figura 5.66** Espectro das amostras obtidas por tingimento aquando o estudo do corante FB363

Mais uma vez, a tricromia utilizada não é a mais adequada dado que a utilização de corantes fluorescentes (como é o caso do corante R15) para aferir o corante em teste pode conduzir a erros que podem ser atribuídos a este. De facto, a fluorescência é uma propriedade que é facilmente afectada por contaminantes, arruinando assim o ensaio.

Sendo assim, conclui-se que o branqueador óptico pode ser armazenado durante 28 dias independentemente da concentração e do tipo de frasco utilizado.

Ainda assim, é aconselhada a realização de um novo ensaio por forma a que os resultados obtidos sejam confirmados.

5.2.1.14. Tabela Resumo

Na Tabela 5.15 encontram-se compilados os principais resultados obtidos ao longo deste estudo, nomeadamente o período máximo de armazenamento dos corantes, recomendado, dependendo da sua concentração e do tipo de frasco utilizado. Os itens que possuem “*” dizem respeito a amostras das quais não foi possível determinar, pelo(s) estudo(s) efectuado(s), qual o período de armazenamento mais adequado.

Tabela 5.15 Período de armazenamento (dias) máximo recomendado para os corantes

		Corantes												
		Y21	Y28	R14	R15	R18	R46	B3	B41	B145	B147	B159	V16	FB363
Frasco / Solução	C1	28	28	23	26	28	28	*	28	28	28	28	7	28
	C2	28	28	19	26	28	28	14	28	28	28	*	7	28
	E1	28	28	16	26	28	28	*	28	28	*	28	7	28
	E2	28	28	19	26	28	28	14	28	28	28	*	7	28

Os corantes estudados são, maioritariamente, corantes catiónicos com estrutura heterocíclica com azoto quaternário (Y21, Y28, R46, B41 e B159) pelo que se justifica a proximidade dos seus períodos de armazenamento. No entanto, para alguns corantes não se tem conhecimento de qual a sua estrutura (nomeadamente os corantes R14, R15, B145, B147, V16 e FB363). Ainda assim, para o caso do corante V16, tudo aponta para que seja um corante com carga positiva deslocalizada dado que é o único corante que apresenta uma resistência muito baixa, ficando destabilizado muito rapidamente (sendo esta uma característica deste tipo de corantes).

Verifica-se também que os corantes presentes nos frascos escuros, independentemente da sua concentração, apresentam geralmente um período de armazenamento mais elevado do que as soluções presentes nos frascos claros indicando assim que a efeito da luz influencia a degradação dos corantes, contudo não de forma significativa.

No caso da concentração do corante, verifica-se que este não é um parâmetro que influencie significativamente a degradação dos corantes.

Aquando a realização de tingimentos, é indispensável a escolha mais adequada de corantes para a realização de tricromias. Corantes fluorescentes devem ser evitados ao máximo visto que esta propriedade pode afectar significativamente os resultados finais obtidos podendo conduzir a conclusões incorrectas.

É importante também ter em conta que a actividade é um factor apenas indicativo para se determinar qual o período de armazenamento de um dado corante. O factor determinante é o conjunto de testes de tingimentos efectuado uma vez que estes indicam se existiu ou não uma variação significativa da concentração de corante após o período de armazenamento.

5.2.2. Tempo de armazenamento e arejamento

Neste caso pretendeu-se estudar qual o efeito do arejamento na estabilidade das soluções de corantes. Para isso, prepararam-se duas soluções idênticas (com uma concentração de 1 g/L) onde, a primeira solução permaneceu armazenada em condições normais de armazenamento (com o mínimo contacto possível com o ar atmosférico – designada como “S/O2”) e na outra solução fez-se borbulhar ar atmosférico durante 30 minutos (solução designada como “C/O2”). Posteriormente estabeleceu-se o período de 14 dias para o armazenamento destas soluções sendo que a degradabilidade destas foi controlada através de leituras de absorvância (ou seja, pela equação 5.1, actividade).

Tal como anteriormente, admitiu-se que a solução encontrar-se-ia degradada quando o valor da actividade normalizada (obtida pela equação 5.2) possuíse um valor inferior a 98% (ou seja, quando a solução se degradasse 2%).

Este estudo foi efectuado nos corantes Y21, R15, B147, V16 e FB363.

5.2.2.1. Corante Y21

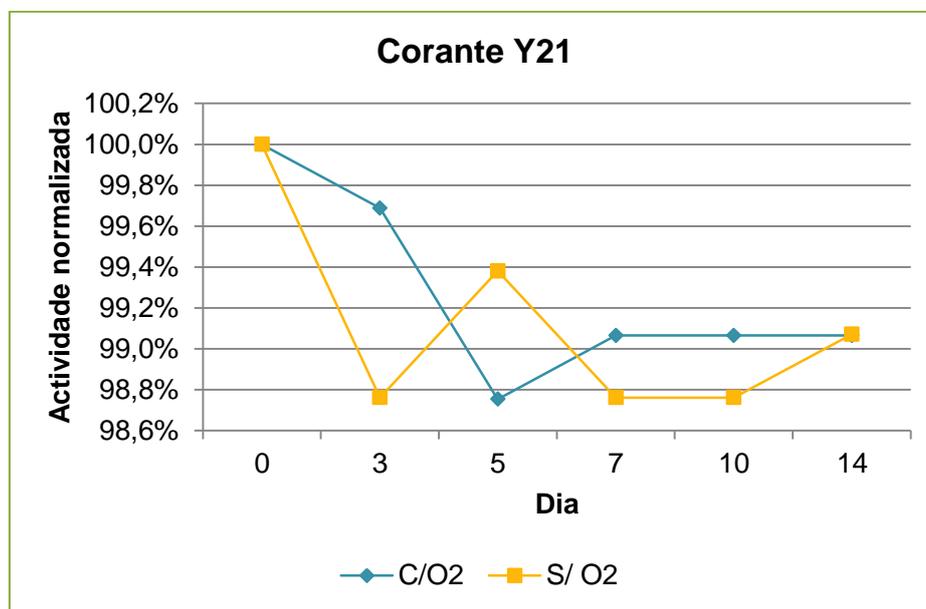


Figura 5.67 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante Y21 no âmbito do estudo do efeito do arejamento no corante

Após 14 dias de armazenamento verifica-se que o corante Y21 (Figura 5.67), não apresenta valores de actividade normalizada abaixo do limite de especificação. Não se verifica também uma diferença significativa entre as soluções indicando que o arejamento não afecta significativamente a solução de corante Y21.

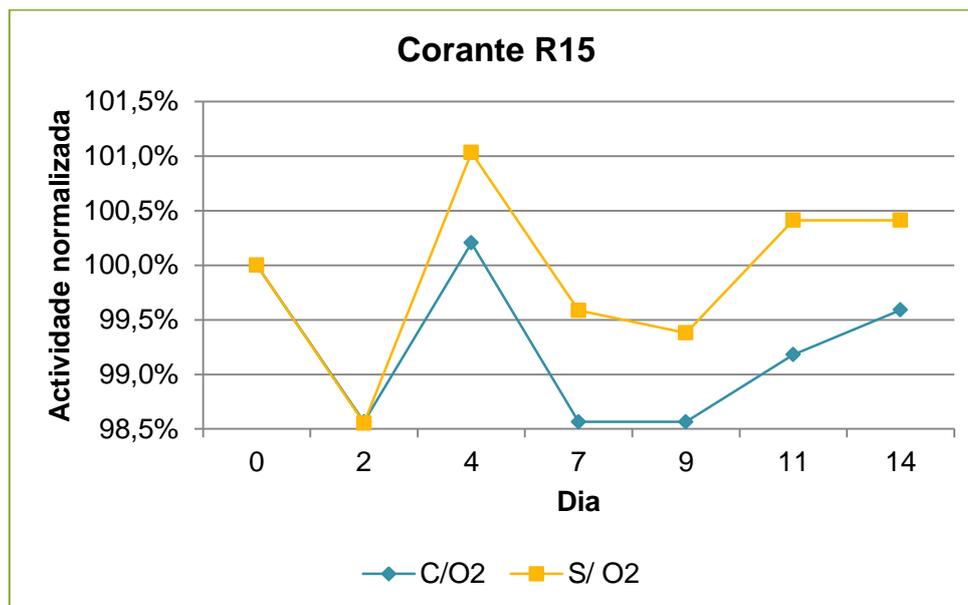
5.2.2.2. Corante R15

Figura 5.68 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante R15 no âmbito do estudo do efeito do arejamento no corante

Verifica-se, que a solução C/O2 apresenta, geralmente, valores de actividade normalizada inferiores aos obtidos na solução S/O2 (Figura 5.68). No entanto, esta diferença não é significativa conduzindo à conclusão de que, para o corante R15, o arejamento não é um efeito que altere drasticamente a estabilidade da solução.

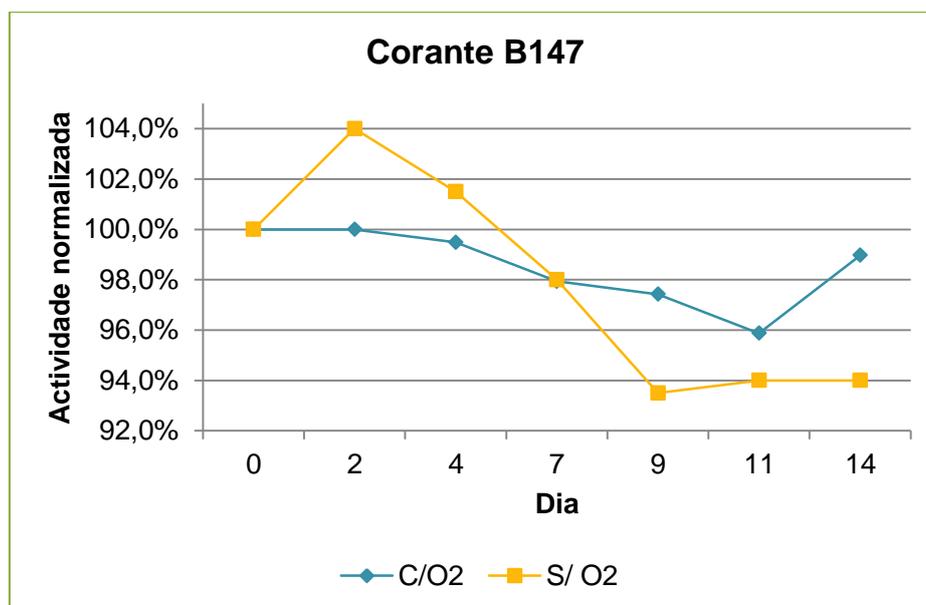
5.2.2.3. Corante B147

Figura 5.69 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante B147 no âmbito do estudo do efeito do arejamento no corante

No caso do corante B147 verifica-se que as soluções apresentam-se, ambas, abaixo do limite de especificação ao fim de 7 dias (Figura 5.69). Porém, verifica-se que, apesar da solução que não sofreu um arejamento apresentar valores de actividade normalizada mais baixos, o comportamento de ambas as soluções é semelhante não existindo uma diferença muito significativa entre os valores pelo que se conclui que o arejamento não afecta significativamente a solução do corante B147.

5.2.2.4. Corante V16

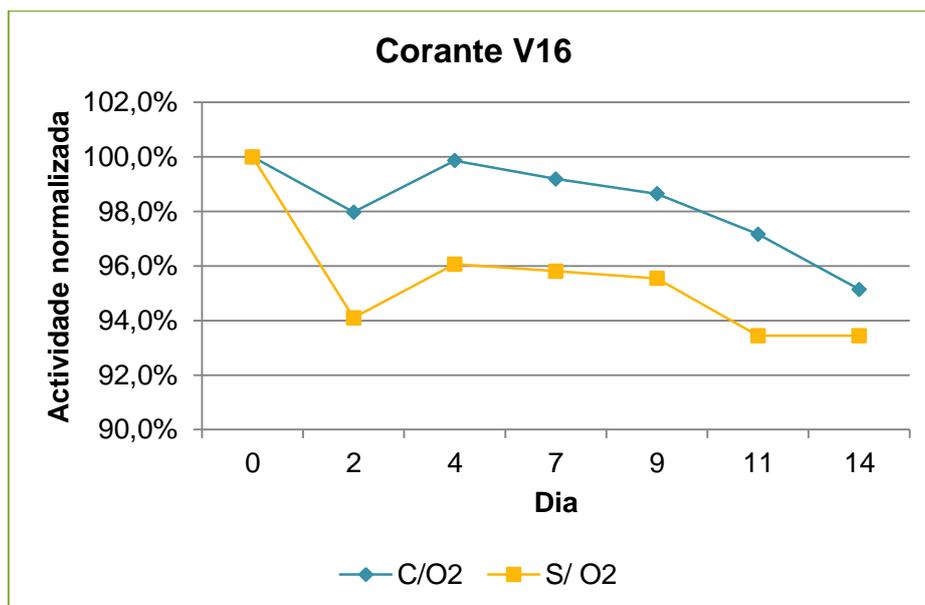


Figura 5.70 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de corante V16 no âmbito do estudo do efeito do arejamento no corante

O corante V16, após 14 dias, apresenta ambas as soluções abaixo do limite de especificação (Figura 5.70). No entanto, verifica-se que os valores de actividade normalizada, da solução que não sofreu arejamento, são inferiores à da solução que sofreu arejamento, indicando assim que as soluções de corante V16 são afectadas pelo efeito de arejamento.

5.2.2.5. Branqueador óptico

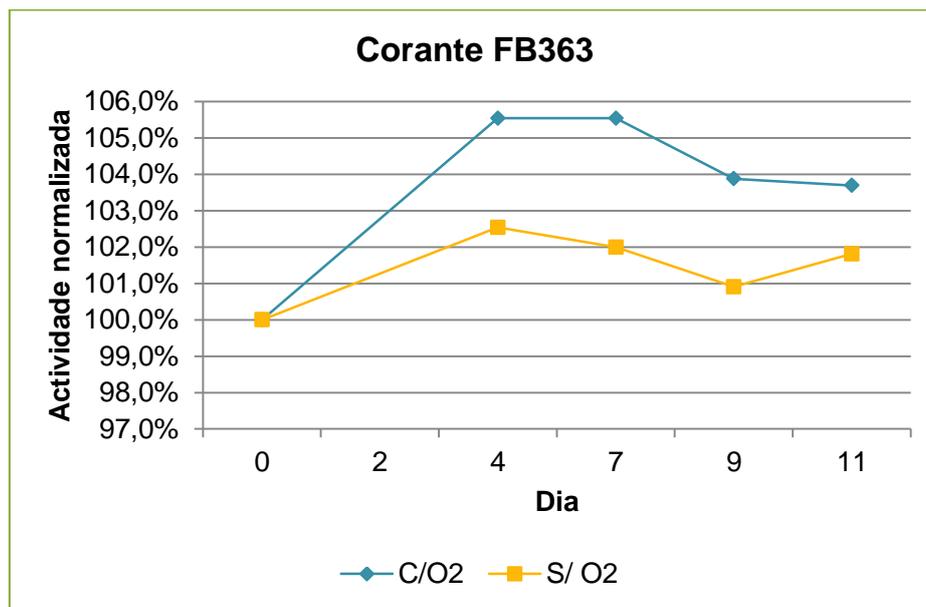


Figura 5.71 Representação gráfica da actividade normalizada das soluções de branqueador óptico no âmbito do estudo do efeito do arejamento no corante

Após um período de armazenamento de 11 dias, as soluções de branqueador óptico apresentam valores de actividade normalizada superiores a 98% (Figura 5.71). No entanto, existe uma diferença significativa entre os valores de cada uma das soluções indicando desta forma que estas são afectadas pelo arejamento.

Desta forma, conclui-se que o arejamento é um factor que afecta significativamente os valores de actividade normalizada de corantes que apresentam alguma fluorescência. É aconselhável realizar também um conjunto de testes de tingimento com o objectivo de verificar se existe uma variação significativa da concentração do corante no final do tempo de armazenamento para estas soluções.

5.3. Estudo do comportamento pouco reprodutível em laboratório do corante azul 147

O corante B147, como referido anteriormente, não possui o mesmo rendimento colorimétrico no laboratório e na fábrica. Isto deve-se às características do próprio corante uma vez que este se fixa muito facilmente e fortemente aos *dye-sites* conduzindo a tingimentos heterogéneos fazendo com que a fibra não apresente uma cor uniforme.

Deste modo, a nível laboratorial, variaram-se 3 factores no processo de tingimento e/ou nas soluções de tingimento com o objectivo de tentar aumentar ao máximo o rendimento colorimétrico do corante (fazendo que a receita fabril fosse a mais próxima possível à receita do laboratório). Esses factores são:

- Temperatura – Efectuaram-se tingimentos variando as temperaturas máximas entre 95°C, 98°C e 100°C (sendo que, no laboratório utiliza-se, no processo de tingimento, a temperatura máxima de 98°C).
- Retardador – Alteraram-se as concentrações de retardador utilizadas no banho de tingimento variando-as entre 0% e 1%.
- Electrólito – Recorreu-se à adição de Na₂SO₄ hidratado aos banhos de tingimento numa concentração de 1 a 10 g/L (ou seja, adicionou-se nestes entre 0,1 e 1 g de electrólito).

A escolha das receitas sujeitas ao estudo resultou de produções fabris que se encontravam fora de especificação que possuíam características como uma saturação inferior a 0,1%, a concentração de cada corante não deveria exceder os 0,2% (por serem mais sensíveis a qualquer alteração verificada) e resultam da utilização de tricromias que recorrem aos corantes Y21/Y28 e R18/R46. As receitas escolhidas encontram-se na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 Fracção de corante, retardador e saturação das receitas escolhidas para o estudo

	Cinza	Violeta	Bege 1	Bege 2	Bege 3
Y28	0,0207%	0,0359%	0,0799%	0,1124%	0,0589%
R18	0,0376%				0,0318%
R46		0,1532%	0,0470%	0,0304%	
B147	0,0663%	0,0950%	0,0626%	0,0571%	0,0210%
Retardador	0,95696%	0,90387%	0,92909%	0,92140%	0,95470%
Saturação	0,04%	0,1%	0,07%	0,08%	0,05%

A componente colorimétrica Δb é o parâmetro que relaciona directamente o rendimento do corante B147 da amostra padrão com o obtido através dos testes de tingimento. A idealidade incide na proximidade do valor de Δb a 0, indicando assim que os rendimentos colorimétricos do corante B147 são semelhantes.

5.3.1. Temperatura de tingimento e quantidade de retardador utilizada no banho de tingimento

Observando os resultados obtidos (Figura 5.72) pelo conjunto de testes de tingimento, verifica-se que as condições que proporcionam valor de Δb mais próximo de 0 são quantidades de retardador e uma temperatura de tingimento mais elevadas.

Relativamente à quantidade de retardador, as quantidades mais indicadas são as utilizadas usualmente na referida receita (entre 0,9 e 0,97%) ou a de 1%. Contudo, não existe uma diferença significativa do valor de Δb entre estes dois valores pelo que não se justifica o aumento da quantidade de retardador tradicionalmente utilizada nas receitas.

Porém, no caso da temperatura de tingimento, geralmente, quanto mais elevada, melhor o valor de Δb . Contudo, em alguns casos (como, por exemplo, nas cores beges), uma temperatura de tingimento de 100°C afecta negativamente o valor de Δb , aumentando-o. Sendo assim, o ideal seria manter a temperatura de tingimento em 98°C.

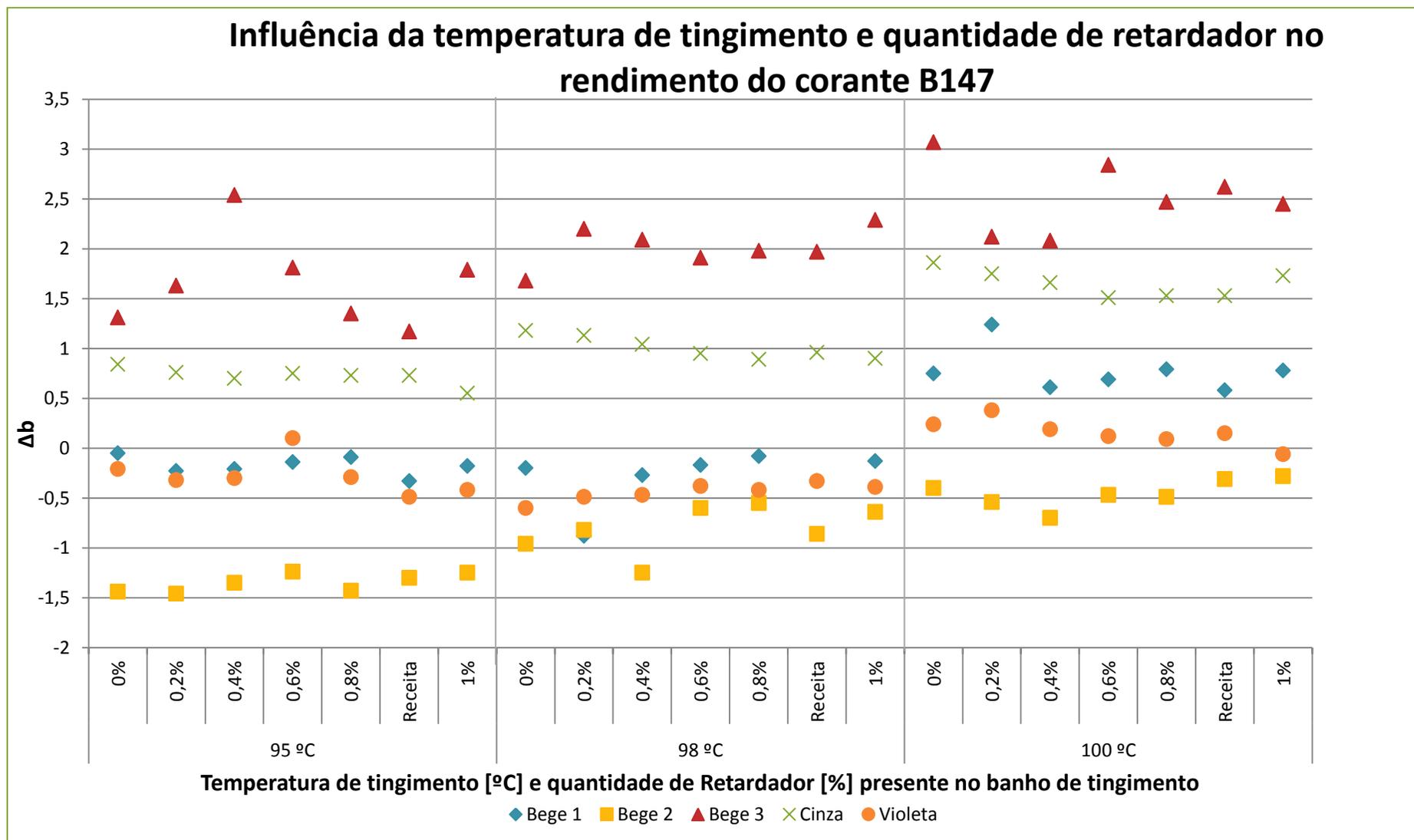


Figura 5.72 Influência da temperatura de tingimento e da quantidade de retardador presente no banho de tingimento no rendimento do corante B147

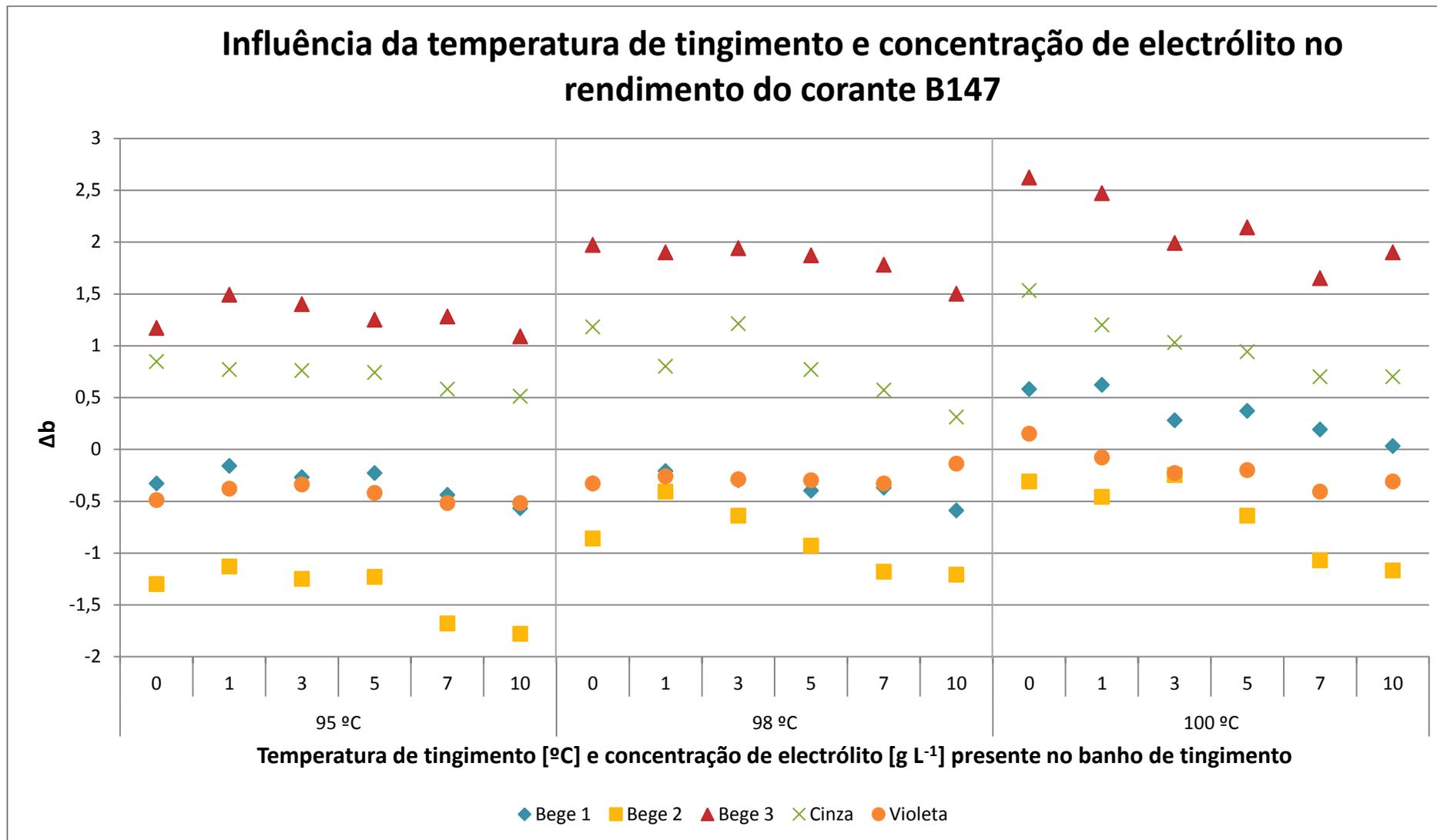


Figura 5.73 Influência da temperatura de tingimento e da concentração de electrólito presente no banho de tingimento no rendimento do corante B147

Logo, visto que alterações nestes factores influenciam negativamente o valor de Δb , o mais recomendado, para se obter um valor de Δb o mais próximo possível de 0, será manter as condições tradicionais de temperatura de tingimento e a quantidade de retardador utilizada no banho de tingimento.

5.3.2. Temperatura de tingimento e de electrólito utilizada no banho de tingimento

Analisando os resultados obtidos no conjunto de testes de tingimento (Figura 5.73) verifica-se que os valores de Δb são mais próximos de 0 quando aplicadas temperaturas e concentrações de electrólito elevadas.

Quanto às temperaturas de tingimento verifica-se que quanto mais elevada esta for, mais o valor de Δb se aproxima de 0. Contudo, em determinadas receitas, este aumento de temperatura tem o efeito contrário, prejudicando o valor de Δb , como é o caso das cores beges. Sendo assim, uma vez que a diferença de temperaturas de 98°C para 100°C não produz alterações significativas no valor de Δb , o mais indicado será proceder-se ao processo de tingimento com uma temperatura de 98°C (temperatura tradicionalmente utilizada).

Por outro lado, verifica-se que a aplicação de concentrações mais elevadas de electrólito no banho de tingimento proporciona um valor de Δb mais reduzido. O ideal é a utilização de cerca de 10 g L⁻¹ mas, certas cores, como é o caso da cor bege 2, o valor mínimo de Δb obtém-se quando é adicionada uma quantidade menor de electrólito.

Sendo assim, o mais aconselhado para tornar os rendimentos mais semelhantes é a utilização de elevadas quantidades de electrólito dado que este equaliza a solução ao contrário do retardador que actua de forma análoga a um corante (através da fixação no *dye-site* impedindo que o corante se fixe neste).

5.4. Análise da degradação de certos corantes durante o processo de recozimento

A fase mais crítica de todo o trabalho de reprodução de cores é a primeira produção de uma cor na fábrica. Alguns corantes são muito sensíveis a fenómenos de hidrólise pelo que no processo de recozimento sofrem uma maior degradação levando a que a mesma receita no laboratório e na fábrica origine cores diferentes. Sendo assim, para estes corantes, a sua concentração na receita da fábrica necessita de ser superior à da receita de laboratório.

Cada corante tem o seu comportamento: alguns, por serem muito resistentes à hidrólise, não necessitam de correcção; outros, por sua vez, necessitam de correcções que podem ser bastante elevadas como é o caso dos corantes estudados: R18, R46, B41 e B159.

Deste modo, é essencial garantir que as correcções efectuadas são as mais indicadas de modo a serem evitados primeiros lotes fora de especificação. Para tal, é necessário recorrer

aos dados de controlo de qualidade fazendo a comparação da cor obtida na fibra tinta na unidade fabril com a obtida em laboratório.

Os dados mais úteis para este estudo são os referentes a produções fora de especificação.

Recorrendo ao simulador de cores/receitas (*Colormatch*) determina-se qual a concentração de cada corante (C_{Real}) para a qual a receita fabril (C_{Fab}) possuísse um valor de Δa e Δb o mais próximo possível de 0 (tornando assim a receita fabril muito semelhante à receita padrão em laboratório).

Seguidamente é apresentado para cada um dos corantes estudados um gráfico com C_{Fab} em abcissas e C_{Real} em ordenadas.

5.4.1. Corante R18

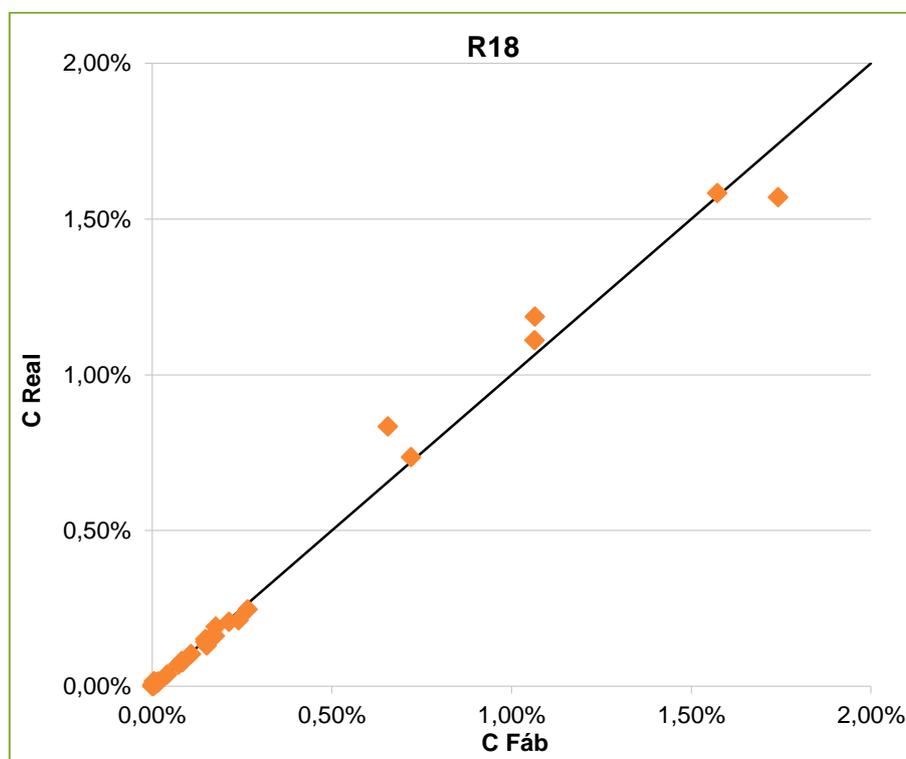


Figura 5.74 Representação gráfica da concentração de R18 de amostras fabris e a sua correcção

Analisando a [Figura 5.74](#), observa-se que os pontos possuem comportamentos distintos consoante a concentração de corante. Sendo assim, procede-se a um ajuste linear para os dados que possuem uma concentração inferior a 0,20% e outro para concentrações superiores.

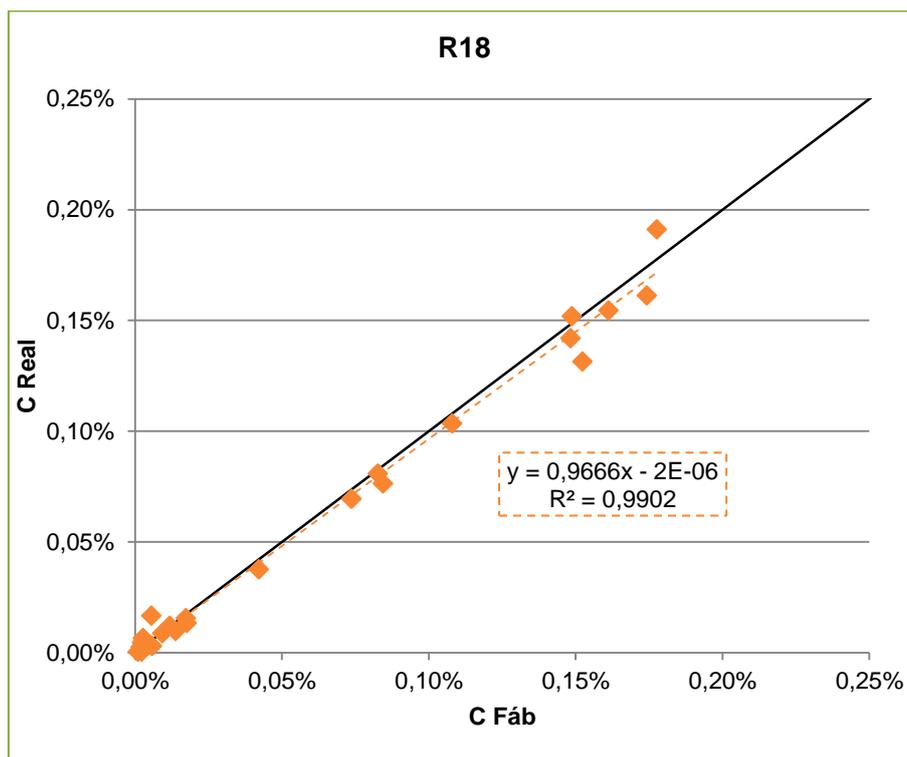


Figura 5.75 Ajuste linear para concentrações reduzidas de corante R18 em amostras fabris

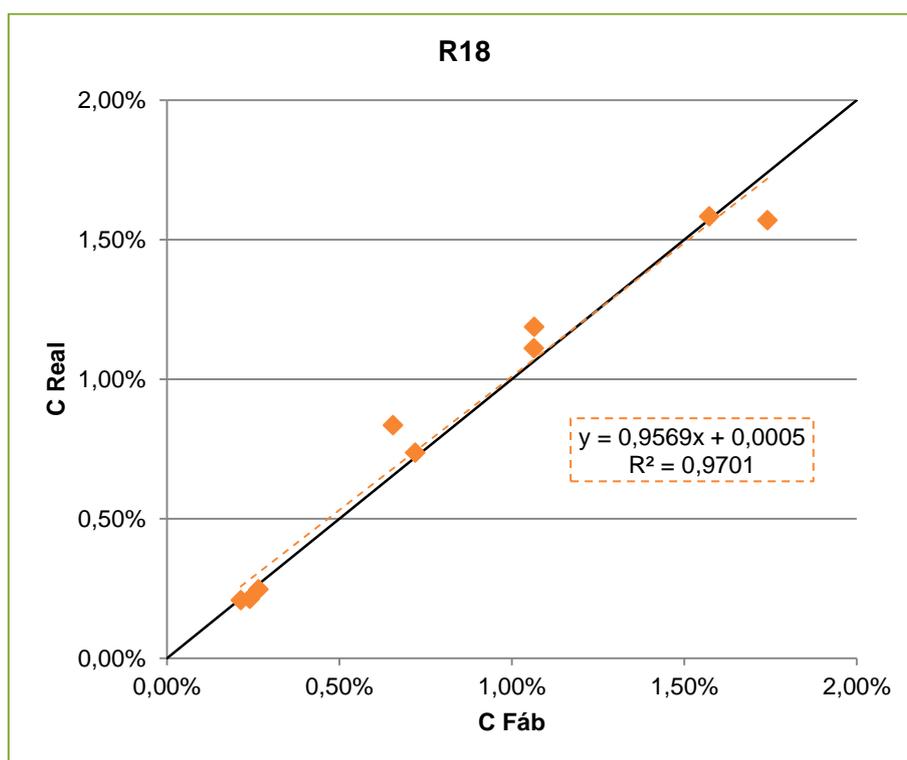


Figura 5.76 Ajuste linear para concentrações elevadas do corante R18 em amostras fabris

Observando as Figuras 5.75 e 5.76, verifica-se que os declives próximos de 1 indicam que as correções existentes para o corante R18 são as mais adequadas, contudo, é necessário proceder-se a alguns ajustes de modo a que estes valores sejam o mais próximo

possível de 1. A maior correcção deverá ser feita nas concentrações mais elevadas de corante devido ao seu menor declive (quando comparado com as soluções mais diluídas).

5.4.2. Corante R46

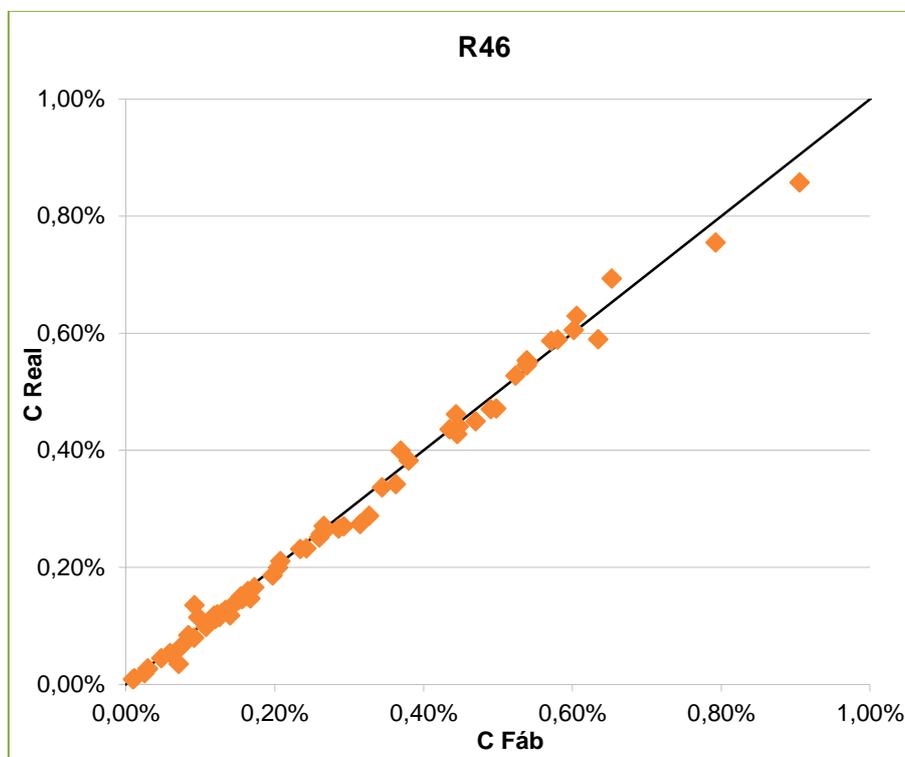


Figura 5.77 Representação gráfica da concentração de R46 de amostras fabris e a sua correcção

Com o objectivo de se averiguar se as correcções efectuadas são as mais indicadas, procede-se a um ajuste linear dos dados que possuem tanto uma concentração reduzida (ou seja, inferior a 0,20%) como elevada.

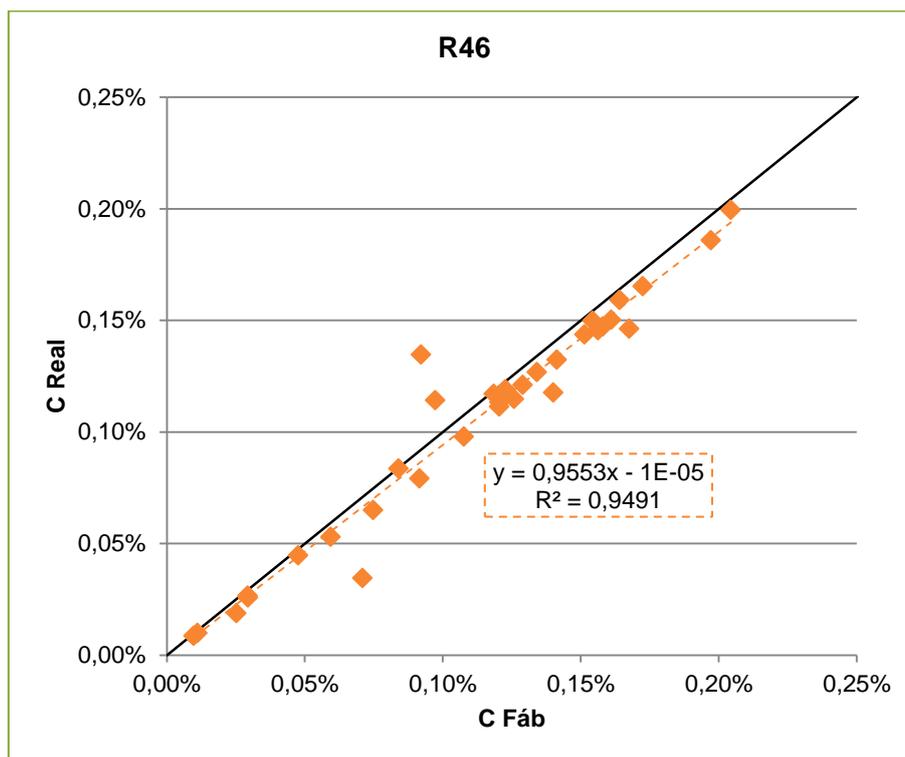


Figura 5.78 Ajuste linear para concentrações reduzidas de corante R46 em amostras fabris

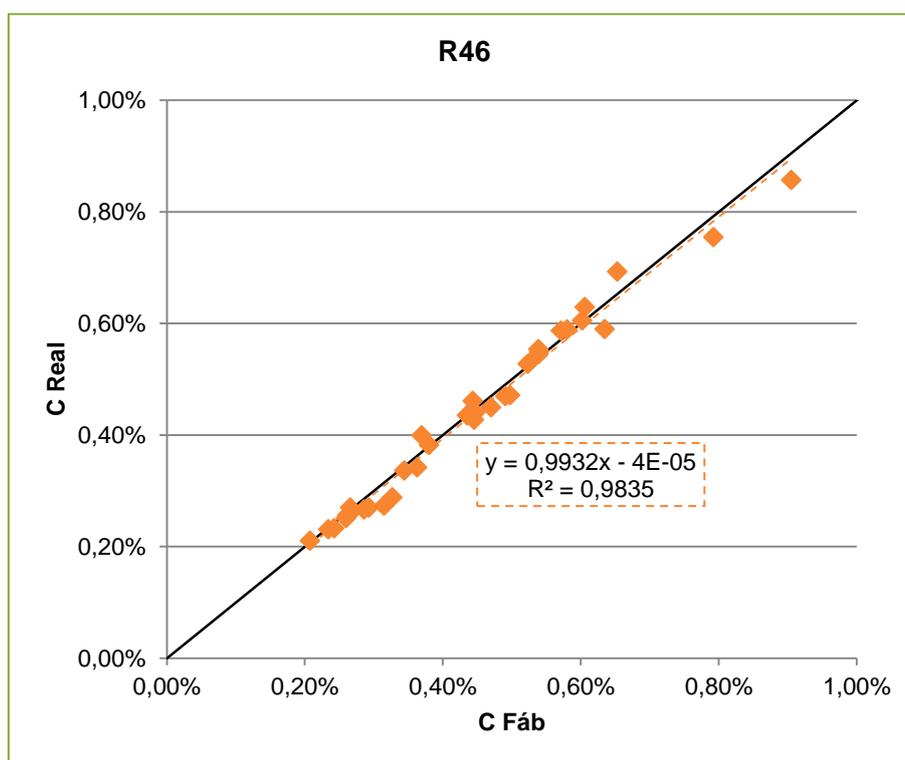


Figura 5.79 Ajuste linear para concentrações elevadas do corante R46 em amostras fabris

Após se ter efectuado o ajuste linear nos dados correspondentes ao corante R46 (Figuras 5.78 e 5.79), verifica-se o declive mais afastado de 1, logo a correcção que necessita de um maior ajuste, pertence aos dados que possuem uma concentração reduzida.

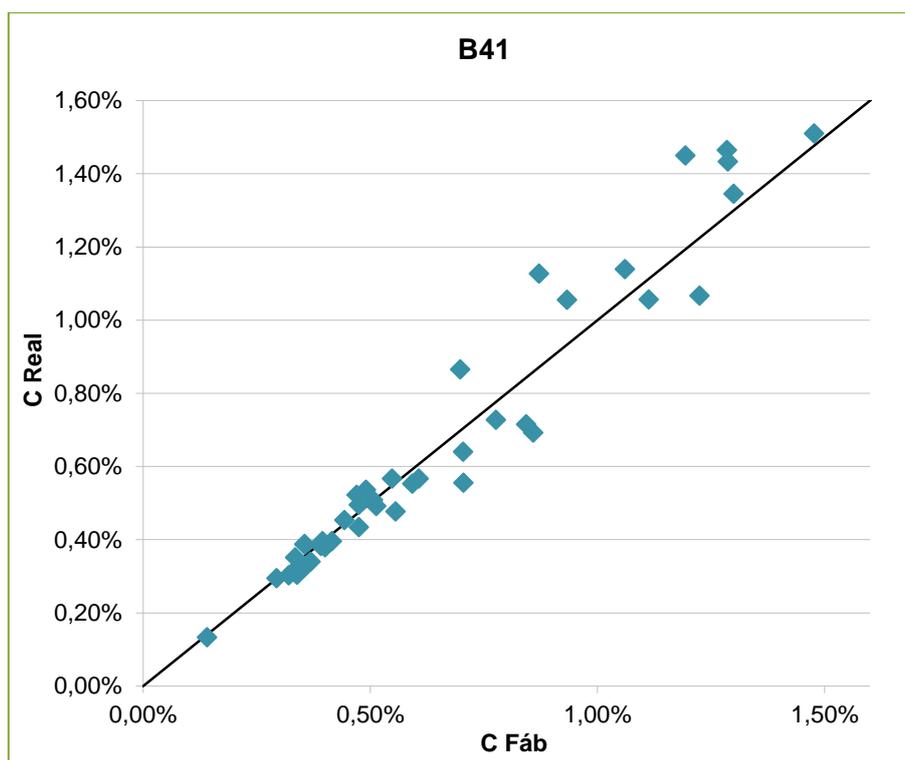
5.4.3. Corante B41

Figura 5.80 Representação gráfica da concentração de B41 de amostras fabris e a sua correcção

De modo a ser poder ajustar o melhor possível a correcção existente, foram efectuados ajustes lineares nos dados que possuíam uma concentração inferior ou superior a 0,45%.

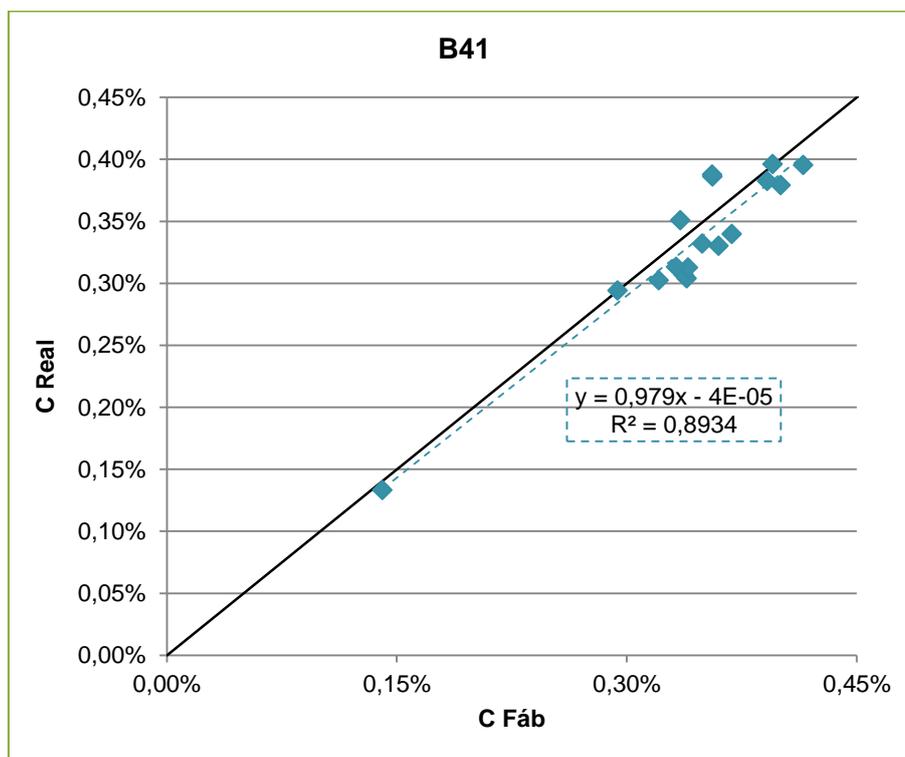


Figura 5.81 Ajuste linear para concentrações reduzidas de corante B41 em amostras fabris

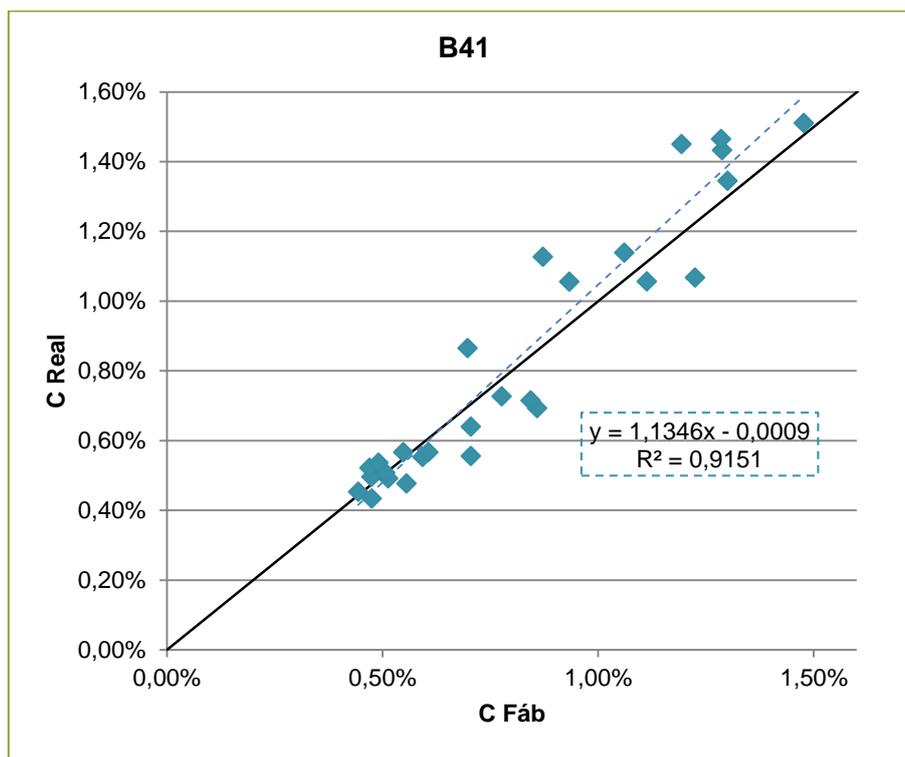


Figura 5.82 Ajuste linear para concentrações elevadas do corante B41 em amostras fabris

Após efectuado o ajuste linear ([Figuras 5.81](#) e [5.82](#)) verifica-se que é necessário efectuar um maior ajuste em receitas que possuam uma concentração elevada de corante B41 dado que o declive obtido por ajuste encontra-se mais afastado de 1.

5.4.4. Corante B159

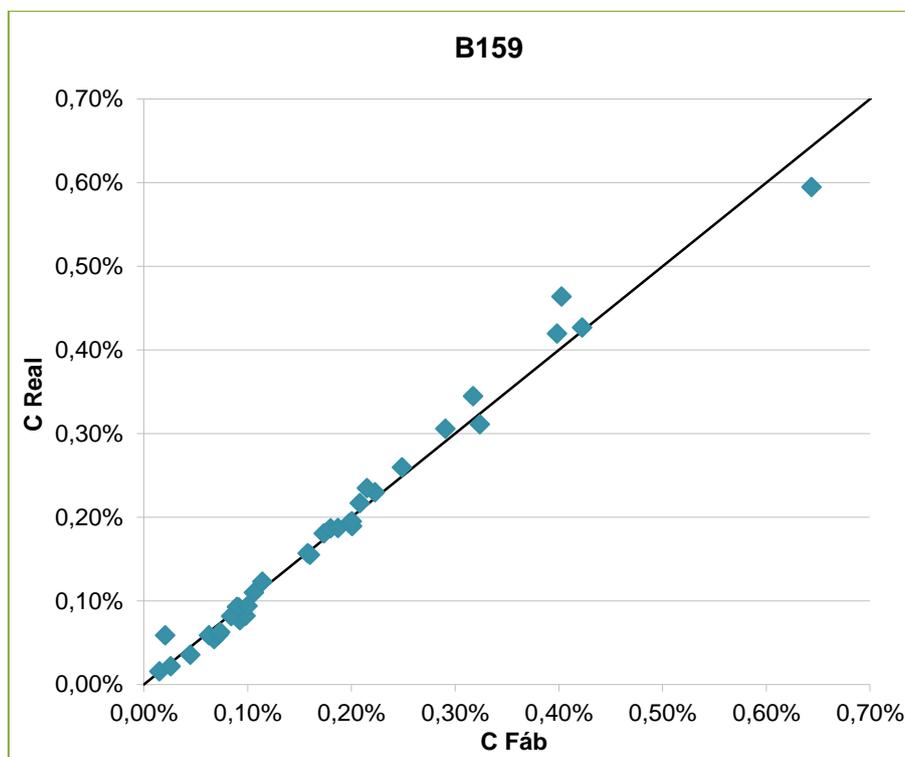


Figura 5.83 Representação gráfica da concentração de B159 de amostras fabris e a sua correcção

Observando-se a [Figura 5.83](#), verifica-se que os pontos possuem comportamentos distintos consoante a concentração do corante B159 na receita. Sendo assim, procede-se a um ajuste linear para os dados que possuem uma concentração inferior a 0,20% e outro para concentrações superiores.

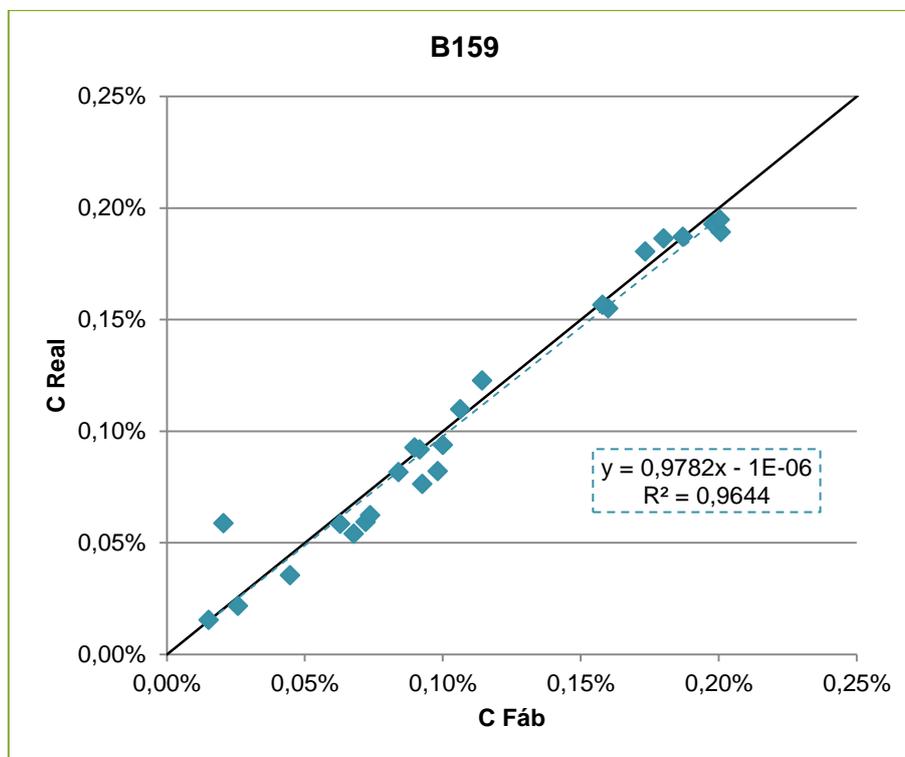


Figura 5.84 Ajuste linear para concentrações reduzidas de corante B159 em amostras fabris

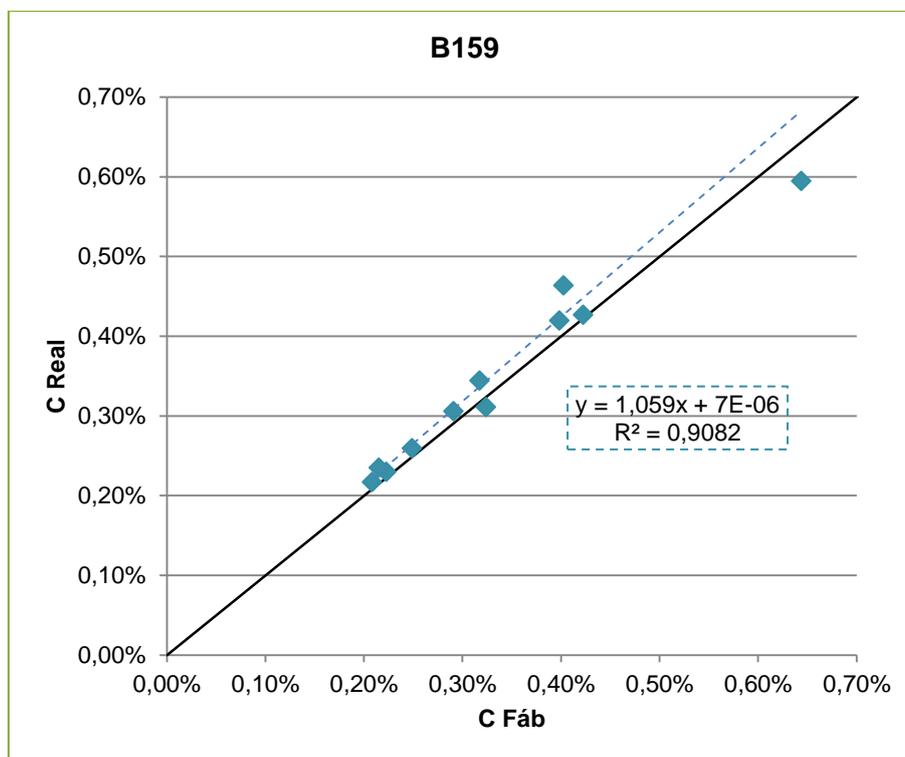


Figura 5.85 Ajuste linear para concentrações elevadas do corante B159 em amostras fabris

Após efectuado o ajuste (Figuras 5.84 e 5.85), verifica-se que as soluções que possuem uma maior concentração de corante B159 necessitam de um maior ajuste à correcção já existente dado que o declive obtido pelo ajuste linear encontra-se mais distante da unidade.

Desta forma, conclui-se que as correcções que deverão sofrer um maior ajuste dizem respeito, em geral, às concentrações mais elevadas de corante.

No entanto, há que tem em conta que estes factores correctivos são completamente empíricos. A complexidade de processos físico-químicos durante a hidrólise dos corantes torna muito difícil estabelecer leis exactas.

Isto significa que qualquer outra equação, desde que se ajuste aos pontos experimentais com um bom coeficiente de correlação e que não origine comportamentos “estranhos” e sem significado físico, é igualmente válida.

Os valores tabelados devem ser revistos à medida que o historial de cores produzidas for aumentando e o conhecimento do processo for sendo consolidado, tratando-se assim de um procedimento dinâmico.

É de notar também que os corantes que necessitam que seja efectuada uma correcção devido ao processo de recozimento apresentam na sua estrutura um grupo azo pelo que, aparentemente, este é um grupo responsável pela sua degradabilidade durante este processo.

5.5. Determinação do valor de saturação

O valor de saturação (S_F) é essencial para a determinação da concentração máxima de corante que pode ser admitido na fibra influenciando, desta forma, as receitas utilizadas para a reprodução de cores. Sendo assim, desenvolveu-se um novo método para a determinação desse valor, tendo este sido descrito em 4.3.

Após o tingimento, são recolhidos os banhos e procede-se à sua diluição e posterior leitura de absorvância. Os factores de diluição considerados foram 1 (quando não é feita qualquer diluição), 10 e 100.

Representando graficamente a absorvância, tendo já em conta o factor de diluição (multiplicando este pela absorvância medida) e a concentração de corante aplicada em cada banho, obtém-se:

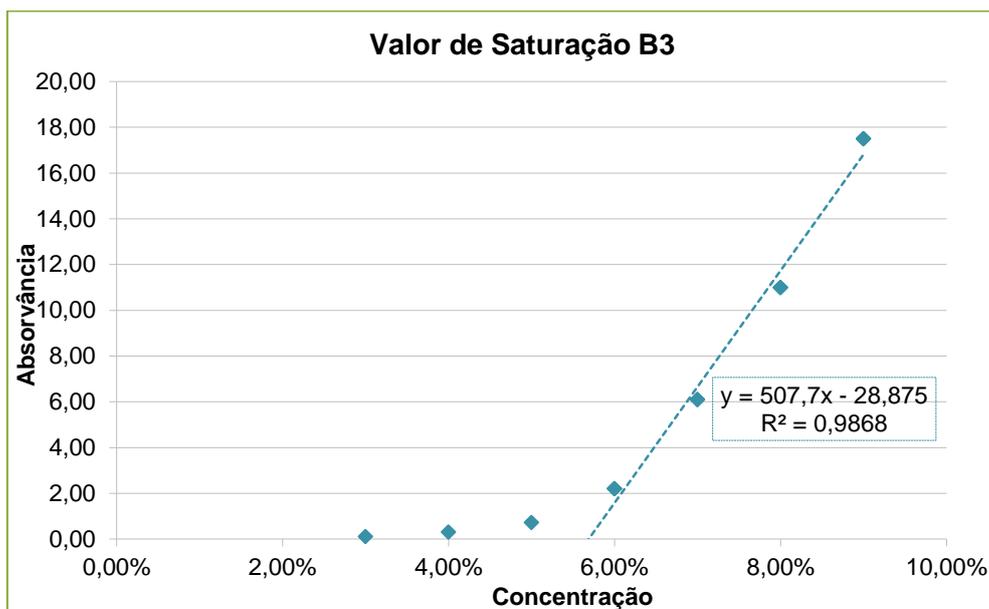


Figura 5.86 Determinação do valor de saturação utilizando o corante B3

Através do ajuste de uma recta na região linear do gráfico (Figura 5.86) é possível determinar qual a concentração para a qual a absorvância é 0 (ou seja, pela equação da recta, determina-se o valor de x para o qual $y=0$, tendo-se obtido o valor de 5,69%) indicando assim que, no banho de tingimento, não sobrou qualquer quantidade de corante (tendo este sido todo admitido na fibra).

Ao valor de concentração obtido multiplicando o factor de saturação intrínseco do corante (para o corante B3 é de 0,27) obtem-se o S_F .

Para o corante B3, o S_F é de 1,54%.

O mesmo estudo foi realizado para o corante R18.

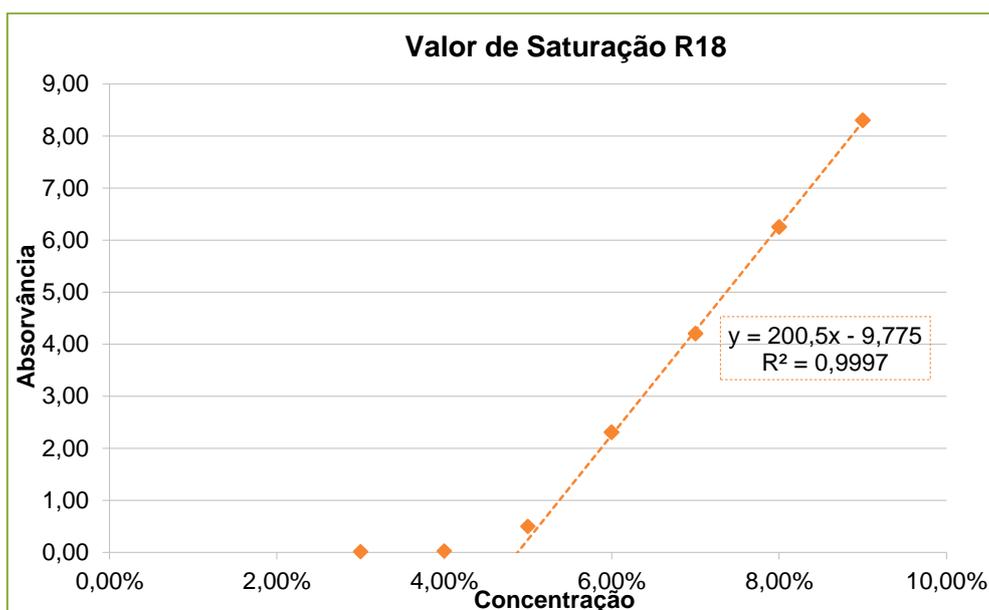


Figura 5.87 Determinação do valor de saturação utilizando o corante R18

Através da equação da recta obtida por ajuste linear (Figura 5.87) calcula-se o valor da concentração para o qual a concentração é 0 (4,88%). Ao valor de concentração obtida multiplica-se o factor de saturação intrínseco ao corante R18 (0,38) obtendo-se o valor de 1,85% para o valor de saturação.

Este valor de S_F do corante R18 poderia induzir ao erro de se concluir que a fibra admitiria uma maior quantidade deste corante. Porém, o corante R18 é um corante muito sensível à hidrólise pelo que se degrada ao longo do tingimento. Sendo assim, o valor obtido de S_F diz respeito não só à quantidade de corante admitida na fibra mas também à quantidade de corante que se degradou, daí o seu valor ser mais elevado do que o obtido para o corante B3 (que é um corante muito resistente à hidrólise).

Logo, conclui-se que os corantes mais indicados para a realização do novo método de determinação do S_F da fibra são os corantes resistentes à hidrólise (como o B3) de modo a que seja eliminada, do valor final obtido, a fracção correspondente à degradação do corante.

Uma das aplicações deste método é o controlo de qualidade da fibra. Uma fibra dentro de especificação, normalmente, possui um teor em ácido acético de cerca de 0,025% (este valor poderá encontrar-se entre 0,015% e 0,035%). Contudo, caso esta quantidade seja superior a 0,1% a afinidade tintorial da fibra poderá ser afectada dado que começa a existir a hidrólise dos grupos ácidos (*dye-sites*) presentes nesta. Sendo assim, a capacidade de admissão de corante pela fibra torna-se menor levando a que a cor final não seja a mesma à simulada em laboratório.

Foram analisadas, recorrendo ao novo método utilizando o corante B3, duas amostras de fibra que possuíam um teor em ácido acético de 0,245% (Amostra 1) e de 0,242% (Amostra 2). Estas amostras foram comparadas com um padrão interno que possuía um teor de ácido acético de 0,007%.

5.5.1. Amostra Padrão

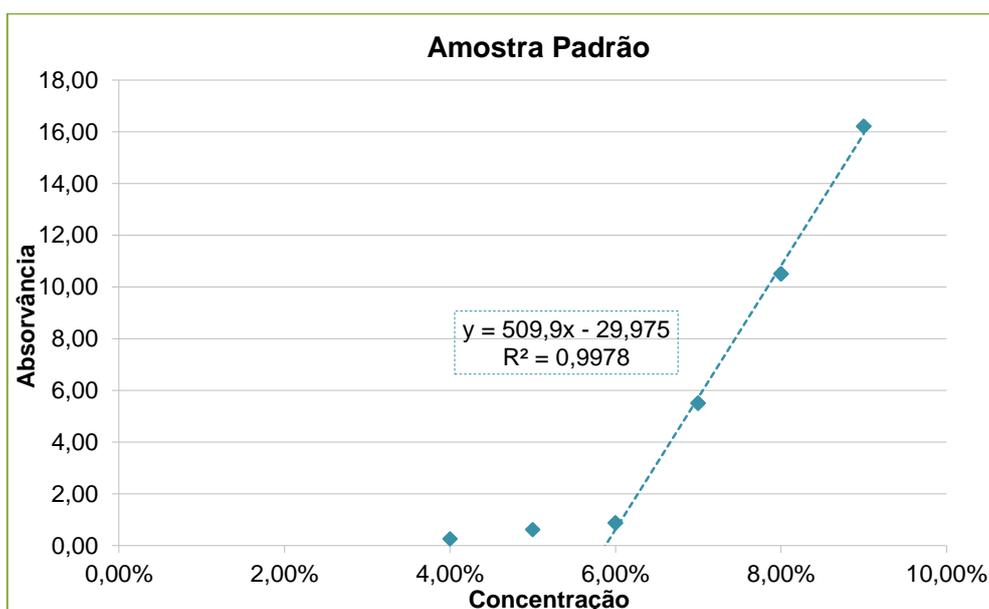


Figura 5.88 Determinação do valor de saturação intrínseco à amostra padrão

Através do ajuste linear (Figura 5.88), calcula-se o valor da concentração para o qual a absorvância é 0 sendo este de 5,88%. O valor de saturação calculado é de 1,59%.

5.5.2. Amostra 1

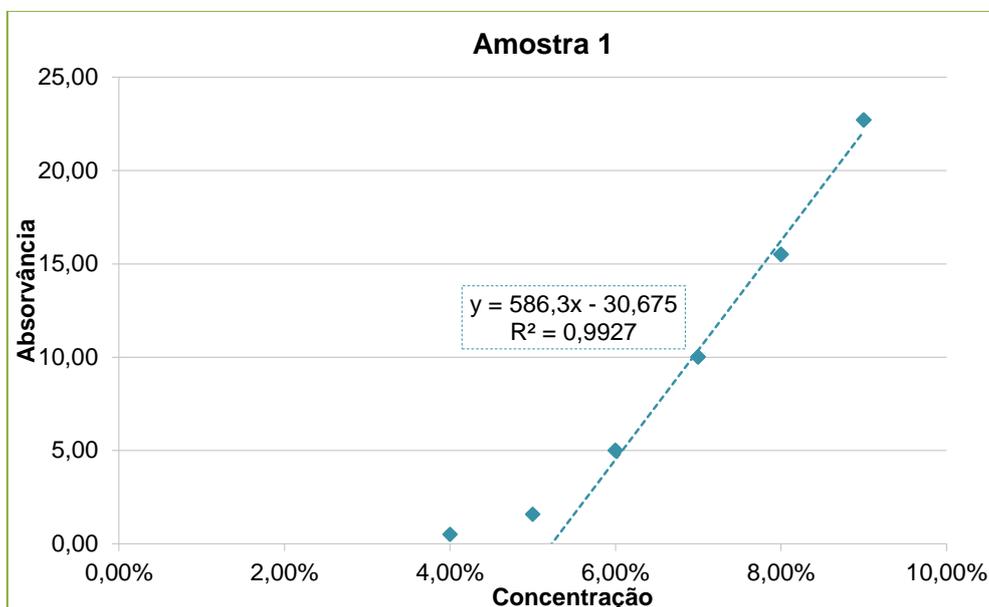


Figura 5.89 Determinação do valor de saturação intrínseco à amostra 1

Após ter sido efectuado o ajuste linear (Figura 5.89), é possível calcular a concentração para a qual o valor de absorvância é 0: 5,23%. O valor de saturação calculado é de 1,41%.

5.5.3. Amostra 2

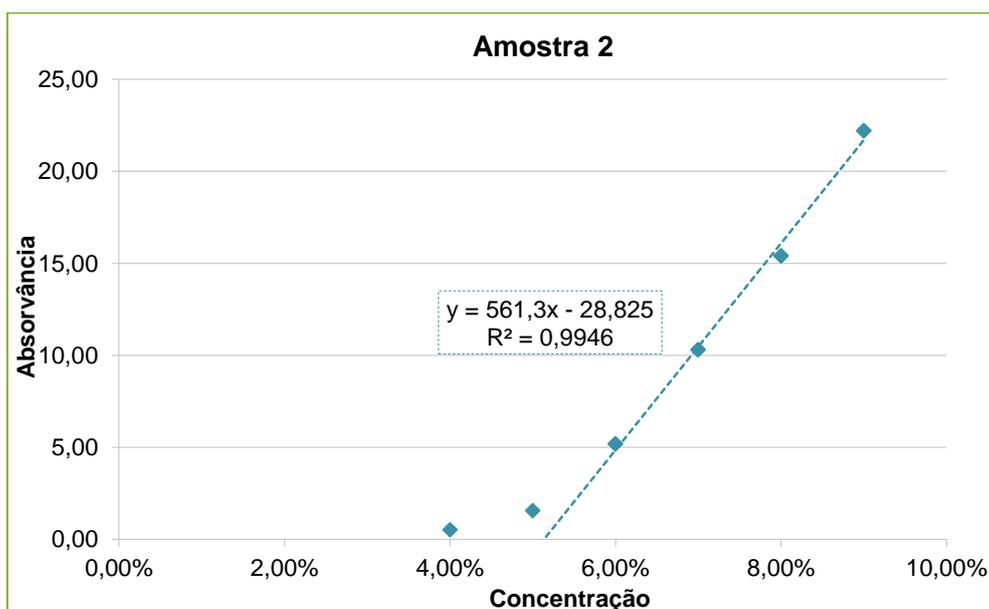


Figura 5.90 Determinação do valor de saturação intrínseco à amostra 2

Através do ajuste linear (Figura 5.90) é possível determinar a concentração para a qual a absorvância é 0 (5,14%) tendo-se calculado um valor de saturação de 1,39%.

Observando os valores apresentados acima verifica-se que a amostra padrão possui um valor de saturação próximo ao determinado anteriormente para o corante B3. No entanto, os valores de S_F para as amostras 1 e 2 desceram drasticamente.

Foi ainda efectuado um tingimento (com uma receita que possuísse uma elevada saturação) em cada uma das amostras tendo-se verificado, após a leitura, os seguintes valores de ΔE (amostra 1 e 2 em comparação com o padrão):

Tabela 5.17 Valores obtidos pelo tingimento de 3 amostras com IS diferentes

Fibra	ΔE	ΔL	Δa	Δb
Amostra 1	3,07	0,63	1,36	-2,90
Amostra 2	3,18	0,57	1,47	-2,99

Mais uma vez verifica-se que tanto as amostras 1 e 2 se apresentam degradadas em relação ao padrão dado que a sua capacidade tintorial é muito mais reduzida, ou seja a fibra das amostras 1 e 2 não admitiu tanto corante como a fibra padrão (verifica-se que as amostras apresentam-se mais claras). Conclui-se desta forma, de facto, os *dye-sites* da fibra das amostras 1 e 2 foram hidrolisados levando a uma diminuição da sua afinidade tintorial.

Sendo assim, este novo método é convenientemente aplicado no controlo de qualidade de fibras. A limitação do método é o corante utilizado para a sua realização dado que apenas é aconselhado o uso do corante B3 (por ser um dos corantes que menos se degradam por hidrólise).

6. Conclusão

Este trabalho desenvolveu-se na empresa FISIFE no âmbito da melhoria da qualidade de fibra tinta pelo processo de *Gel-Dyeing* (um dos processos mais importantes na empresa, representando um dos produtos mais vendidos) centrando-se em diversos objectivos que englobam não só o controlo de qualidade mas também o estabelecimento e a melhoria de parâmetros que influenciam a transição das receitas a nível laboratorial para fabril assim como o desenvolvimento de um novo método para a determinação da quantidade de corante admitido pela fibra.

Num primeiro objectivo efectuou-se um controlo de qualidade aos corantes fornecidos à empresa tendo-se verificado que a amostra de cada um destes é insuficiente para que se possa realizar uma caracterização adequada da sua população. Sendo assim, não é possível concluir qual o melhor fornecedor para um dado corante, somente qual a probabilidade de um corante fornecido se encontrar ou não dentro dos parâmetros de especificação. O corante que possui uma probabilidade mais reduzida de se encontrar fora de especificação é o branqueador óptico (fornecido pela Clariant ou Huntsman).

Para o estudo da estabilidade das soluções utilizadas no SRC avaliaram-se 4 factores: tempo de armazenamento, concentração, tipo de frasco e também o efeito quando sujeitos a arejamento.

Verificou-se que, em geral, as soluções presentes nos frascos fumados possuem uma estabilidade superior às soluções presentes nos frascos de vidro claro, embora esta diferença não seja significativa pelo que se conclui que a luz não afecta consideravelmente as soluções de corantes analisados. Quanto ao tempo de armazenamento, este varia entre 7 dias para o corante violeta até 28 dias para corantes como o Y28.

A actividade de uma solução não é um parâmetro directo para a determinação da degradabilidade do corante. De facto, verifica-se que corantes cuja solução se apresente abaixo do limite de especificação não se encontram degradados uma vez que nos testes efectuados de tingimento se apresentam dentro dos parâmetros de especificação (indicando desta forma que não existiu uma variação significativa da concentração de corante durante o período de armazenamento).

Na realização dos testes de tingimento é essencial a escolha adequada de corantes nas receitas que utilizem tricromias. Deve evitar-se ao máximo a utilização de corantes fluorescentes uma vez esta propriedade é mais susceptível a contaminações.

A aplicação de um arejamento nas soluções assim como a concentração utilizada são factores que não conduzem a uma alteração significativa na estabilidade dos corantes analisados. Contudo, há que se ter em conta que corantes fluorescentes são influenciados pelo arejamento.

No entanto, existe um corante em particular que traz inúmeros problemas para a reprodução de cores a nível laboratorial: o B147. Porém, a adição de uma concentração elevada de electrólito leva a uma melhoria significativa do seu rendimento colorimétrico. As condições operatórias ideais incluem a utilização de uma temperatura de tingimento de 98°C (temperatura à qual são efectuados actualmente os tingimentos), a utilização das quantidades tradicionais de retardador no banho de tingimento e a adição de electrólito numa concentração de 10 g/L.

Da mesma forma, inúmeros corantes utilizados em laboratório não possuem o mesmo desempenho quando utilizados na produção industrial levando à obtenção de cores diferentes para mesma receita. Sendo assim, para que tal não se verifique, procedeu-se à verificação das correcções existentes de modo a que estas receitas fossem o mais próximo possível. Para tal realizaram-se ajustes lineares nas concentrações mais reduzidas e mais elevadas dos corantes verificando-se, na sua maioria que para concentrações mais elevadas o ajuste necessário realizar nas correcções já existentes é maior.

É de notar também que os corantes que apresentam uma maior degradabilidade no tingimento, possuem na sua estrutura um grupo azo pelo que, aparentemente, este grupo é o responsável pela sua degradação ao longo deste processo.

Por fim, desenvolveu-se um novo método que pode ser utilizado no controlo de qualidade da fibra. Este consiste na determinação do valor de saturação da fibra através da determinação da quantidade de corante restante no banho após um tingimento de 4 horas. Verificou-se que um corante que, para a mesma fibra, não seja tão resistente à hidrólise, como o corante R18, irá possuir um valor de saturação mais elevado pois este valor, para além de ter em conta o valor de corante admitido pela fibra, tem também em conta a quantidade de corante que se degrada devido à hidrólise. Este método foi aplicado em 2 amostras de fibra que possuíam um teor elevado de ácido acético tendo-se observado que, para estas fibras, o valor de saturação diminuiu drasticamente. Dado que um elevado teor em ácido acético na fibra faz com que os seus *dye-sites* sejam hidrolisados, a quantidade de corante admitido nesta será menor e conseqüentemente, o seu valor de saturação também o será.

6.1. Perspectivas de trabalho futuro

De modo a complementar o trabalho efectuado e as informações já retidas, seria interessante dar continuidade a alguns dos estudos efectuados ou então dar início a outros, nomeadamente:

1) Controlo de qualidade dos corantes a nível de fornecimento

De modo a obter-se uma caracterização o mais adequada possível dos corantes fornecidos à empresa deverão ser recolhidos o maior número de amostras possível cada vez

que estes sejam fornecidos dado que quanto maior a população amostral, mais a média amostral se aproximará da média populacional.

Há ainda que ter em conta que estas amostras deverão ser recolhidas da forma mais aleatória possível.

Deverá também ser iniciado um estudo semelhante, mas tendo em conta os resultados do tingimento efectuado dado que o tingimento é um parâmetro directamente relacionado com a qualidade do corante. Há que ter em atenção, que para um corante, a tricromia utilizada deverá ser sempre a mesma.

2) Estudo da estabilidade das soluções utilizadas no SRC

No futuro, deverão ser desenvolvidos novos ensaios nas soluções de corantes que não apresentaram valores coerentes assim como devem ser reproduzidos novamente os ensaios em corantes nos quais se procedeu ao seu estudo uma única vez.

No caso da análise do efeito do arejamento, o estudo poderá também ser replicado para verificar a validade dos resultados obtidos assim como poderá desenvolver-se o estudo nos restantes corantes, de forma a verificar se estes seguem o mesmo comportamento.

Sempre que possível, as soluções de corantes devem ser submetidas a um conjunto de testes de tingimento após o período de armazenamento de forma a ser verificada a existência de uma variação significativa da concentração de corante.

3) Estudo do comportamento pouco reprodutível em laboratório do corante azul 147

Neste estudo poderão ser analisadas novas receitas de modo a serem verificados os resultados obtidos da mesma forma que se poderia proceder à optimização da quantidade de electrólito a aplicar no banho de tingimento.

4) Análise da degradação de certos corantes durante o processo de recozimento

Na análise da degradação de corantes, no processo de recozimento, poderão ser recolhidas mais amostras de modo a que seja consolidado o conhecimento do processo e também efectuar as correcções necessárias ao factor correctivo já existente de modo a que este seja o mais indicado.

5) Determinação do valor de saturação

Seria de interesse analisar-se os restantes corantes de modo a se confirmar se o corante B3 é o mais indicado para a realização do novo método.

7. Bibliografia

- Christie, R. M. *Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry Paperbacks, 2001.
- *Colorimetria e Tingimento*. Arquivo N°128, FISIFE, s.d.
- *Comission Internationale de L'Eclairage*. s.d. Maio de 2012.
- Dias, Rui. *Gel-Dyeing - Formação laboratorial para controlo de qualidade de cor*. Lavradio, FISIFE, 2004.
- Hoffmann, Gernot. *CIE Color Space*. 2005.
- Vários Autores. *Manual de Acolhimento da FISIFE*. Lavradio: FISIFE, 2012.
- Vários Autores. *Manual Geral e Descritivo - Área de Spinning*. Lavradio: FISIFE, 2009.

8. Anexos

8.1. Anexo A – Absorvância padrão dos diferentes corantes utilizados na fábrica

Tabela 8.1 Absorvância padrão dos diferentes corantes utilizados na fábrica

Corante	Absorvância	Comprimento de onda [nm]
Y21	0,336	417
Y28	0,406	439
R14	0,588	514
R15	0,490	531
R18	0,235	487
R46	0,487	531
B3	0,703	654
B41	0,465	610
B145	0,185	575
B147	0,201	575
B159	0,486	602
V16	0,778	548
FB363	0,563	360