CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI

VITOR ZAMBON BRIZIDO

TINGIMENTOS DE MALHAS DE ALGODÃO CATIONIZADAS COM 3-CLORO-2-HIDROXIPROPILTRIMETILAMÔNIO (CHTAC)

São Bernardo do Campo

2018

VITOR ZAMBON BRIZIDO

TINGIMENTOS DE MALHAS DE ALGODÃO CATIONIZADAS COM 3-CLORO-2-HIDROXIPROPILTRIMETILAMÔNIO (CHTAC)

Dissertação apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres.

São Bernardo do Campo

2018

Zambon Brizido, Vitor.
Tingimentos de malhas de algodão cationizadas com 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (CHTAC). / Vitor Zambon Brizido. São Bernardo do Campo, 2018.
91 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres.

1. Cationização do Algodão. 2. Tingimento . 3. Corantes Reativos. I. Belchior Torres, Ricardo , orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Vitor Zambon Brizido **Matrícula:** 416114-7

Título do Trabalho: Tingimentos de malhas de algodão cationizadas com 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (CHTAC).

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Data da realização da defesa: 28/05/2018

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 28 / 05 / 2018.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres Ass.: _____

Prof.ª Dr.ª Regina Aparecida Sanches Ass.: _____

Prof.ª Dr.ª Andreia de Araújo Morandim Giannetti Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico esse trabalho a minha avó Marli, agora distante, sem ela nunca conseguiria ter chegado tão longe.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais pelo privilégio de ter podido cursar uma universidade, e pelo incentivo a todas as vezes que precisei. Agradeço a minhas irmãs e aos meus irmãos, que são meu estímulo a continuar melhorando e ser um dia um exemplo para eles.

À FEI por ter sempre propiciado grandes mestres para mim durante todos os cursos.

Ao Professor Doutor Ricardo Belchior Torres que coordenou o trabalho ajudando com matérias, livros e ideias, e que sempre acreditou em mim e no projeto.

Ao Professor Paulo Alfieri que, ao longo da minha carreira profissional e acadêmica, me auxilia com o carinho de pai, sempre me incentivou, me cobrou, mostrou caminhos para continuar com a carreira acadêmica e nunca me faltou quando precisei.

À equipe do laboratório da OV Chemicals, (Mariana, Andressa, Thaiane, Dylan e Larissa), que a cada instante me dão o suporte necessário no dia a dia, me ajudaram nos em todos os testes e aguentaram todo meu mau humor com a pressão do cotidiano.

Ao Pedro, meu chefe e grande amigo, por ter também sempre acreditado em mim, e me incentivando a continuar a estudar e me tornar um profissional melhor.

À Têxtil Bezerra de Menezes que cedeu os fios para que o trabalho fosse realizado.

Ao sr. Arthur, do laboratório de malharia da FEI, por ter tido a paciência e tempo de me ajudar a fazer as malhas de algodão.

À OV Chemicals por ceder todos os corantes e auxiliares utilizados.

Aos amigos, que sempre estiveram comigo na faculdade e fora dela e sempre me ajudando quando deles precisei.

E a todos, que durante o trabalho, me ajudaram direta ou indiretamente. Todos muito obrigado!

“A única maneira de chegar ao impossível, é acreditar que ele é possível”

Lewis Carrol (1832-1898)

RESUMO

O uso do algodão cationizado é uma das vias mais sustentáveis no processo de tingimento com corantes aniônicos, como os corantes reativos. Possibilitando o tingir a fibra sem eletrólito e ter um esgotamento dos corantes melhor. Além disso, se economiza água, energia e produtos químicos com melhores resultados nos custos e nos efluentes líquidos. Diversos sistema de cationização surgiram nas últimas décadas, um dos produtos estudados é o cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (CHTAC). Alguns artigos foram publicados sobre este produto, sobre sua efetividade, problemas e paradigmas do processo. Esse trabalho tem como objetivo adaptar os estudos laboratoriais dos artigos à realidade das tinturarias e lavanderias do Brasil, em sua maioria, elas trabalham por esgotamento desenvolvendo umas enormes variedades de cores, desde as muito claras ao preto. Os corantes selecionados também são representativos na indústria têxtil brasileira. No presente estudo, foram feitos três tipos de aplicação de CHTAC em malha de algodão de variedade plantada no Brasil, ajustando cada aplicação para uma intensidade de cor, separando-se, desde modo, as cores claras, médias e escuras. Os corantes selecionados foram aplicados em diferentes concentrações e analisados quanto à qualidade dos tingimentos e à economia resultante. Foi observado um ganho expressivo no uso de insumos nos tingimentos das malhas de algodão cationizado. A qualidade dos tingimentos expressa pelas características de uniformidade (igualização) da cor e de solidez se mostrou igual ou melhor, quando comparada aos tingimentos tradicionais com reativos.

Palavras-chave: Cationização do algodão. Corantes reativos. Tingimento.

ABSTRACT

The use of cationized cotton is one of the most sustainable procedures for dyeing with anionic dyes, such as reactive dyes. This leaves the possibility of dyeing the fiber without the electrolyte and having a better dye depletion. In addition, water, energy and chemicals are saved as a positive consequence of costs and effluents. Several cationization systems have emerged in recent decades, and one of the products studied is 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride (CHTAC). Some articles have been published about this product, about its effectiveness, problems and paradigms of the process. In the present work, we intend to adapt the laboratory studies of the articles to the reality of the dry cleaners and laundries of Brazil, where in the majority work by exhaustion developing a huge variety of colors, very clear to black. The selected dyes are also the most representative in the textile industry in Brazil. Three types of CHTAC application were made in cotton mesh of planted species in Brazil, adjusting each application to a color intensity, thus separating the light, medium and dark colors. The selected dyes were applied in different concentrations and analyzed for the quality of the dyeings and the resulting economy. It was verified a significant economic gain in the dyeings of cationized cotton meshes. The quality of the dyeings expressed by the characteristics of uniformity (equalization) of color and fastness was shown to be equal to or better compared to traditional dyeing with reactives.

Keywords: Cationization of cotton. Reactive dyes. Dyeing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 — Principais regiões produtoras de algodão no Brasil. 20
Figura 2 — Estrutura química da fibra de algodão. 21
Figura 3 — Ligações intermoleculares – Ligações de hidrogênio. 22
Figura 4 — Disposição espacial dos anéis glucosídicos. 22
Figura 5 — Estrutura molecular fibrilar da celulose nas fibras naturais. 23
Figura 6 — Microestrutura da fibra de algodão. 24
Figura 7 — Representação da malha de trama – meia malha. 27
Figura 8 — Aparência de um tecido de meia malha. 28
Figura 9 — Reações de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio alcalino. 29
Figura 10 — Exemplos de reações do oxigênio livre com a celulose. 30
Figura 11 — Reação entre corante e celulose. 31
Figura 12 — Reação de substituição, com corante do tipo azo. 33
Figura 13 — Reação de substituição de corantes com cromóforo antraquinônico. 33
Figura 14 — Corante ftalocinina de cobre. 33
Figura 15 — Primeira fase do tingimento e efeito do sal no mecanismo tintorial. 34
Figura 16 — Reação de adição entre o grupo vinil sulfona e a celulose. 35
Figura 17 — Reação por substituição. 36
Figura 18 — Perfil Tempo x Temperatura do ensaboamento do algodão tingido corantes reativos. 37
Figura 19 — Espaço de cores do sistema CIE. 38
Figura 20 — Constituição química do poli (vinil amina clorada). 40
Figura 21 — Molécula da poliaminocloridrina de amônio quaternário. 41
Figura 22 — Reação com a celulose. 42
Figura 23 — Reação corante fibra cationizada 43
Figura 24 — OVECROM AMARELO 3RS - Y.145 (bifuncional). 46
Figura 25 — OVECROM VERMELHO 3BS R.195(bifuncional). 46
Figura 26 — OVECROM AZUL C3G B.222 (bifuncional). 46
Figura 27 — OVECROM TURQUESA G 200 B.21. 47
Figura 28 — Estrutura molecular CHTAC 47
Figura 29 — Smart Liquor e Color Star 49
Figura 30 — Perfil tempo-temperatura na fase de tingimento do processo tradicional. 53

Figura 31 — Perfil tempo-temperatura na fase de esboamento do processo tradicional. 53
Figura 32 — Perfil tempo-temperatura na fase de tingimento do processo tradicional. 54
Figura 33 — Banhos de ensaboamento dos tingimentos com OVECROM AMARELO 3RS. 70
Figura 34 — Banhos de ensaboamento dos tingimentos com OVECROM VERMELHO 3BS. 72
Figura 35 — Banhos de ensaboamento dos tingimentos com tricromia. 74
Figura 36 — Banhos de ensaboamento dos tingimentos com OVECROM TURQUESA G. 76
Figura 37 — Banhos de ensaboamento dos tingimentos com OVECROM SUPER PRETO R. 78
Figura 38 — Tingimento tradicional: 1,000% OVECROM TURQUESA G 200 acompanhado na Smart Liquor. 79
Figura 39 — Tingimento cationizado: 1,000% OVECROM TURQUESA G 200 acompanhado na Smart Liquor. 80
Figura 40 — Esgotamento do corante por enchimento da máquina no ensaboamento. 81
Figura 41 — Tingimento tradicional acompanhado na Smart Liquor. 82
Figura 42 — Tingimento cationizado acompanhado na Smart Liquor. 82
Figura 43 — Uso de metros cubicos de água no ensaboamento do OVECROM TURQUESA G. 84
Figura 44 — Compartivo de uso de corantes OVECROM TURQUESA G nos processos. 84
Figura 45 — Tempo de tingimento nos tingimentos com OVECROM TURQUESA G. 85
Figura 46 — Uso de metros cubicos de água no ensaboamento da tricromia. 86
Figura 47 — Compartivo de uso de corantes nos processos. 87
Figura 48 — Tempo de tingimento nos tingimentos com tricromia. 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Maiores produtores de algodão no mundo..... 19
Tabela 2 — Produção de algodão em caroço por região nas duas últimas safras. 20
Tabela 3 — Composição química da fibra de algodão..... 24
Tabela 4 — Sistemas reativos importantes no tingimento da celulose. 32
Tabela 5 — Quantidades indicativas de sal e álcali nos tingimentos com corantes reativos..... 51
Tabela 6 — Receitas dos tingimentos. 55
Tabela 7 — Análise colorística dos tingimentos com OVECROM AMARELO 3RS. 58
Tabela 8 — Análise colorística dos tingimentos com OVECROM VERMELHO 3BS. 59
Tabela 9 — Análise colorística dos tingimentos com tricromia. 60
Tabela 10 — Análise colorística dos tingimentos com OVECROM TURQUESA G..... 61
Tabela 11 — Análise colorística dos tingimentos com OVECROM SUPER PRETO R. 62
Tabela 12 — Solidez a lavagem dos tingimentos das cores claras. 63
Tabela 13 — Análise de solidez a fricção nos tingimentos das cores claras..... 63
Tabela 14 — Análise de solidez a luz nos tingimentos das cores claras..... 64
Tabela 15 — Notas de solidez a lavagem nos tingimentos das cores médias..... 65
Tabela 16 — Notas de solidez a fricção nos tingimentos das cores médias. 65
Tabela 17 — Notas de solidez da cor a luz nos tigimentos das cores médias..... 66
Tabela 18 — Notas de solidez da cor a lavagem nos tigimentos das cores escuras..... 67
Tabela 19 — Notas de solidez da cor a fricção nos tigimentos das cores escuras. 67
Tabela 20 — Notas de solidez da cor a luz nos tigimentos das cores escuras. 68
Tabela 21 — Solidez da cor a lavagem do preto..... 68
Tabela 22 — Notas de solidez da cor a fricção do preto..... 69
Tabela 23 — Notas da solidez da cor a luz do preto..... 69

LISTA DE SIGLAS

AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
CHTAC	3-cloro-2-hidroxiproprilmetilamonio
CI	Colour Index
CIE	*Commision Internacional d' Eclairage*
CO	Algodão
D65/100	Iluminante Luz de dia com observador 100
DP	Grau de Polimerização
EPTAC	cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio
ISO	International Organization for Standardization
Ne	Número inglês – unidade de medida de título de fio
RB	Relação de Banho
Tex	Unidade de medida de fio – sistema internacional
Tg	Temperatura vítrea de transição
UV	Ultravioleta
WI CIE	Grau de alvura em unidade CIE

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19

2.1 FIBRA DE ALGODÃO 19

2.1.1 Celulose 20

2.1.2 Composição química 24

2.2 FIOS FIADOS DE ALGODÃO 25

2.2.1 Sistema de título dos fios 26

2.3 OS TECIDOS DE MALHA 26

2.4 PREPARAÇÃO DO ALGODÃO 28

2.4.1 Purga 28

2.4.2 Pré-alvejamento e alvejamento 29

2.5 TINGIMENTO COM CORANTES REATIVOS 31

2.5.1 Corantes reativos 31

2.5.1.1 Caracteristicas dos corantes 32

2.5.1.2 Estruturas dos corantes reativos 32

2.5.2 Mecanismo de tingimento 34

2.5.2.1 Primeira Fase – Migração 34

2.5.2.2 Segunda Fase – Fixação por reação 35

2.5.2.2.1 Reação por adição 35

2.5.2.2.2 Reação por substituição 36

2.5.2.3 Terceira fase – Remoção do corante hidrolisado 36

2.6 AVALIAÇÃO DOS TINGIMENTOS 37

2.7 CATIONIZAÇÃO DO ALGODÃO 39

2.7.1 Processo de cationização 39

2.7.1.1 Tratamento com compostos de amônio quaternário 40

2.7.1.2 Cationização com poli (vinil amina clorado) 40

2.7.1.3 Cationização com Solfix E 41

2.7.1.4 Cationização com CHTAC (DOW, ECOFAST CR-2000) 42

2.7.1.4.1 Aplicação do CHTAC nas fibras celulósicas 43

3 MATERIAIS E MÉTODOS 45

3.1 MATERIAIS 45

3.1.1 Fibra **45**
3.1.2 Fio **45**
3.1.3 Malha **45**
3.1.4 Corantes **46**
3.1.5 Reagente catiônico **47**
3.1.6 Auxiliares Químicos **47**
3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS 48
3.2.1 Maquina de malharia circular **48**
3.2.2 Balança **48**
3.2.3 Vidraria **48**
3.2.4 Pipeta **48**
3.2.5 Máquinas de tingimento e preparação **48**
3.2.6 Espectrofotômetro **49**
3.2.7 Equipamentos de solidez **49**
3.2.8 Smart Liquor e Color Star - Mathis **49**
3.3 PROCEDIMENTO 50
3.3.1 Preparação das Malhas **50**
3.3.2 Cationização **50**
3.3.3 Procedimento de tingimento **51**
3.3.3.1 Tingimentos com processo tradicional ***51***
3.3.3.2 Tingimentos com processo algodão cationizado ***54***
3.3.3.3 Receitas ***55***
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES **57**
4.1 ANÁLISE DA QUALIDADE DOS TINGIMENTOS 57
4.1.1 Igualização **57**
4.1.2 Análise da colorística dos tingimentos **57**
4.1.3 Análise da solidez dos tingimentos **62**
4.1.3.1 Testes da solidez nas cores claras ***62***
4.1.3.2 Testes de solidez nas cores medias ***64***
4.1.3.3 Testes de solidez nas cores escuras ***66***
4.1.3.4 Solidez no tingimento com Preto ***68***
4.1.4 Estudo dos banhos residuais dos tingimentos **69**
4.1.4.1 Tingimento com OVECROM AMARELO 3RS: ***69***
4.1.4.2 Tingimento com OVECROM VERMELHO 3BS ***71***

4.1.4.3 Tingimento com tricromia *73*
4.1.4.4 Tingimento com OVECROM TURQUESA G 200 ..... *75*
4.1.4.5 Tingimento com OVECROM SUPER PRETO R *77*
4.1.5 Análise da cinética dos tingimentos **79**
4.1.5.1 Análise da cinética de tingimento das malhas cationozadas com corante turquesa(1,000%) *79*
4.1.5.2 Analise da cinética nos tingimentos com uma tricromia(1,200%) *81*
4.1.6 Análise comparativa de gastos de insumos nos tingimentos **83**
4.1.6.1 Análise dos tingimentos com turquesa *83*
4.1.6.2 Análise nos tingimentos com tricromia *85*
5 CONCLUSÕES **89**
REFERÊNCIAS **91**

1 INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva de qualquer artigo têxtil passa por inúmeros processos. O beneficiamento do material é um deles. Ele se destaca pela influência que exerce sobre o valor do material empregado uma vez que nele é inserido um ingrediente que faz diferir um artigo no universo dos produtos das mais diversas variedades. Esse ingrediente chama-se cor.

Neste contexto o uso de corantes nos tecidos vem de longa data, ele pode ser verificado na história da humanidade desde o ano 2600 a.C. As fibras de algodão, linho, lã e seda já utilizadas no Egito e a tonalidade das vestimentas eram um fator de diferenciação na sociedade de então. Com o decorrer dos anos, os europeus foram aperfeiçoando os conhecimentos sobre tingimentos e pigmentos, e passaram a oferecer maior diversidade de cores (PEZZOLO, 2007)

Como corantes, numa "segunda fase" de tingimentos, no dizer de Blayne (2004), o homem tentou aplicar extratos de plantas e animais , como a púrpura, o índigo, a cochonilha, conseguindo mesmo em 1500 a.C. níveis de solidez bem aceitáveis, só sendo inferior aos corantes sintéticos.

Quanto a isso, pode-se fixar o ano de 1856 como o início dos tingimentos com corantes sintéticos, quando o britânico Willian Perkin (1838-1907) preparou dicromato de potássio e anilina impura, resultando no corante "malvina'', um violeta claro. Nos cem anos seguintes, foram sintetizados inúmeros outros corantes, tendo os processos de tingimento se tornado cada vez mais simplificados, sendo que os corantes mais versáteis voltados para os diferentes processos e normas de solidez.

Os corantes evoluíram, assim como as fibras e a criação de fibras sintéticas -como poliéster e poliamida- que surgiram para atender as diferentes demandas do mercado. Contudo, a fibra de maior consumo na indústria têxtil ainda é o algodão, e a classe de corantes mais utilizada nesta fibra é a de corantes reativos. A esse respeito Janshekar, Suresh e Iroguichi (2011) estimaram que, aproximadamente 23% de todos os corantes utilizados no mundo eram corantes reativos.

O nome corante reativo vem da ligação covalente entre a celulose formada nos processos de tingimento; por essa ligação química obtêm-se bons índices de solidez principalmente, resistência à lavagem. Os corantes reativos possuem três grupos de grande importância, sendo eles, o grupo cromóforo, o grupo solubilizante e o grupo reativo. Os grupos reativos possuem caráter aniônico tal qual a celulose em meio aquoso. A solução tradicional para resolver esse problema de cargas é a adição de grande quantidade de sal no banho de tingimento, diminuindo, assim, a repulsão eletrostática.

Os estudos de Suresh e Funada (2012) registram que a indústria têxtil chinesa, um dos maiores consumidores de sulfato de sódio do mundo, com consumo de 1,77 bilhões de quilogramas em média por ano, utiliza a maior parte desse composto em tingimentos .

Essa grande quantidade de sal e corantes hidrolisados precisam ser eliminados. Daí que após o tingimento, são empregadas sucessivas lavagens, muitas delas com água aquecida. Esse processo tem o custo de aproximadamente 50% do tingimento (variando muito pela cor). Sem levar em conta, ainda, o impacto ambiental que o processo pode resultar. Dessa forma, muitos esforços têm sido feitos para encontrar processos mais viáveis em termos de eficiência e reprodutibilidade. Com esse objetivo, novos corantes reativos foram desenvolvidos com o objetivo de se utilizar menos sal nos processos de tingimento, destacam-se o Novacrom S e o Drimaren HF.

Mais recentemente, outros tipos de estudo vêm sendo desenvolvidos para conseguir melhorar o desempenho dos corantes e a cationização, processo onde grupos catiônicos se agrupam na estrutura da celulose. O processo, já muito utilizado em lavanderias para tingimento de celulose com pigmentos e corantes ácidos, pode criar diferentes efeitos no acabamento (HAUSER, 2000)

Nessa perspectiva, o presente trabalho desenvolveu um estudo visando verificar a viabilidade do processo de tingimento com corantes reativos sobre malhas cationizadas de algodão utilizando o sistema de esgotamento em todas as etapas do beneficiamento

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FIBRA DE ALGODÃO

- Algodão

O algodão é a fibra natural com maior importância no mundo, sendo o Brasil o 4º maior produtor mundial. No Brasil, as sementes de algodão são hoje todas transgênicas e produzidas geneticamente por grandes empresas como a alemã Bayer CroopScience, as americanas Monsanto e a FMC, e a suíça Syngenta, o IMAnt, Instituto Mato-grossense do Algodão, também atua nesta área em associação com algumas destas empresas transnacionais. Na Tabela 1, a produção de mundial algodão.

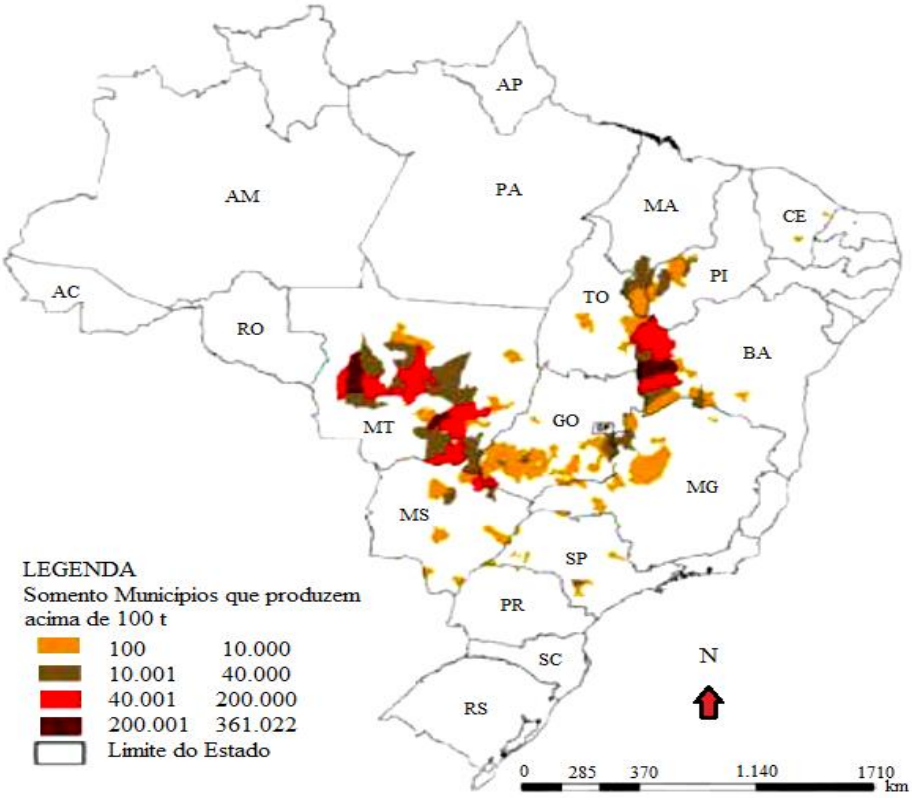
Tabela 1 — Maiores produtores de algodão no mundo

SAFRA MUNDIAL 2015/16 de 22.190 mil toneladas,	
PAÍS	Produção (Milhões de toneladas)
1º ÍNDIA	5,98
2º CHINA	5,17
3º USA	2,82
4º BRASIL	1,56

Fonte: CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) Acompanhamento da safra de grãos 2015/16.

Na Figura 1 é apresentado um mapa das as regiões de plantio do algodão no Brasil. As regiões mais produtivas estão no Mato Grosso, em Goiás e no noroeste da Bahia. A Tabela 2, mostra por região as produções de algodão em caroço das últimas duas safras.

Figura 1 — Principais regiões produtoras de algodão no Brasil.



Fonte: CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) Acompanhamento da safra de grãos 2015/16.

Tabela 2 — Produção de algodão em caroço por região nas duas últimas safras.

Região/UF	Area (Em mil ha)			Produtividade(kg/ha)			Produção (em 1000 t)		
	Safra 14/15	Safra 15/16	Var %	Safra 14/15	Safra 15/16	Var %	Safra 14/15	Safra 15/16	Var %
	(a)	(b)	(b/a)	c	d	(d/c)	e	Lim. Inf(f)	(f/e)
Norte	7,7	7,0	9,1	2298,0	2459,0	7,0	17,7	17,2	2,8
Nordeste	317,8	283,3	10,9	2311,0	2303,0	0,3	734,3	652,5	11,1
Centro-OESTE	627,6	636,9	1,5	2466,0	2391,0	3,0	1547,6	1523,0	1,6
Mato Grosso	562,7	577,9	2,7	2457,0	2371,0	3,5	1382,6	1370,0	0,9
Mato Grosso do Sul	31,1	29,5	5,1	2723,0	2723,0		84,7	80,3	5,2
Goias	33,8	29,5	12,7	2375,0	2466,0	3,8	80,3	72,7	9,5
Sudeste	22,2	24,0	8,1	2147,0	2219,0	3,3	47,7	53,3	11,7
Sul	0,9	0,9	0,0	1351,0	1351,0		1,3	1,2	7,7
Total Brasil	**976,2**	**952,1**	**2,5**	**2406,0**	**2360,0**	**1,9**	**2348,6**	**2247,2**	**4,3**

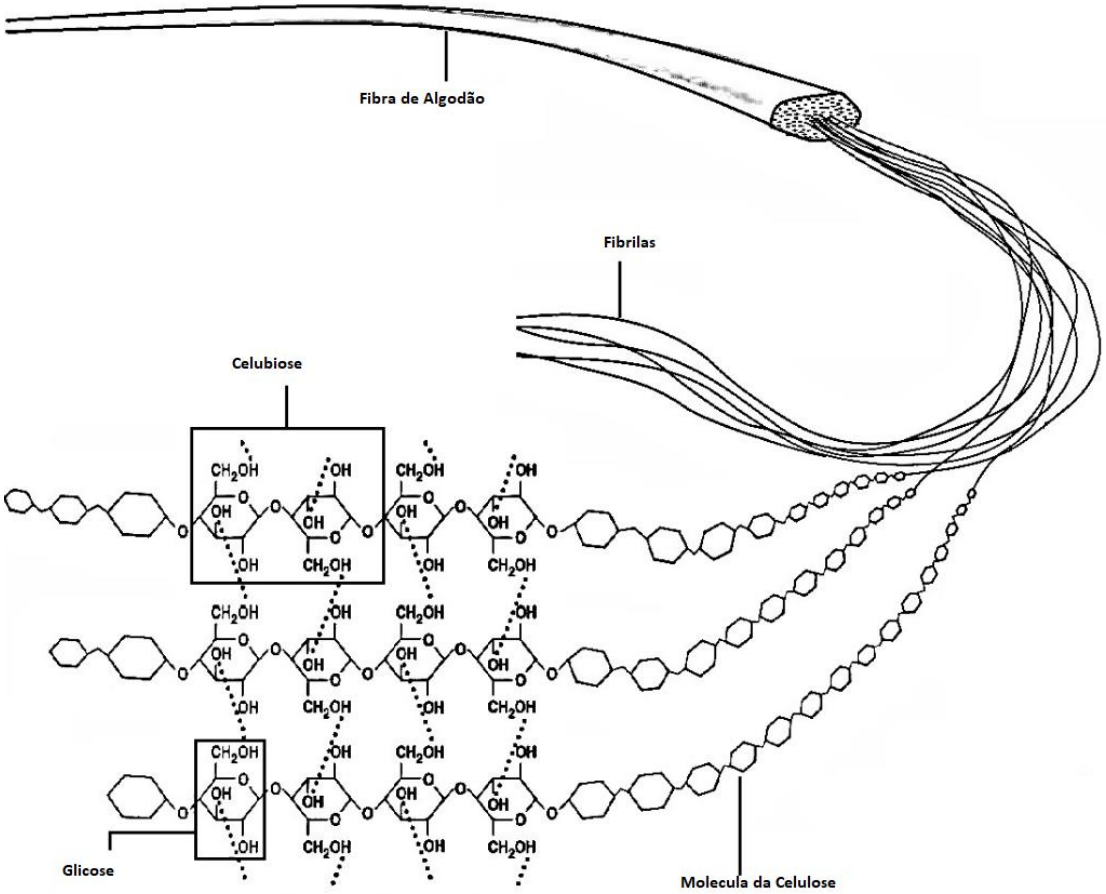
Fonte: CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) Acompanhamento da safra de grãos 2015/16 – março 2016.

2.1.1 Celulose

A celulose é o composto químico mais importante na constituição das plantas e, consequentemente, das fibras delas derivadas. Entra na composição das fibras vegetais em diferentes proporções. Sendo um exemplo, o algodão que apresenta um percentual entre 88% a 96,5% (GOLDWAITH,1954).

A celulose é um carboidrato constituído por uma cadeia linear, construída pela condensação de mais de 3 mil unidades de "β-glicose" ($C_6H_{10}O_5$). Diz-se que esta estrutura celulósica é um polímero, onde o monômero é repetido muitas vezes. O número de repetições é chamado GRAU DE POLIMERIZAÇÃO (G.P.). O grau de polimerização da celulose é dependente da fonte de extração da mesma, bem como dos processos de purificação e beneficiamento a que será submetida durante todo o processamento industrial até o uso final como material têxtil (GORDON e HSIEH,2006). Na figura 2 a estrura quimica da fibra do algodão.

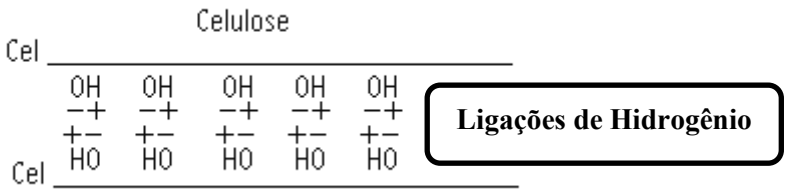
Figura 2 — Estrutura química da fibra de algodão.



Fonte: Adaptado de http://textilecentre.blogspot.com.br/2016/09/chemical-structure-of-cotton-fibre.html,creditos, Trisha Jain. Acessado 5 jul. 2017.

A Figura 3 mostra que a celulose, em cada unidade glicosídica contém, três grupamentos hidroxilas livres, um primário e dois secundários, responsáveis pela grande quantidade de ligações de hidrogênio, ligações essas que mantêm a coesão de toda estrutura molecular da fibra.

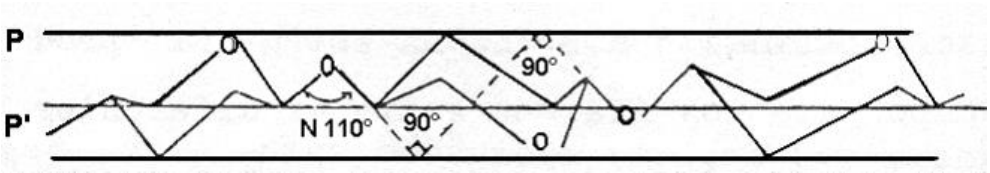
Figura 3 — Ligações intermoleculares – Ligações de hidrogênio.



Fonte: Autor

As unidades glicosídicas representadas na Figura 2 estão em forma plana e com uma rotação de 180º, uma em relação a outra subsequente (Figura 4). Nesse caso, o motivo base propriamente dito, que vem repetido ao longo da cadeia celulósica é a celobiose (dois anéis glicosídicos) e não o anel glicosídico. Por outro lado, os anéis glicosídicos não são planos e sim de disposição espacial do tipo cadeia (ALFIERI, 2008).

Figura 4 — Disposição espacial dos anéis glucosídicos.



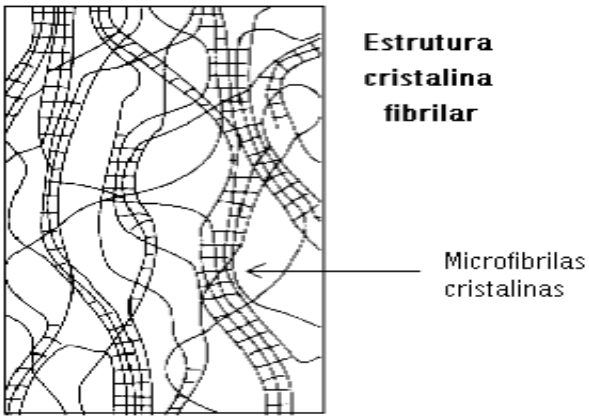
Fonte: Alfieri, 2012.

A composição estrutural e o estado em que a celulose se encontra nas fibras só podem ser analisados utilizando difração de raios-X e de microscopia eletrônica de varredura. Estes meios avançados possibilitam detectar os arranjos moleculares e o estado cristalino da celulose, permite explicar grande número de fenômenos ligados ao comportamento das fibras como, por exemplo, a absorção de umidade.

Estudos dessa ordem mostraram que as cadeias celulósicas não se dispõem de forma totalmente ordenada no interior das fibras. Há, sim, uma alternância aleatória de regiões organizadas ditas “cristalinas” e regiões desorganizadas ditas “amorfas”, onde cada macromolécula de celulose participa simultaneamente de uma e outra região (MORTON e HEARLE, 2008).

A Figura 5 é uma representação do modelo de disposição das macromoléculas numa fibra celulósica natural.

Figura 5 — Estrutura molecular fibrilar da celulose nas fibras naturais.

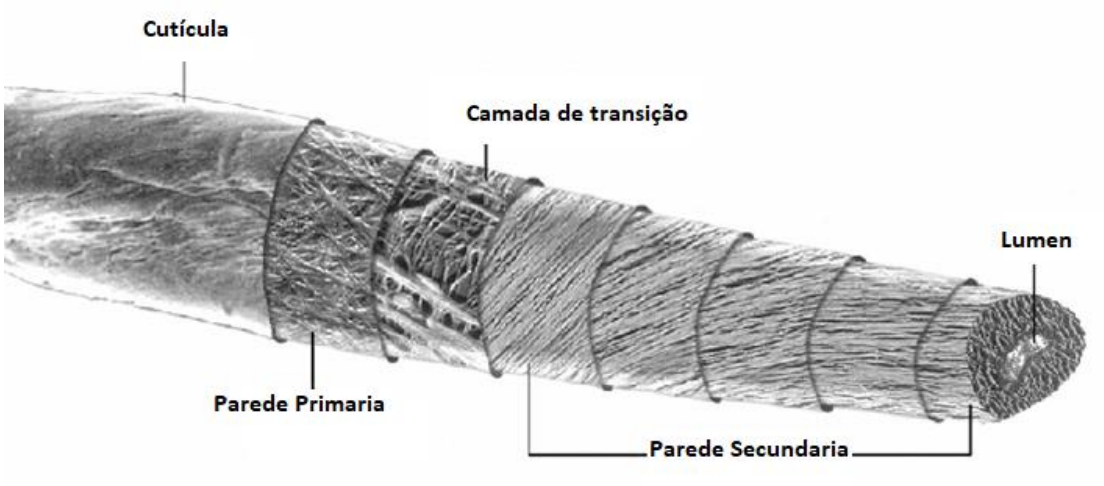


Fonte: Adaptada de *Physical proprieties of textile fibres*, Morton e Hearle, 2008.

Os estudos de Morton e Hearle (2008) sobre as propriedades físicas das fibras têxteis mostram que esses diferentes arranjos moleculares traduzidos pela alternância de zonas cristalinas e amorfas na estrutura produzem não só diferentes comportamentos físicos entre as diferentes fibras, como ainda revelam que cada região é responsável por diferentes propriedades em uma mesma fibra, para a celulose, quanto mais as moléculas estão alinhadas em relação ao eixo longitudinal, ou seja, quanto mais estão orientadas em relação a esse eixo, maior será a resistência da fibra, decorrente do maior número de moléculas capazes de resistir ao esforço de tração.

No caso do algodão, a estrutura molecular é mais complexa. Isso se explica porque a deposição de camadas de celulose durante a formação da fibra é feita com a disposição dos feixes moleculares cristalinos amorfos em ângulos, em relação ao eixo longitudinal da fibra; maiores nas camadas mais externas da parede da fibra e menores nas camadas mais internas junto ao lúmen (KASSENBACK,1970). Na Figura 6 está ilustrada a forma de disposição dos feixes moleculares nas várias camadas de celulose.

Figura 6 — Microestrutura da fibra de algodão.



Fonte: Adaptado de https://www.ars.usda.gov/southeast-area/new-orleans-la/southern-regional-research-center/cotton-structure-and-quality-research/docs/main/. Acessado 10 ago. 2017

2.1.2 Composição química

A composição de uma fibra de algodão, segundo Goldwaith e Guthrie (1954), está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 — Composição química da fibra de algodão.

Substância	**Composição percentual (%)**
Celulose	94,0
Proteína (N x 6,25)	1,3
Substâncias pécticas	0,9
Cinzas	1,2
Ceras	0,6
Ácido Málico, cítrico, etc.	0,8
Açúcares totais	0,3
Outros	0,9

Fonte: Adaptada de *Cotton: Science and Technology*, (2006).

Dos componentes citados, além da celulose, no dizer desses autores ainda merecem ser destaque:

- As ceras, que revestem a fibra e lhe confere proteção pelo efeito lubrificante e hidro repelência;
- as cinzas, composta principalmente de sais de cálcio, magnésio (de 800 a 4000 mg/kg de fibra) e ferro (de 30 a 70 mg/kg), dependendo da origem da fibra, do solo e adubação

Gordon e Hsieh (2005) acrescetam quem esses dois elementos têm interferências nos processos de beneficiamento do algodão e, portanto, devem ser removidas antes dos processos de purga e pré-alvejamento.

2.2 FIOS FIADOS DE ALGODÃO

Os fios fiados de algodão podem ser de diversos tipos; os mais importantes mundialmente são chamados fios convencionais, ou fios "*ring*", ou ainda, fios produzidos pelo sistema "Anel e viajante", e os fios Open End. Existem outros tipos de fios no mercado que são os fios Jet Spun, Vortex Spun, Dreff, Friction Spun e Parafil. Contudo, no Brasil essas tecnologias também são utilizadas para os fios de fibras sintéticas como poliéster, acrílico, ou de fibras artificiais como a viscose e o modal (GORDON e HSIEH, 2006).

Do ponto de vista conceitual, um fio fiado é elemento linear de comprimento indeterminado e constituído por fibras descontínuas (de comprimento determinado) -como é o caso do algodão- e presas entre si por torção. Os diferentes fluxos de fabricação se apresentam da seguinte forma:

- fabricação do fio cardado singelo;
- fabricação do fio penteado singelo;
- fabricação do fio Open End (cardado) singelo;
- fabricação dos fios compactados;

Os processos de fabricaçãovariam conforme o comprimento da fibra e a qualidade do fio que se deseja obter. Fibras muito finas são, normalmente, mais longas, necessitando de um número menor de torções para se obter fios de boa resistência, contribuindo, com isso, para um

maior rendimento do processo industrial. Quanto maior o comprimento efetivo do algodão, melhor será sua classificação comercial.

As variáveis desses processos segundo Lawrence (2003), são os fios compactados, os fios penteados Open End e ainda os fios retorcidos de qualquer tipo.

Godron e Hsieh (2006) acrescetam informando que cada fase do processo de fiação tem seus objetivos precisos que devem ser cumpridos porque se erros forem cometidos nenhuma fase é capaz de corrigir a anterior. Há sempre alguma influência negativa na qualidade e/ou no custo final do fio.

Por oportuno, é preciso dizer que não é objetivo deste trabalho tratar em detalhes de aspectos construtivos dos equipamentos de fiação, nem de especificar de maneira detalhada ajustes e regulagens que dependem tanto de cada caso quanto, do tipo de equipamento, da matéria-prima, das condições ambientais entre outros fatores.

As considerações e indicações feitas são destinadas a orientar sobre os cuidados necessários para que o trabalho com a fibra de algodão seja não apenas realizado com esmero como também leve a bons resultados da fabricação do fio, de modo a obter os melhores resultados de qualidade

2.2.1 Sistema de título dos fios

Título é a nomenclatura utilizada na indústria têxtil que manifesta a relação entre um determinado comprimento de material e sua massa correspondente, recebendo então a designação de fibras, filamentos ou fios têxteis.

Existem dois grandes sistemas de titulação: direta e indireta. A titulação direta, em que o título é diretamente proporcional ao diâmetro do material, um exemplo o sistema TEX, com o título e a massa de 1.000 metros de fio. E a titulação indireta, cujo título é inversamente proporcional ao diâmetro do material têxtil, e é amplamente utilizado nas fiações de algodão, com o sistema inglês (Ne), nele se utiliza o número de meadas de 1 hank (1 hank = 840 jardas = 768 metros), para obter o peso de 1 libra (1 libra ≈ 454 gramas) (GARCIA, 1995).

Exemplo: Um fio Ne 30 possui 30 m em 0,59 gramas dele mesmo.

2.3 OS TECIDOS DE MALHA

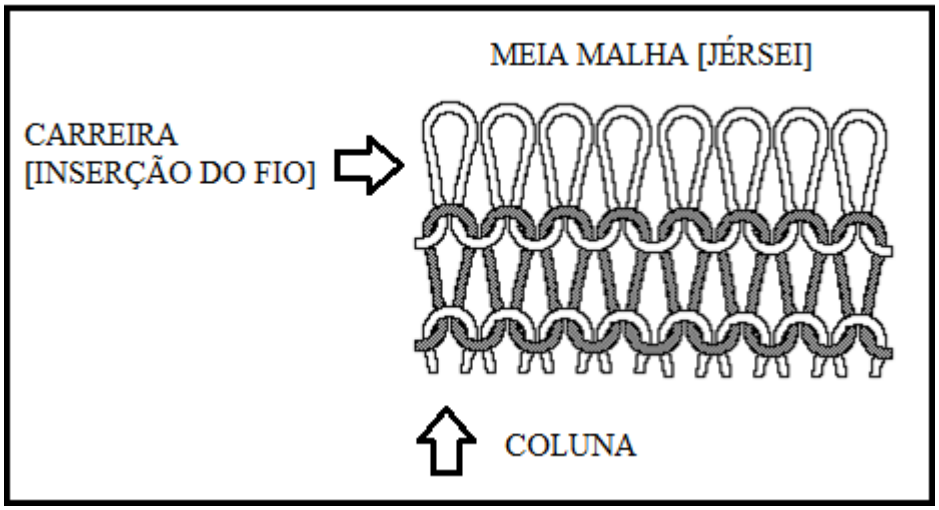
Existem diversos processos de formação dos tecidos de malha, dependendo da tecnologia utilizada, mas para os artigos de algodão é assim chamada “malha de trama” aquela

mais importante. As camisetas “T-Shirts”, as camisas “Polo” são exemplos importantes deste tipo de malha de trama.

Ao descrever esse tipo de tecnologia, Godron e Hsieh (2006) falam que os tecidos de malha têm a sua formação obtida através do entrelaçamento de fios em forma espiral horizontalmente, ao contrário dos tecidos planos, onde os fios de trama se entrelaçam com os fios de urdume originando uma armação pouco extensível.

Na Figura 7 está uma representação de uma malha de trama, a mais simples e a mais importante, denominada meia malha (também indicada como ½ malha) ou Jérsei. No desenho, a carreira que é a inserção de fio no sentido horizontal como no tecido plano, a trama é que caracteriza este tipo de malha como “malha de trama”.

Figura 7 — Representação da malha de trama – meia malha.



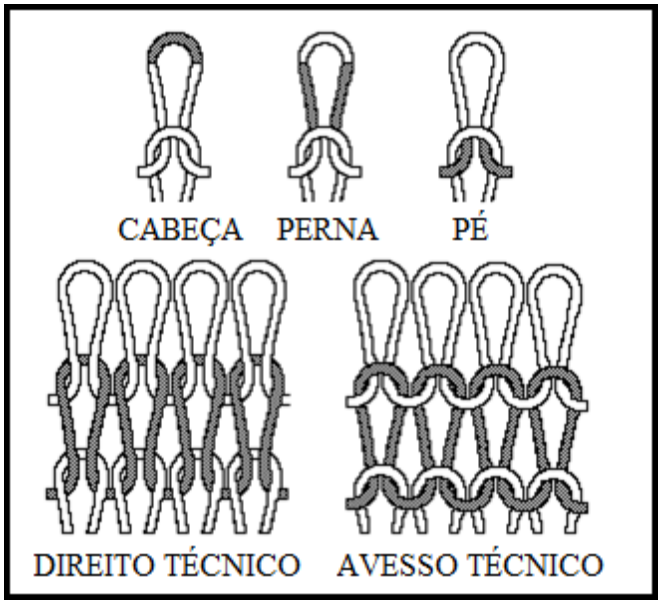
Fonte: Adaptado de Gordon e Hsieh, 2006.

Na indústria e no comércio, além do nome carreira, também se utiliza a palavra “curso” para denominar o fio disposto na horizontal na largura do tecido de malha.

A formação das malhas ocorre com a movimentação de vários elementos mecânicos sendo a agulha o principal elemento na formação desses produtos. Tem a função de promover os movimentos de subida, para a captar o fio a ser tricotado, e de descida, para a formar o entrelaçamento desse fio a malha.

Nos tecidos de meia malha é sempre possível identificar visualmente o direito e o avesso, como, por exemplo, no caso da meia malha simples (Figura 8). O direito técnico se apresenta com as pernas da malha formando colunas com a aparência de “V” que tem interesse para desenhos com fios de várias cores (GORDON e HSIEH, 2006)

Figura 8 — Aparência de um tecido de meia malha.



Fonte: Adaptado de Gordon e Hsieh, 2007

No avesso técnico as cabeças e os pés das malhas formam colunas de semicírculos interligados, sua aparência pode ser realçada tricotando fios de cores diferentes em carreiras alternadas.

2.4 PREPARAÇÃO DO ALGODÃO

O beneficiamento do tecido de malha apresenta etapas de beneficiamento primário, secundário e terciário. O beneficiamento primário, também chamado preparação ou tratamento prévio, é a etapa de limpeza do tecido de malha. Nele podem ser realizados procedimentos mais brandos ou mais severos, conforme o beneficiamento secundário a ser aplicado. São eles, em ordem crescente de limpeza: purga, pré-alvejamento e alvejamento.

2.4.1 Purga

A purga consiste na remoção do conteúdo não-celulósico, principalmente composto de ceras, açúcares e cinzas, além de óleos e graxas de máquinas sem branqueamento do tecido. Produz uma cor de fundo no tecido adequada ao tingimento de cores médias e escuras.

Esse tratamento é normalmente realizado em meio alcalino a uma temperatura próxima da ebulição, sendo essa a melhor condição para hidrólise das gorduras e ceras. Para eliminar essas ceras e as eventuais manchas causadas pelo óleo de máquina que se encontram em volta

das fibras no substrato, é necessário utilizar um detergente adequado. Esse deverá retirar as ceras e óleos e mantê-los emulsionados na água (HICKMAN,1995)

Como resultado de uma boa purga, obtêm-se o algodão hidrófilo e a eliminação de parte das impurezas não fibrosas do substrato.

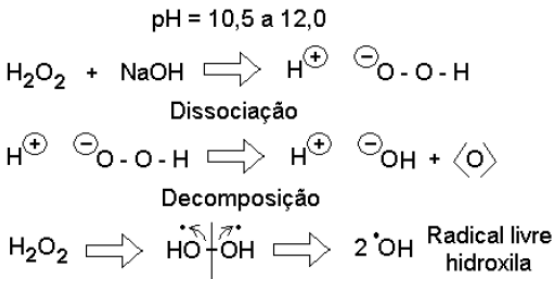
2.4.2 Pré-alvejamento e alvejamento

O pré-alvejamento e o alvejamento são processos que, além de removerem os contaminantes mencionados na purga, utilizam um elemento oxidante para branquear o tecido. O pré-alvejamento resultará em nível de branqueamento menor do tecido, em torno de 50 a 55 WI CIE [D65/100], obtendo uma cor de fundo adequada ao tingimento de cores medias e/ou limpas; o alvejamento produz um branqueamento maior, cerca de 60 WI CIE [D65/100], com a cor de fundo adequada para brancos e cores muito claras e limpas (KARMAKAR, 1999).

Dentre os produtos químicos utilizados na etapa de alvejamento estão: hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio, ácidos, surfactantes, silicato de sódio, fosfato de sódio, entre outros. Karmakar (1999) enfatiza que esses produtos são utilizados para conseguir uniformidade nas propriedades do tecido e grau de alvura, preparando-o para o tingimento .

Nos dias de hoje, o produto mais utilizado nos alvejamentos é o peroxido de hidrogênio. Nesse processo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é catalisado pelo hidróxido de sódio (NaOH) e, juntos, alvejam o tecido eliminando sua coloração amarelada. As reações da Figura 9 mostram a decomposição do peróxido (ALFIERI, 2003).

Figura 9 — Reações de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio alcalino.



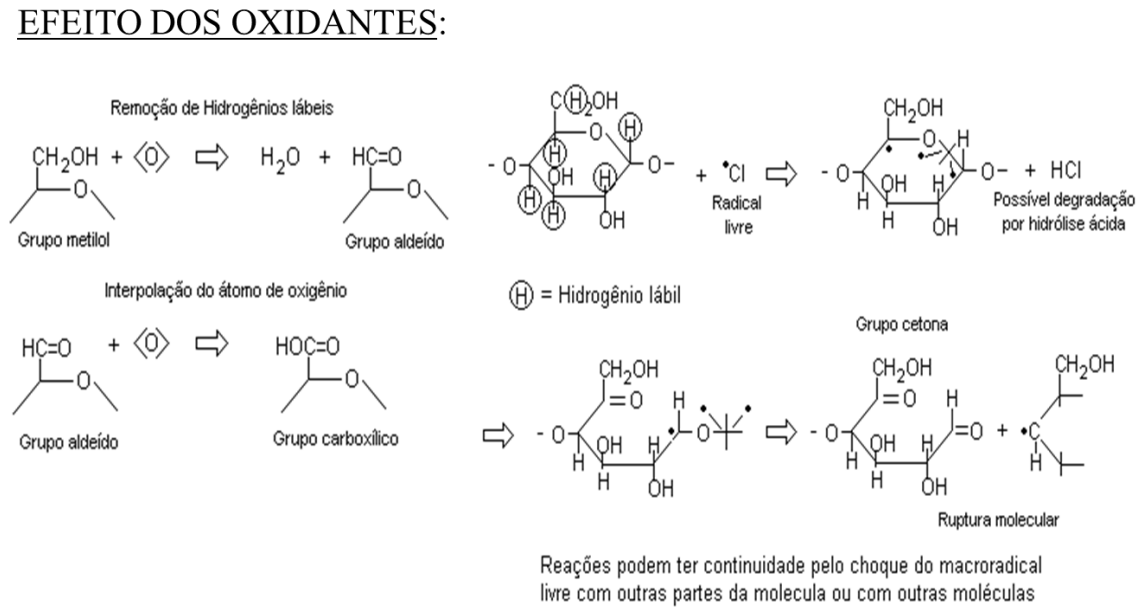
Fonte: Alfieri ,2003.

A estabilidade das soluções de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é limitada, dependendo da alcalinidade. Assim, durante o processo, é importante controlar a velocidade da reação evitando uma decomposição acelerada do peróxido. Existem auxiliares que ajudam a estabilizar

o peróxido de hidrogênio na reação de alvejamento como silicato de sódio ou, ainda, fosfato trissódico. Ao final do alvejamento, é indispensável verificar se há resíduos de peróxido, pois isso pode gerar a inconveniente degradação oxidativa da celulose (KARMAKAR, 1999).

Na Figura 10 estão exemplos de reações do oxigênio livre com a celulose

Figura 10 — Exemplos de reações do oxigênio livre com a celulose.



Fonte: Alfieri, 2003.

A remoção de peróxido de hidrogênio residual pode ser feita com um redutor leve como o bissulfito de sódio ou tiossulfato de sódio. Desde alguns anos, como registrado em Hickman (1999), tem-se a alternativa de utilizar enzimas peroxidases para esta função, com o único inconveniente de custo.

Assim, para efetuar o pré-alvejamento em processo batelada, utiliza-se entre 1,5 % a 8,0 % de peróxido de hidrogênio sobre o peso de tecido de malha a ser alvejado e quantidade de hidróxido de sódio suficiente para atingir o pH entre 10 e 12. Deixa-se o material em contato com o banho por, aproximadamente, 30 minutos à temperatura de 98ºC. Essa é a etapa de oxidação. Após isso, na etapa de lavagem, troca-se a água e acrescenta-se um redutor leve para remoção do residual de peróxido de hidrogênio (ALFIERI, 2003).

2.5 TINGIMENTO COM CORANTES REATIVOS

Tingimentos de algodão com corantes reativos são processos nos quais o corante reage com o grupamento hidroxila da celulose formando uma ligação covalente, que confere bons níveis de solidez ao artigo tinto com esses corantes.

Esses tingimentos podem ser realizados em processos contínuos, semicontínuos e por esgotamento (descontínuo); todos, porém utilizam a água como meio de ionizar a celulose, como solvente para o corante e como o próprio meio reacional (DOBLY, 1980).

2.5.1 Corantes reativos

A ideia de fixar uma molécula de corante com uma ligação covalente com os grupos reativos da fibra foi originada no início dos anos 90. Entretanto somente em 1955 Rarre and Stephen, da antiga indústria de corantes ICI (hoje Dystar), desenvolveram um processo onde se reagia o corante com a fibra. Esse corante continha grupos diclorotriazina. No tingimento de algodão com esses corantes, em meio alcalino, é formado um grupo reativo no corante, onde verifica-se que un átomo de cloro no anel triazina, era substituído por um átomo de oxigênio das hidroxilas da celulose (SHORE, 2002). A Figura 11 ilustra a reação.

Figura 11 — Reação entre corante e celulose.

$$\text{Celulose} - O^{+}H + Cl\text{ - CORANTE} + NaOH \rightarrow \text{Celulose-O-CORANTE} + NaCl + H_2O$$

Fonte: Autor

Quanto a isso Shore (2002) comenta que o tingimento feito com esses corantes tem uma boa solidez a lavagem; porém, para atingir os melhores níveis de solidez é preciso se atentar as ligações que os corantes reativos fazem com a água. Essa ligação covalente transforma esses corantes em um corante hidrolisado, que precisará ser retirado do material tingido após o processo de tingimento. Os esforços no desenvolvimento de corantes reativos estão em descobrir corantes com diferentes grupos funcionais com o objetivo de maximizar a reação do corante com a fibra, e minimizar a perda para água, aumentando o rendimento dos tingimentos.

A Tabela 4 apresenta os sistemas reativos importantes no tingimento da celulose.

Tabela 4 — Sistemas reativos importantes no tingimento da celulose.

Monofuncionais	Bifuncionais Grupos iguais	Bifuncionais Hetero funcionais
Diclorotriazina	Monoclorotriazina	Monoclorotriazina-sulfato-etil-sulfona
Monoclorotriazina	Monofluortriazina	Monofluortriazina-sulfato-etil-sulfona
Monofluortriazina	Mononicotinotriazina	Difluorpiramidoma-sulfato-etil-sulfona
Tricloropiramidona	Sulfato-etil-sulfona	
Sulfato-etil-sulfona		
Sulfato-etil-sufonamida		

Fonte: Adaptada de Shore, 2001.

2.5.1.1 Caracteristicas dos corantes

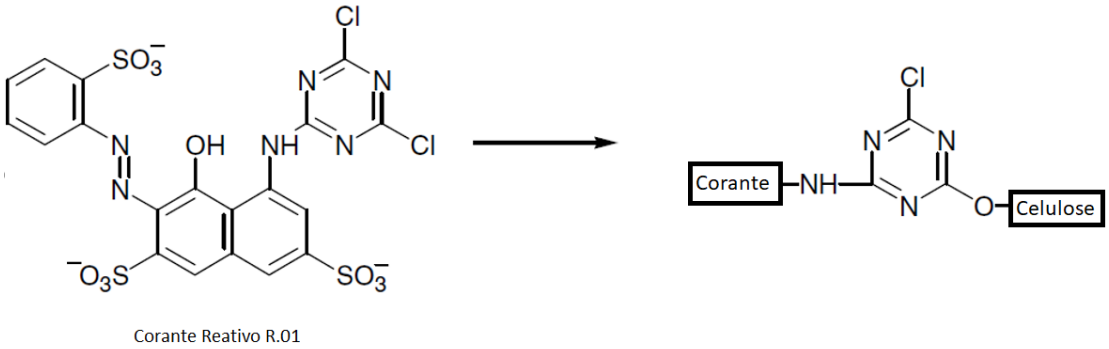
Segundo Broadbent (2000), corantes reativos possuem três grupos-chave: o grupo cromóforo, os grupos sulfônicos, que dão solubilidade ao corante, e o grupo reativo, podendo este fazer ou não parte do grupo cromóforo.

A estrutura dos corantes reativos, independentemente da classe, apresenta no mínimo um grupo cromóforo constituído pela ligação azo (-N=N-). Outros grupos, antraquinona, ftalocianinas, são, responsáveis pela cor, e grupos clorotriazinilas e o sulfato etil sulfona, como principais grupos reativos.

2.5.1.2 Estruturas dos corantes reativos

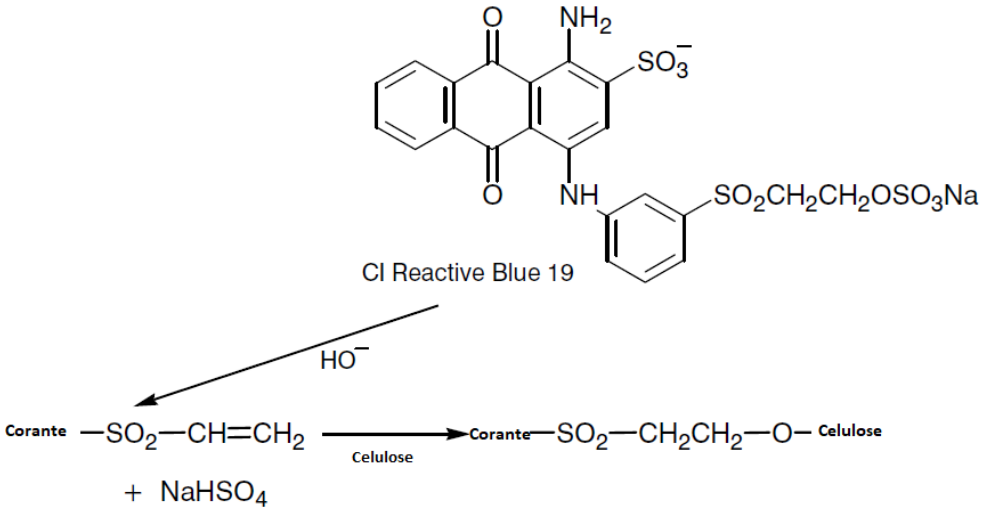
As estruturas cromóforas mais típicas dos corantes reativos são com ligações Azo (Figura 12), antraquinona (Figura 13) ou ftalocianinas (Figura 14). Nessas figuras ficam ilustrados também os diferentes grupos reativos, clorotriazinila (Figura 12) e sulfato etil sulfona (Figura 13).

Figura 12 — Reação de substituição, com corante do tipo azo.



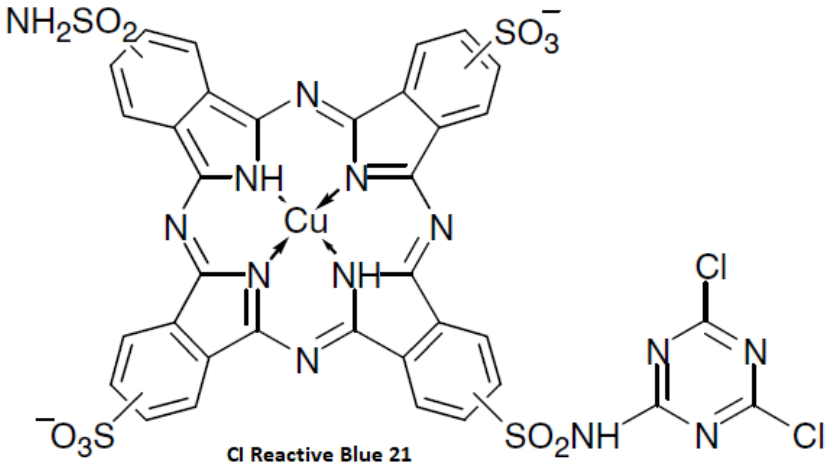
Fonte: Broadbent, 2000.

Figura 13 — Reação de substituição de corantes com cromóforo antraquinônico.



Fonte: Broadbent, 2000.

Figura 14 — Corante ftalocinina de cobre.



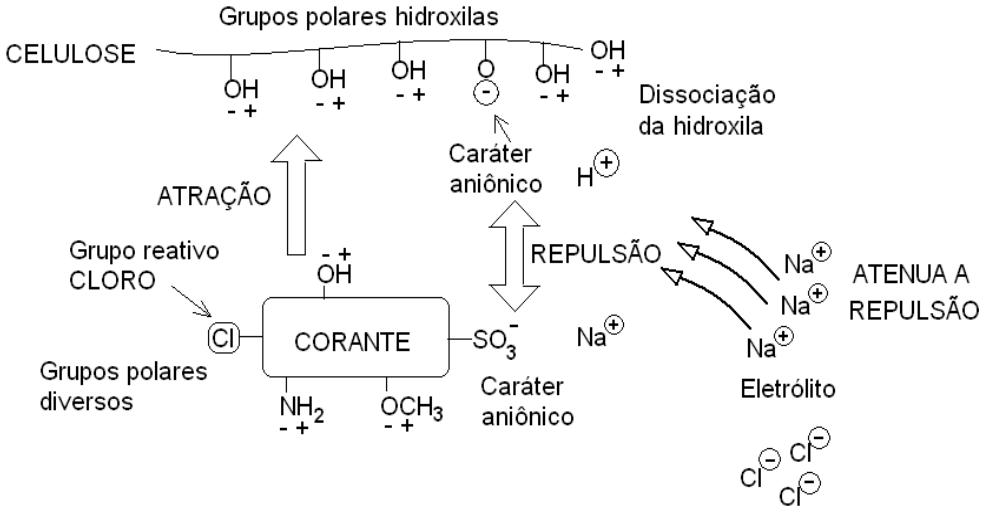
Fonte: Broadbent, 2000.

2.5.2 Mecanismo de tingimento

2.5.2.1 Primeira Fase – Migração

Para que ocorra o tingimento, o corante necessita difundir-se no interior da fibra de algodão. Porém, há uma incompatibilidade de cargas (corante e fibra são aniônicos); e então para reduzir essa "barreira eletrostática" e, assim, conseguir deslocar grandes quantidades de corantes para a fibra, utiliza-se um sal sódico, sendo os mais utilizados o cloreto de sódio e o sulfato de sódio. O sal age tanto no corante quanto na fibra; atenua as cargas que os repelem, fazendo com que o corante seja atraído pela celulose de maneira mais intensa. Guaratini e Zanoni (2000) chamam essa atração de afinidade tintorial (GUARATINI, 2000). Na Figura 15 esta ilustrada esta primeira fase do tingimento.

Figura 15 — Primeira fase do tingimento e efeito do sal no mecanismo tintorial.



Fonte: Alfieri, 2012.

A afinidade entre corante e fibra se dá pela presença de grupos polares na celulose (-OH) e grupos polares de diversos tipos nos corantes (-OH; NH_2; OCH_3 etc.) que, juntos, formam ligações de hidrogênio ou as chamadas ligações de van der Waals, como dipolos permanentes (Figura 15).

O sal é um produto barato e tem pouco impacto no custo do tingimento. Embora não tóxico, representa um sério problema para a sua eliminação das águas que se tornam mais salobras.

2.5.2.2 Segunda Fase – Fixação por reação

Nessa etapa é preciso citar que nos tingimentos com corantes reativos, eles não reagem unicamente com a fibra. A reação corante-água participa do processo, representando uma quantidade relativamente alta do corante que hidrolisa (de 20% a 45%). O corante hidrolisado não mais reage com a fibra e tem baixíssima solidez à lavagem e deve ser eliminado após o tingimento, sob pena de produzir tingimentos de baixa qualidade.

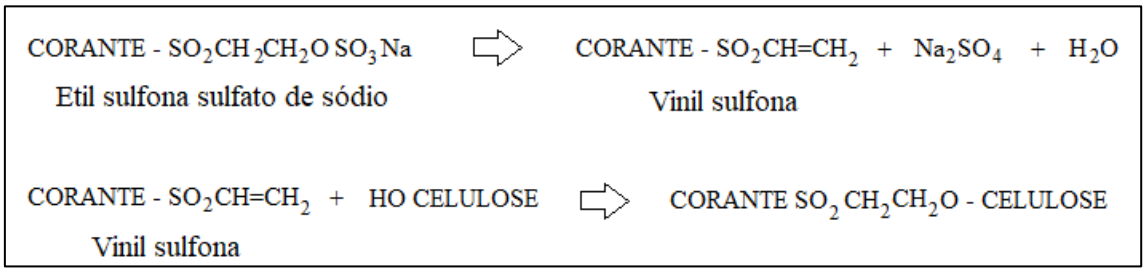
A reação corante-fibra ocorre quando um álcali é adicionado. Este álcali é, geralmente, o carbonato de sódio que, ao se decompor, produz gradualmente hidróxido de sódio, que é o ativador da reação (SHORE, 1995).

As reações entre a celulose e os corantes estão ilustradas a seguir nas figuras 16 e 17. Nas lições de Broadbent (2000) sobre os principios básicos da coloração têxtil esta escrito que essas reações se dão por adição ou substituição dependendo do grupo químico que integra o corante. Dois exemplos clássicos podem ser ilustrados e representam um bom número de marcas de corantes do comércio mundial, como os corantes Remazois da Dystar e os corantes Procion da mesma empresa.

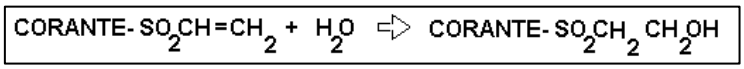
2.5.2.2.1 Reação por adição

Ocorre quando o grupo reativo do corante é vinil sulfônico. Na realidade, o corante no seu estado estável comercial se apresenta com o grupo etil sulfona sulfato de sódio (HUNTER,1999).

Figura 16 — Reação de adição entre o grupo vinil sulfona e a celulose.



A reação com a água segue a mesma linha.



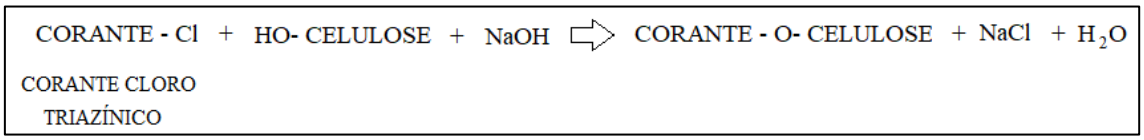
Fonte: Hunter e Renfrew, 1999.

2.5.2.2.2 Reação por substituição

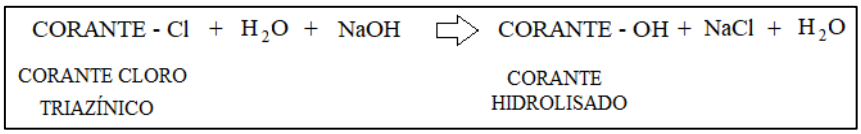
Quando o grupo reativo do corante for um halogênio, como cloro ou flúor, em corante cloro triazínicos ou flúor triazínicos, a reação ocorre por substituição.

Figura 17 — Reação por substituição.

Reação com a celulose



Reação com a água



Fonte: Adaptado de Shore, 1995.

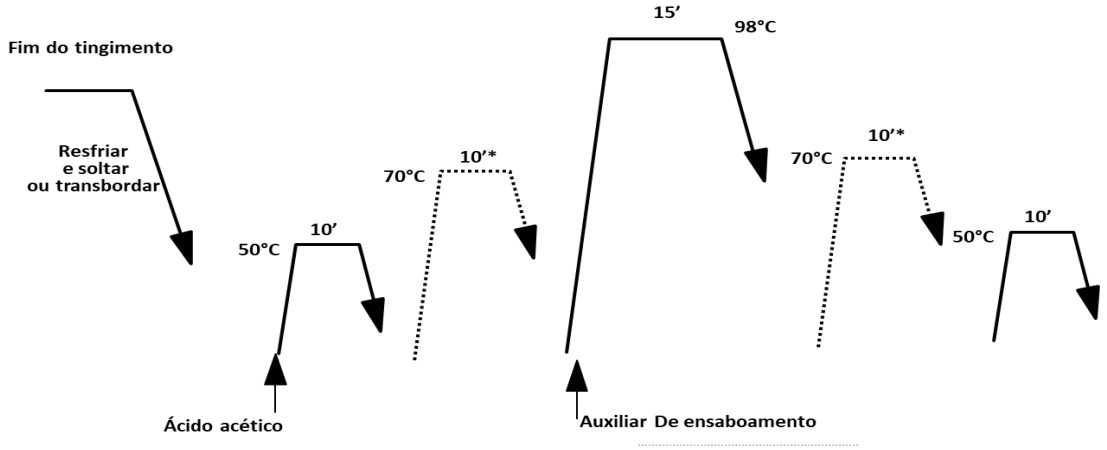
2.5.2.3 Terceira fase – Remoção do corante hidrolisado

Após a fase de fixação, deve-se eliminar todo o corante reativo que foi hidrolisado e que se encontra não somente no banho que será drenado, mas também em boa parte no interior da fibra ligado por ligações de hidrogênio.

Nesse processo, são feitas a neutralização do álcali e as sequências de enxagues para eliminar o sal, que aumenta a afinidade do corante com a fibra. Em seguida, após ter-se reduzido o teor de sal (abaixo de 0,5 g/l), por meio de uma fervura com sequestrantes de cálcio e magnésio e detergente não iônico, remove-se o corante hidrolisado das fibras (BROADBENT, 2000).

A Figura 18 ilustra o processo tradicional de ensaboamento.

Figura 18 — Perfil Tempo x Temperatura do ensaboamento do algodão tingido corantes reativos.



Fonte: Catálogo de corantes reativos Drimaren CL, Archroma, 2016.

2.6 AVALIAÇÃO DOS TINGIMENTOS

Ainda seguindo as lições de Broadbent (2000), as avaliações das malhas tintas são produzem resultados sobre a qualidade e provocam efeitos que permitem avaliar os níveis de produtividade e benefícios obtidos com a técnica .

Dentre os ensaios de avaliação da qualidade estão, ainda segundo esse autor:

1. Teste de avaliação da igualização, que é obtido pela visualização das amostras de malhas tintas.
2. Teste de solidez à lavagem, obtido segundo a ISO 105 C06: Parte C06: Solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial. O aparelho usado neste ensaio é o Wash Tester; a avaliação dos resultados é realizada por meio das escalas cinzas de desbote da cor e de transferência da cor do corpo de prova para o tecido padrão multifibras, que indica se a cor mancha outros tecidos.
3. O tecido multifibras é formado de faixas de diversas fibras, sendo: algodão, poliéster, poliamida, acrílico, lã e acetato de celulose.
4. A avaliação é por notas de 1 a 5, de meio em meio ponto, sendo que 1 é a pior nota de avaliação, significando elevado desbote e 5 nenhum desbote do corpo de prova tingido. Para a sujeidade, ou como dito usualmente o neologismo manchamento, de outras fibras, 1 significa elevado sujeidade e 5 nenhma sujidade.
5. Teste de solidez a fricção, segundo a ISO 105 X12: Parte X12: Solidez dos tintos a fricção. O aparelho usado para este teste é o Crockmeter. O teste é se faz com tecido branco de algodão testemunha, e se avalia com escalas cinzas o desbote no corpo de

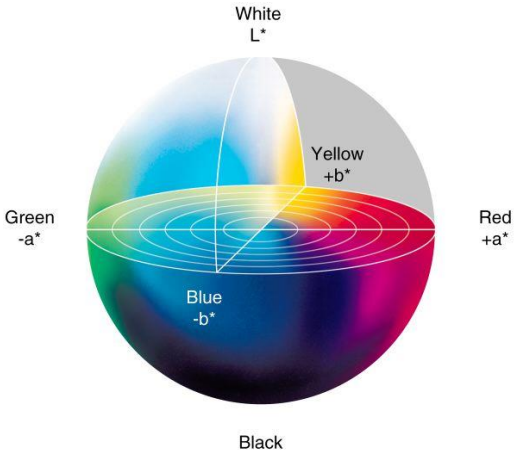
prova e o manchamento no tecido branco testemunha. O teste é feito a úmido com padrão branco umedecido e a seco com padrão branco condicionado a 65 % de umidade relativa do ar e 21°C;

6. Teste de solidez a luz, ISO 105 B02: Parte B02: Solidez da cor à luz artificial: Ensaio da lâmpada de desbotamento de arco de xenônio. Esse teste é realizado em aparelho Xenotest, na qual os corpos de prova são expostos a uma luz com espectro similar ao espectro da luz solar. A avaliação é feita em escala de azuis que vai de 1 a 8, sendo 1 a pior nota de avaliação com desbote da cor muito elevado, e 8 a melhor nota com desbote mínimo;
7. Cor – Essa avaliação é feita por espectrofotometria por reflexão. Avalia os resultados que apresentam a intensidade da cor, mediante a força colorística (FC%) e da nuance da cor, pelas características cromáticas "L", "a" e "b". Nas análises comparativas entre duas amostras, a amostra padrão representa 100% da força colorística. As amostras a serem comparadas, quanto à intensidade, quando recebem valores menores significa que estão mais claras; se recebem valores maiores do que 100%, são mais escuras na proporção do valor. Por exemplo, 130 % significa que a amostra comparada ao padrão tem 30% mais intensidade de cor.

As características cromáticas "L", "a" e "b" são obtidas por comparação os deltas ΔL, Δa e Δb entre os padrões e as amostras em análises. Os desvios aceitáveis para que padrão e amostras sejam consideradas iguais é de ≤ 0,5.

Na figura 19 está ilustrado o espaço de cores do sistema CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*).

Figura 19 — Espaço de cores do sistema CIE.



Fonte: http://sheriffblathur.blogspot.com.br/2013/07/cie-lab-color-space.html. Acessado em 20 out. 2017.

As avaliações de produtividade têm relação com as medidas de força colorística e outras medidas que envolvem a quantidade de água usada nos processos. Está ainda relacionado com o tempo de processo, com a mão de obra, encargos e benefícios dos colaboradores, energia elétrica, energia térmica e com os produtos químicos necessários.

2.7 CATIONIZAÇÃO DO ALGODÃO

As fibras de algodão em meio aquoso se carregam negativamente pela dissociação de grupamentos hidroxilas e a maior parte dos corantes que a tingem esta fibra também tem caráter aniônico, no que resulta na repulsão entre corante e fibra e, simultaneamente, na atração entre grupos polares da fibra (grupamentos hidroxilas não dissociados) e grupos polares dos corantes. Com os efeitos contrários de atração e repulsão, o esgotamento dos corantes no banho é apenas parcial. Para solucionar o problema de rendimento tintorial, nos processos usuais de tingimento usam uma grande quantidade de eletrólitos, como o cloreto de sódio e o sulfato de sódio que atenuam a repulsão favorecendo o esgotamento que, no entanto, nunca é total (SHORE, 1995).

Em seus estudos sobre corantes e auxiliares, Shore (2002), registra ques resíduos de corantes e eletrólitos nos efluentes são constantes. Além disso, corantes hidrolisados e outras espécies químicas, como tensoativos, se somam como poluentes. Porém a evolução desses elementos nas últimas décadas trouxe expressivas contribuições à melhoria do problema ambiental. Corantes bifuncionais possibilitam diminuir os seus resíduos de corantes ao término do tingimento. Corantes de maior afinidade, como os Cibacron LS "*Low Salt*" (Catálogo de corantes reativos Novacrom CIBA) originalmente desenvolvidos pela Ciba e hoje comercializado como Novacron S da Huntsman, têm por objetivo reduzir o teor de eletrólitos no banho tintorial e os resíduos de corantes nos efluentes. Entretanto, todas essas ações ainda são insuficientes para dar a esses tingimentos uma conotação ecológica.

Outras tentativas no sentido de melhorar o desempenho tintorial dos corantes sobre o algodão foi a cationização da fibra previamente ao tingimento. A introdução de grupos catiônicos na celulose tem por finalidade não apenas eliminar a repulsão, mas criar uma atração iônica, de modo a reduzir os resíduos de corantes nos efluentes e a necessidade de eletrólitos.

2.7.1 Processo de cationização

O processo de cationização no algodão é todo aquele que insere grupos cationicos na fibra celulosica, podendo ser de forma superficial ou com reações moleculares.

2.7.1.1 Tratamento com compostos de amônio quaternário

Hauser e Tabba (2002) ensinam que tratamentos catiônicos do gênero utilizam aminas quaternárias, como o cloreto de glicidil trimetil amônio. Entretanto, destaca Chattopadhyay (2001), estes produtos são caracterizados por baixa afinidade com a fibra de algodão, um odor desagradável e fraca estabilidade térmica durante aplicação, o que em certa medida restringiu o uso desses compostos.

No tingimento de tecidos cationizados com compostos de amônio quaternário em corantes reativos, a presença de eletrólitos se torna menos necessária e aumenta progressivamente a intensidade da cor progressivamente com o aumento da concentração do agente catiônico devido à atração iônica entre corante e fibra.

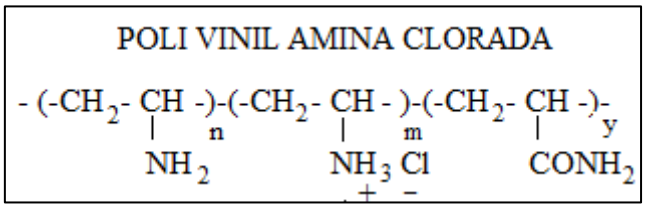
Existem outros derivados de compostos quaternários contendo acrilamidas residuais, como o AAHTAPC (1-acrilamido-2-hidroxi cloreto de 3-trimetilamónio-propano) que é aplicado no algodão em meio alcalino. O tratamento com esse produto também produz uma fibra cationizada, onde é possível tingir o algodão sem a adição de sal e pouco álcali, com alto esgotamento dos corantes e sem alteração na solidez, quando comparado aos processos tradicionais (WANG e LEWIS, 2002).

Outros agentes cationizadores vêm sendo estudados como por exemplo a reação de trialquilamidas e epicloroidrina para os pré tratamentos da celulose. Muitos desses produtos além de facilitarem os tingimentos de algodão também tem ação antimicrobiana. (SEONG e KO, 1998)

2.7.1.2 Cationização com poli (vinil amina clorado)

O tratamento do algodão com polivinilamina clorada em meio alcalino permite a atração do produto catiônico com a fibra e leva a reação entre grupos hidroxilas da celulose com os grupos cloro amônios (Figura 20).

Figura 20 — Constituição química do poli (vinil amina clorada).



Fonte: Choudhury, 2014.

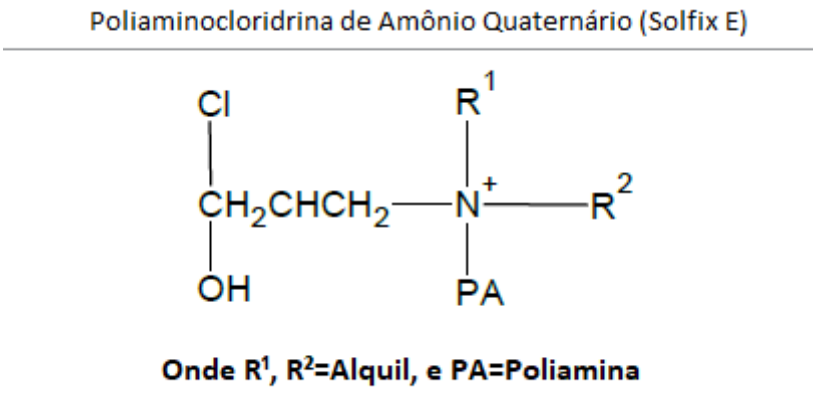
As aplicações do produto no algodão podem ser realizadas por esgotamento ou em contínuo, sendo sempre em pH alcalino. Nesse processo, o produto reage com a celulose na superfície da fibra, não havendo difusão no interior da fibra. Apenas a superfície se torna catiônica após o tratamento.

Com esse tratamento é possivel tingir o algodão praticamente eliminando o sal, diminuindo a quantidade de alcali e de corante hidrolisado. O resultado é um maior esgotamento com a consequente diminuição de efluentes e menor número de banhos de lavagem para eliminar de resíduos de corantes e produtos quimicos (CHATTOPADHYAY, 2001).

2.7.1.3 Cationização com Solfix E

Solfix E é uma poliaminocloridrina de amônio quaternário com grupos funcionais epoxi, que reagem com a celulose formando ligações químicas na presença de alcali (Figura 21). O produto é aplicado como pré tratamento em tecidos e malhas em concentração de 30%, em relação ao peso da celulose, a 50 ºC. A adição do álcali se faz ao mesmo tempo em que se eleva a temperatura. A reação dura cerca de duas horas.

Figura 21 — Molécula da poliaminocloridrina de amônio quaternário.



Fonte: Kammel *et al.,* 2015.

Após a cationização, o banho é drenado e é feita a neutralização e um ensaboamento a quente com detergente não iônico. A fibra estará com grupos catiônicos por toda a superfície (KAMEL *et al.,* 2015).

Essa preparação é muito utilizada em lavanderias para tingimento com pigmentos ou outros corantes aniônicos, como ácidos, para estonagem (desbote com pedras e químicos, como

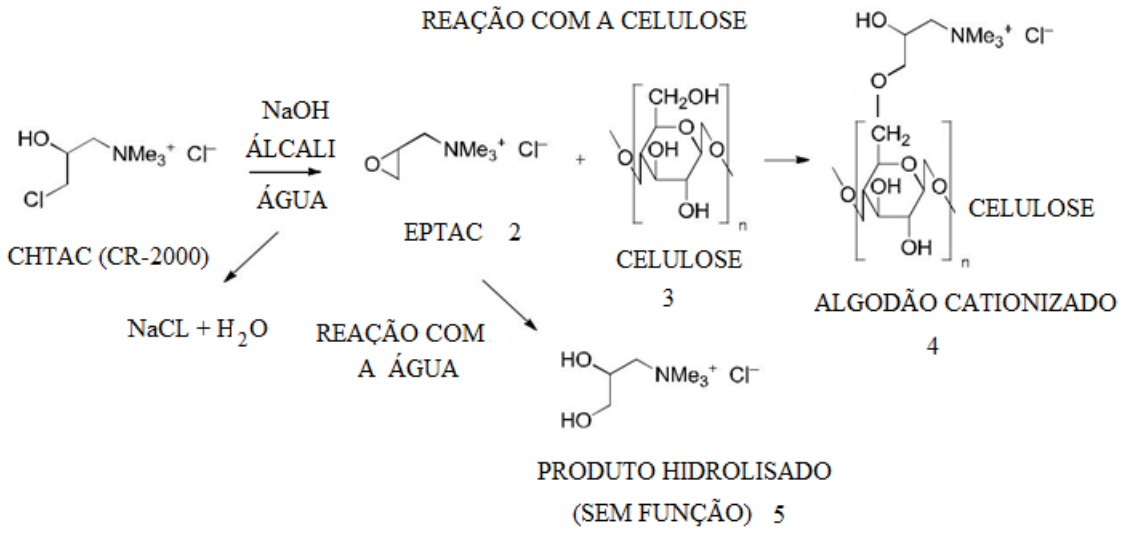
enzimas de celulase, entre outros produtos), com o objetivo de atender aos ditamas da moda produzindo efeitos de envelhecimento e desbotes propositais.

Em todos os acabamento citados anteriormente, a cationização é feita de maneira a cobrir somente a superficie do material têxtil, fazendo dele um material muito catiônico. Mas Choudhury (2014) dizia que esse processo inviabiliza o tingimento de cores claras, pois há muita afinidade entre os corantes e a fibra.

2.7.1.4 Cationização com CHTAC (DOW, ECOFAST CR-2000)

Mais recentemente, com o aumento das pesquisas voltadas para a redução no uso de água e redução de corantes nos tratamentos de efluentes, um novo produto para cationização foi desenvolvido. Trata-se do cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (CHTAC) que, em meio alcalino, produz um intermendiário (cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio, EPTAC) que reage com grupamentos hidroxilas da celulose, inserindo nesta grupos catiônicos. A reação é apresentada abaixo na Figura 22 (VRIES *et al.,* 2014).

Figura 22 — Reação com a celulose.

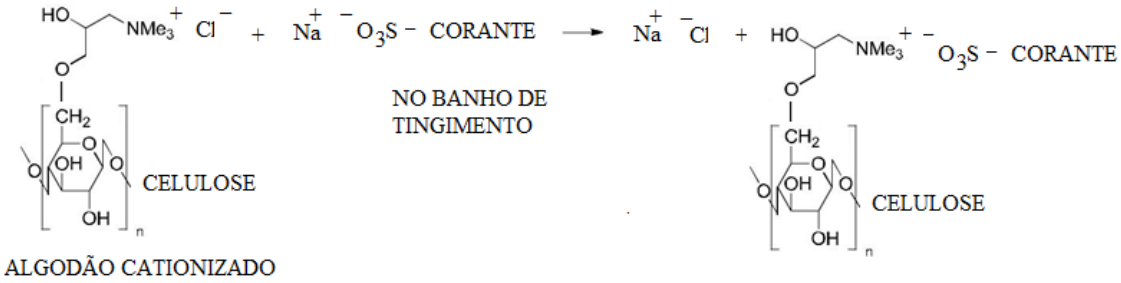


Fonte: Vries *et al.* (2014).

Com isso, a força eletrostática entre corante aniônico e a fibra catiônica gera uma atração mais acetuada, eliminando-se a repulsão e levando à formação de uma ligação iônica entre corante e a fibra. Essa ligação permite um esgotamento do banho maior do que nos tingimentos tradicionais. Dispensa-se a presença de eletrólitos, que no tingimento tradicional, atuam para reduzir a repulsão entre fibra aniônica e corantes aniônicos (VRIES *et al.,* 2014).

Hauser e Tabba (2002) ainda destacam outros pontos positivos desta cationização são a menor quantidade de água exigida e menores tempos de processo (Figura 23).

Figura 23 — Reação corante fibra cationizada



Fonte: Vries *et al.,* 2014.

A diferença do EPTAC, em relação aos anteriores, está na massa molar (EPTAC - 135,5 $g.mol^{-1}$). Enquanto essa permite que se difunda no interior da estrutura molecular da fibra (regiões amorfas), tornando-a catiônica por inteiro, outros produtos têm massa molares muito maiores e atuam apenas superficialmente na fibra de algodão (massa molar de uma poliamina está entre 2.000 a 3.000 $g.mol^{-1}$). Os corantes reativos têm massa molares que variam entre 250 e 600 $g.mol^{-1}$.

Hauser e Tabba (2002) realizaram estudo sobre a química do tingimento de algodão cationizado com o CHTAC. Desse estudo, os autores concluíram que para a maioria dos corantes comerciais existentes -que apresentam grupos reativos diferentes, os resultados de aumento do rendimento tintorial- a não necessidade do uso de sal (eletrólito) no banho de tingimento e a solidez das cores a lavagem, a suor, a atrito e a luz, se revelou igual aos tingimentos tradicionais ou até maior do que eles. Dentre os grupos reativos estudados estão o monofluor triazínico, o monocloro difluor pirimidínico, o nicotino triazínico e o vinil sulfônico. Estes grupos reativos podem ser associados a corantes comerciais, como os Novacron F da Huntsman, os Drimaren X da Archroma e o Remazóis da Dystar.

2.7.1.4.1 Aplicação do CHTAC nas fibras celulósicas

Segundo Harshem (2006), é possível fazer a preparação e cationização em separado ou em um único estágio. No estudo, foram testados os mais diferentes processos de pré-tratamento utilizando junto e em separado o CHTAC.

Os produtos são compatíveis com os compostos químicos usualmente utilizados na purga; o processo pode ser realizado ao mesmo tempo. Já nos alvejamentos e pré-alvejamentos,

é preciso ter atenção pois nem todos os auxiliares são compatíveis com o processo em um só estágio.

As quantidades de produto foram ajustadas para cores claras para que não houvesse manchamento, já que nos seguidos trabalhos realizados Mandal (2013) sempre menciona comentários sobre o manchamento nas cores claras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Sob esse título nesta parte do trabalho são apresentados, em paralelo, todos os matérias, métodos, os produtos, as condições experimentais e os equipamentos utilizados nos experimentos.

3.1 MATERIAIS

No experimento foram realizados diversos tingimentos com corantes reativos sendo selecionados os mais representativos nos processos da indústria têxtil.

Esses tingimentos foram feitos em uma malha, com fios de mesma procedência, para assim poder garantir melhor reprodutibilidade nos resultados finais.

Antes de qualquer ensaio todos os equipamentos foram previamente calibrados.

3.1.1 Fibra

O material selecionada foi a fibra de algodão, não só por ser ainda de maior representatividade no mercado têxtil, como também pela necessidade de inovação nos seus processos de beneficiamentos, pelo fato de proporcionar maior economia de utilizar menos produtos químicos no processo.

3.1.2 Fio

O fio escolhido foi Ne 30/1 penteados, por ser um dos mais comercializados no mercado, material cedido pela fiação TBM -Têxtil Bezerra de Menezes LTDA.

3.1.3 Malha

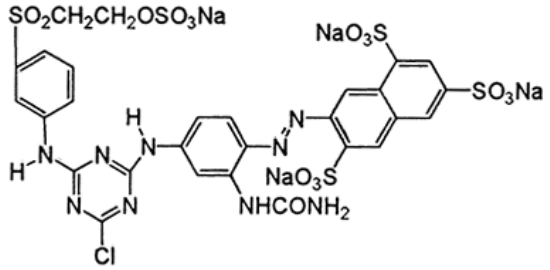
Com o fio foi confeccionada a malha de gramatura 160 $g.m^{-2}$. Esse tipo de malha foi escolhido por ter uma grande representatividade no mercado, sendo usado para camisetas, vestidos, moda íntima e outros.

A malha foi feita no laboratório de malharia do Centro Universitario FEI.

3.1.4 Corantes

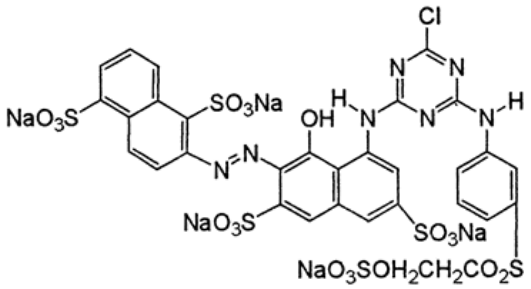
Nos ensaios foram utilizados os corantes reativos com maior representatividade na tricromias (Yellow 145, Red 195 e Blue 222) do mercado brasileiro e o corante turquesa (Blue 21), segundo maior em representatividade no mercado (cerca de 15%), ficando apenas atrás do corante preto (mix). Esses produtos foram cedidos pela OV Chemicals. Suas estruturas moleculares estão representadas nas Figuras, 24 ,25 ,26 e 27 abaixo.

Figura 24 — OVECROM AMARELO 3RS - Y.145 (bifuncional).



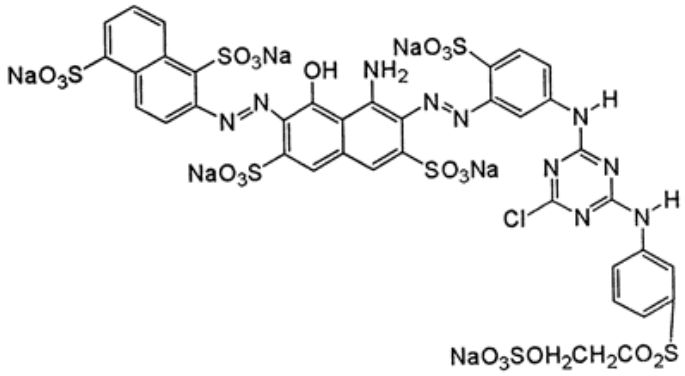
Fonte: site http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-yellow-145.html. Acessado em 17 jun. 2017.

Figura 25 — OVECROM VERMELHO 3BS R.195(bifuncional).



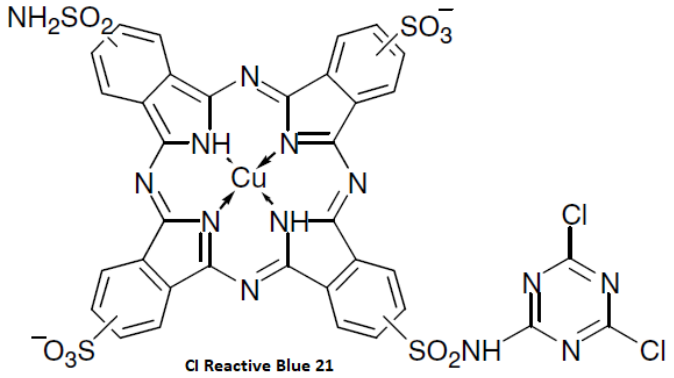
Fonte: http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-195.html. Acessado em 17 jun. 2017.

Figura 26 — OVECROM AZUL C3G B.222 (bifuncional).



Fonte: http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-222.html. Acessado em 17 jun. 2017.

Figura 27 — OVECROM TURQUESA G 200 B.21.

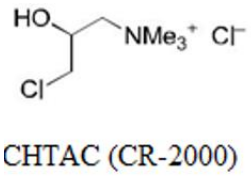


Fonte: Broadbent, 2000

3.1.5 Reagente catiônico

O reagente catiônico escolhido foi o CR 2000 (65% CHTAC), da Dow Química Company, por ter um efeito em grau molecular, possibilitando obter uma grande variedade de cores e adaptando a cationização para cada tipo de intensidade de cor desejada. A estrutura molecular do CHTAC está representada na Figura 28.

Figura 28 — Estrutura molecular CHTAC



Fonte: Adaptado de Vris *et al.,* 2014.

3.1.6 Auxiliares Químicos

- Peroxido de Hidrogênio 200V (H_2O_2), marca: Synth;
- Hidróxido de Sódio (NaOH), Marca: Synth, Concentração: 50%;
- Sulfato de sódio, Marca: Química Moderna, Pureza: 99,0%;
- Carbonato de Sódio($NaCO_3$), álcali fornecido por Synth pureza 99,5%;
- Ácido Cítrico, O-CID CA, concentração: 50%;
- O-Disperse APN – produto para ensaboamento;

- O-Wash Jet – detergente não iônico;
- O-Redut TS-eliminador de peroxido – base tiossulfato;

3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Nesse topico estão descritos os equipamentos utilizados para realizar os tingimentos e testes.

3.2.1 Maquina de malharia circular

Foi utilizada a máquina de malharia Tricolab, do laboratório de malharia do Departamento de Engenharia Têxtil do Centro Universitario da FEI.

3.2.2 Balança

Para pesar os substratos, os corantes e todos os outros auxiliares foi utilizada essa mesma balança de laboratório com resolução de miligramas.

3.2.3 Vidraria

Para diluir os corantes e auxiliares (quando necessário) empregou-se um balão volumétrico de 100 mL e um Erlenmeyer de 250 ml.

3.2.4 Pipeta

A pipetagem foi feita com uma pipeta Rainin, devidamente calibrada, com precisão variando entre 0,01 e 10 mL.

3.2.5 Máquinas de tingimento e preparação

Para os tingimentos foram utilizadas máquinas HT da Mathis, com capacidade de 18 tubos simultâneos.

3.2.6 Espectrofotômetro

Foi utilizado um espectrofotômetro da marca Xrite, para leitura da cor das malhas tintas. O software utilizado foi o Color iControl Software.

3.2.7 Equipamentos de solidez

- *Wash tester Mathis*, nos testes de solidez a lavagem
- *Crock meter Mathis*, nos testes de solidez a fricção
- *Xenotest*; nos testes de solidez a luz
- Testemunho multifibras, tecido com varias fibras diferentes utilizados nos testes de solidez a lavagem para medir o desbote;

3.2.8 Smart Liquor e Color Star - Mathis

A Smart Liquor é uma máquina de laboratório que serve para o monitorar tingimentos por esgotamento, e a Color Star é uma máquina de tingimento por esgotamento idêntica à de produção. A Smart Liquor consegue obter automaticamente todos os dados do tingimento, pois o banho de tingimento circula continuamente entre a máquina de tingir (Color Star) e as cubetas de um espectrofotômetro da Smart-Liquor. A Figura 29 mostra a Smart Liquor e a Color Star.

Com esse sistema é possível monitorar: curvas de montagem dos corantes, pH, temperatura, esgotamento.

Figura 29 — Smart Liquor e Color Star

Fonte: Catalogo de vendas Mathis, 2016.

3.3 PROCEDIMENTO

Neste tópico serão descritos os procedimentos e processos utilizados durante todas as fases dos testes.

3.3.1 Preparação das Malhas

Para preparar as malhas de algodão foram utilizadas duas preparações diferentes, como ocorre em um processo industrial. Nas cores claras, a malha foi pré-alvejada em uma relação de banho de 1:10, utilizando 6 $g \cdot L^{-1}$ peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 2 $g \cdot L^{-1}$ soda cáustica e 2 $g \cdot L^{-1}$ detergente (O-WASH JET). O procedimento foi feito por esgotamento em 60 minutos e à 98 ºC. Após o processo de alvejamento, o banho foi devidamente neutralizado para pH 5-6 com ácido cítrico e utilizado 2 $g \cdot L^{-1}$ do eliminador de peróxido (O-REDUT TS).

Na preparação para cores médias e escuras, foi feito uma purga na malha, utilizando uma relação de banho 1:10, com 2 $g \cdot L^{-1}$ de detergente/emulgador (O-WASH JET) e 4 $g \cdot L^{-1}$ de soda cáustica 50 ºBé. O procedimento foi feito por esgotamento em 45 minutos e a 80 ºC. Nas malhas que foram cationizadas utilizou-se o mesmo banho da purga.

3.3.2 Cationização

A cationização foi feita em metade das malhas para que pudesse ser realizado o comparativo, em divisão por cores. Essa etapa teve como objetivo obter o melhor rendimento dos corantes com o menor uso do produto cationizador.

Para cores claras (0,1 % do corante em relação ao peso do material) foi feita a aplicação de 20 $g \cdot L^{-1}$ do CR 2000(CHTAC) e de soda cáustica 50 ºBé 15 $g \cdot L^{-1}$. O procedimento se fez por esgotamento em 50 minutos a 60 ºC.

Nas cores médias (1,0 % corante em relação ao peso do material) foi feita a aplicação de 30 $g \cdot L^{-1}$ CR 2000 (CHTAC) de soda cáustica 50 ºBé 25 $g \cdot L^{-1}$. O procedimento se deu por esgotamento em 50 minutos a 60 ºC, com o mesmo banho da purga.

E nas cores escuras (3,00% de corante em relação ao peso do material) foram aplicados 50 $g \cdot L^{-1}$ CR 2000 e 40 $g \cdot L^{-1}$ de soda cáustica 50 ºBé. O procedimento foi feito por esgotamento 50 minutos a 60 ºC, com o mesmo banho da purga.

Após o tratamento de cationização, todos os banhos foram neutralizados para pH 5-6 com ácido cítrico.

3.3.3 Procedimento de tingimento

Após o tratamento as massas dos corpos de prova foram ajustados para 8 gramas, para que os tingimentos fossem realizados numa relação de banho 1:10. Esses foram tingidos com os corantes selecionados nas contrações de 0,1 %, 1,0 % e 3,0 % de total dos corantes em relação ao peso da fibra, sendo que 0,1% é considerado cores claras, e o material usado foi o alvejado. Nos tingimentos de cores médias (1,0 %) e escuras (3,0 %) foram utilizadas as malhas purgadas.

As quantidades de sal e álcali, nos tingimentos tradicionais, foram seguidas pelo catálogo da OV Chemicals, distribuidor do corante na Tabela 5.

Tabela 5 — Quantidades indicativas de sal e álcali nos tingimentos com corantes reativos.

TABELA SAL - BARRILHA PARA OVECROM

%CORANTE	SAL	BARRILHA
<0.1	20	5
0.1 - 0.5	20-25	5-7
0.5 - 1.0	25-40	7-10
1.0 - 2.0	40-50	10-13
2.0 - 3.0	50-60	13-15
3.0 - 5.0	60-80	15-20
5.0 - 7.0	80-90	20
>7.0	100	20

Fonte: Catalogo de corantes reativos OVECROM, 2014.

3.3.3.1 Tingimentos com processo tradicional

No processo com algodão tradicional, em cada caneca foi feita a adição da água e dos auxiliares de tingimento e, em seguida, do material têxtil. Esse banho foi agitado por 5 minutos na Mathis HT à temperatura ambiente e, em seguida, adicionou-se o sal.

Após 5 minutos, adicionou-se o corante, e a máquina rodou mais 15 minutos à temperatura ambiente antes do aquecimento para 60 ºC com gradiente de 1,5 $ºC \cdot min^{-1}$. Quando a temperatura chegou a 60 ºC, a máquina rodou mais 5 minutos e foi feita a adição do álcali.

O banho com corante, sal, álcali e auxiliares ficou na máquina por mais 45 minutos. Após o que, a máquina foi resfriada para 40 ºC e a primeira amostra de banho foi retirada (amostra do final do tingimento), sendo o restante do banho descartado para o efluente.

Encheu-se cada caneca com um novo banho, na relação de banho 1:10 e adicionou-se ácido cítrico para neutralizar o pH do tecido (para cores claras 1 $g \cdot L^{-1}$, cores médias e escuras

3 g·L^{-1}). O banho foi aquecido a 50 ºC, circulou por 10 minutos e retirou-se uma amostra do banho de neutralização, sendo o restante do banho descartado.

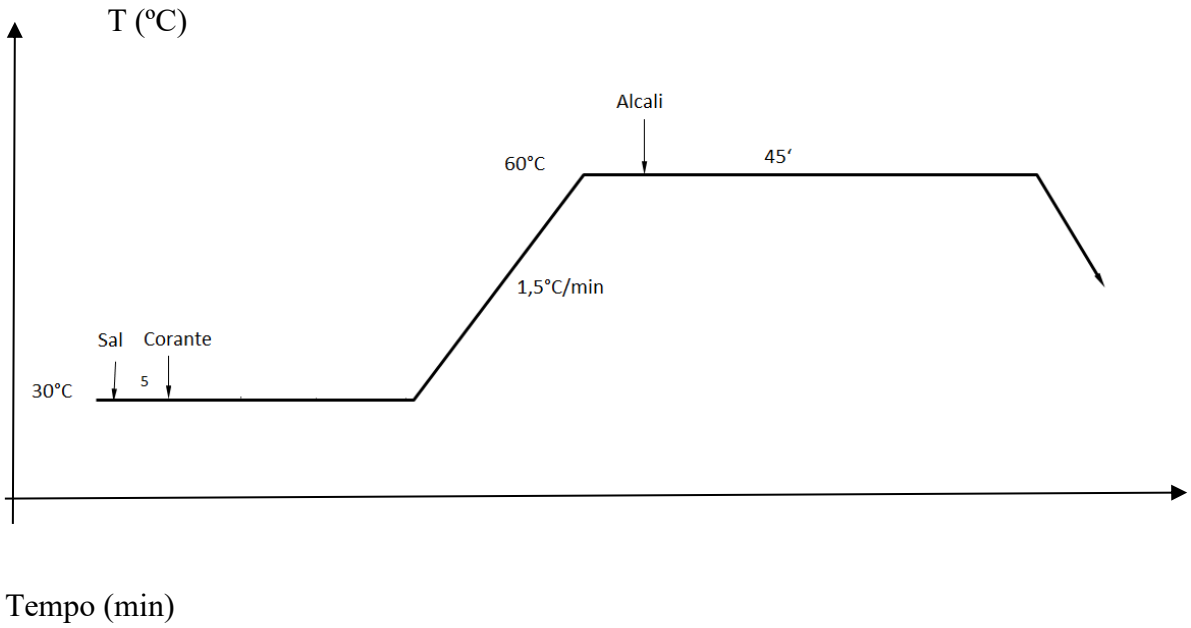
Novamente a caneca foi enchida com um novo banho numa relação de 1:10, dessa vez com o produto para ensaboamento (2g·L^{-1} O-DISPERSE APN). Nas cores claras, o ensaboamento foi feito a 70 ºC, aumentando a temperaturado banho com um gradiente de 2,0 ºC·min^{-1}, com o banho circulando por 20 minutos. Nas cores médias e escuras, o ensaboamento foi feito a 98 ºC, com a temperatura ambiente aumentando a temperatura final em um gradiente de 2,0 ºC·min^{-1} e o banho circulando por 20 minutos. Após o ensaboamento, foi retirada uma amostra do banho e descartando-se o restante.

Após a avaliação do banho residual do ensaboamento, foi observada a necessidades de novos banhos. Caso fosse necessário um segundo ensaboamento, ele se fazia novamente com o produto para ensaboamento (2 g·L^{-1} O-DISPERSE APN). O ensaboamento era feito a 70 ºC, aumentando a temperatura em um gradiente de 2,0 ºC·min^{-1}, e o banho circulando por 20 minutos. Após esse segundo ensaboamento foi retirada uma amostra do banho e descartou-se o restante. Caso fossem necessários ensaboamentos adicionais, por ainda haver corante no banho residual, eram feitas séries de enxagues de 10 minutos a 50 ºC até que não houvesse mais corante no banho.

Em todo o processo, o material têxtil ficou dentro da caneca, sendo retirado apenas com o banho sem corante.

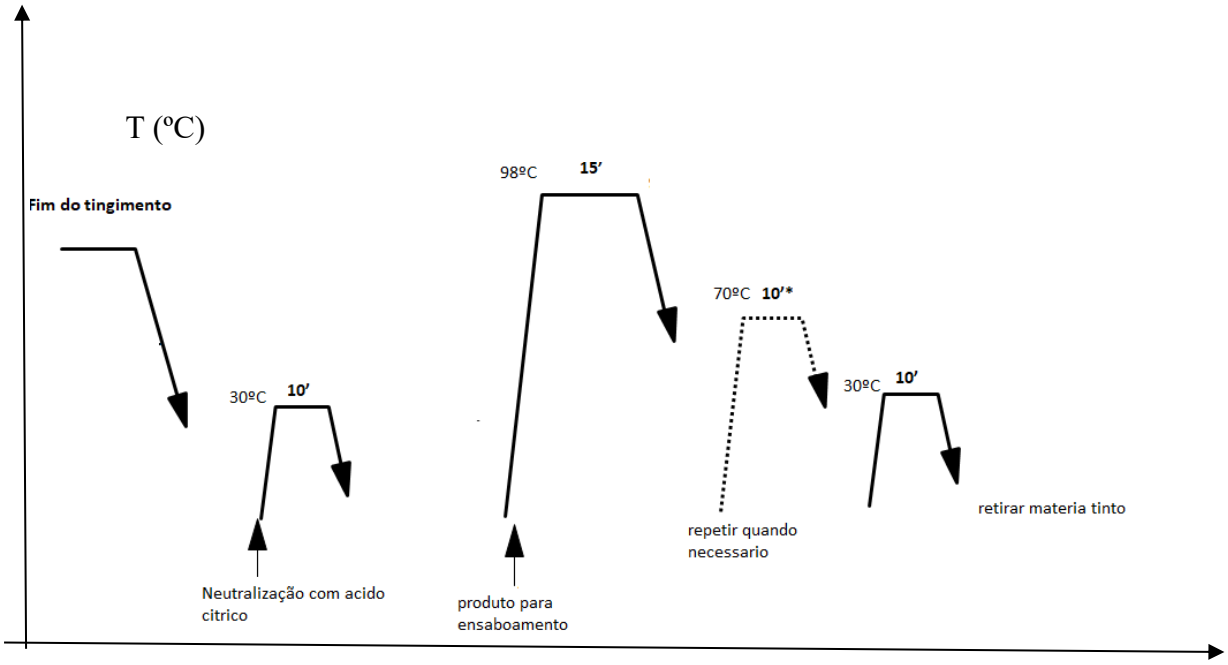
A Figura 30 apresenta o perfil tempo-temperatura na fase de tingimento do processo tradicional e a Figura 31 mostra o ensaboamento.

Figura 30 — Perfil tempo-temperatura na fase de tingimento do processo tradicional.



Fonte: Catalogo de tingimento com corantes reativos OVECROM, OV Chemicals, 2017.

Figura 31 — Perfil tempo-temperatura na fase de esboamento do processo tradicional.



Fonte: Catalogo de corantes reativos Drimaren CL, Archroma, 2016.

Os tingimentos feitos com OVECROM TURQUESA G 200 foram realizados a 80 ºC, seguindo recomendações do fabricante. Todo o restante do processo foi o mesmo.

As amostras cationizadas foram tingidas com as mesmas quantidades de corante (0,1 %, 1,0 % e 3,0 %) e foi respeitada a quantidade de álcali, porém, sem o uso do sal.

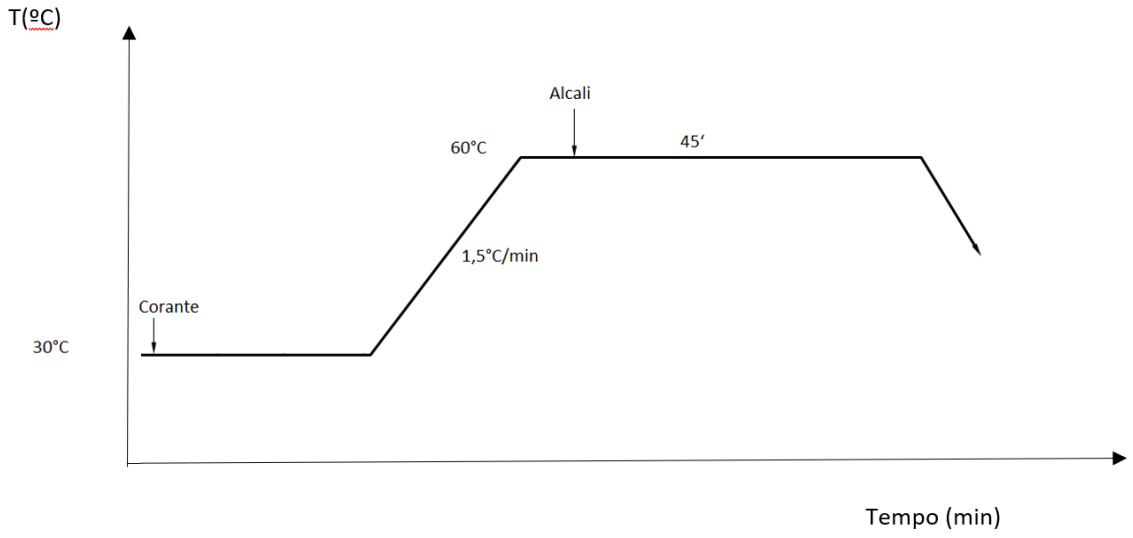
3.3.3.2 Tingimentos com processo algodão cationizado

No processo com algodão cationizado, foram seguidos os mesmos passos dos tingimentos tradicionais, porém, sem a necessidade de adição de sal no início do tingimento.

Em todo o processo, o material têxtil ficou dentro da caneca, sendo retirado apenas com o banho sem corante.

Os tingimentos, feitos com OVECROM TURQUESA G 200, foram realizados a 80 ºC, ao invés de 60 ºC por indicação do fabricante. Todo o restante do processo foi o mesmo, resultando o perfil tempo x temperatura para as malhas cationizadas (Figura 32). O ensaboamento possui o mesmo perfil do tingimento tradicional (Figura 31).

Figura 32 — Perfil tempo-temperatura na fase de tingimento do processo tradicional.



Fonte: Autor.

3.3.3.3 Receitas

As receitas de tingimento usadas estão na tabela 6, tal como a numeração dos corpos de prova.

Tabela 6 — Receitas dos tingimentos.

Número	Receita	Método
1	0,100% OVECROM AMARELO 3RS	Tradicional
2		Cationizado
3	0,100% OVECROM VERMELHO 3BS	Tradicional
4		Cationizado
5	0,040%OVECROM AMARELO 3RS 0,040% OVECOM VERMELHO 3BS 0,040% OVECROM AZUL C3G	Tradicional
6		Cationizado
7	0,100% OVECROM TURQUESA G 200	Tradicional
8		Cationizado
9	1,000% OVECROM AMARELO 3RS	Tradicional
10		Cationizado
11	1,000% OVECROM VERMELHO 3BS	Tradicional
12		Cationizado
13	0,400%OVECROM AMARELO 3RS 0,400% OVECOM VERMELHO 3BS 0,400% OVECROM AZUL C3G	Tradicional
14		Cationizado
15	1,000% OVECROM TURQUESA G 200	Tradicional
16		Cationizado
17	3,000% OVECROM AMARELO 3RS	Tradicional
18		Cationizado
19	3,000% OVECROM VERMELHO 3BS	Tradicional
20		Cationizado
21	1,000%OVECROM AMARELO 3RS 1,000% OVECOM VERMELHO 3BS 1,000% OVECROM AZUL C3G	Tradicional
22		Cationizado
23	3,000% OVECROM TURQUESA G 200	Tradicional
24		Cationizado
25	6,000% OVECROM SUPER PRETO R	Tradicional
26		Cationizado

Fonte: Autor.

Após os tingimentos, foram feitas as leituras no espectrofotômetro de intensidade de cor, separados os banhos residuais e feitos os testes de solidez.

Para o estudo da reprodutibilidade, os tingimentos com corantes cationizados foram reduzidos e feita uma leitura no espectrofotômetro da diferença colorística entre uma partida e outra.

Foram desenvolvidos os seguintes testes de solidez: teste a lavação ISO 105 C06, na máquina *Wash Tester* da Mathis; testes de solidez ao atrito no *Crock Meter*, conforme a norma ISO 105 X12; e testes de solidez a luz, no laboratório de pesquisa têxtil do Centro Universitário FEI, conforme a ISO 105 B02.

Após todos os testes, foi realizada uma análise comparativa nas quantidades de insumos utilizadas nos tingimentos e feitos alguns tingimentos comparativos na Smart Liquor para ilustração da economia de tempo e curvas de montagem dos corantes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Sob esse título, são apresentados a seguir, os dados e os resultados das analises da qualidade dos tingimentos observando a sua cor e a sua igualização. Também apresenta os resultaods das analises da solidez dos tingimentos e da diferença de insumos entre os processos.

4.1 ANÁLISE DA QUALIDADE DOS TINGIMENTOS

Neste item observam-se os resultados dos apsectos técnicos do tingimento com algodão cationizado, e a comparação com o processo tradicional.

4.1.1 Igualização

Diferentemente do tingimento com algodão tradicional, a malha cationizada tem afinidade pelos corantes reativos; isso faz com que se tenha que controlar a quantidade de pontos cationizados da fibra ou utilizar algum tipo de igualizante. Em caso de se utilizar muito produto cationizdor e pouco corante, pode-se gerar problemas nas cores claras. No experimento, para as cores claras, a sugestão foi fazer uma cationização com menos quantidade de CHTAC, gerando, assim, menos pontos catiônicos na fibra, e aumentou a chance de um tingimento bem igualizado. Nesse aspecto, todos os testes foram bem-sucedidos, e mesmo em cores claras, todos os tingimentos foram igualizados. A análise desse quesito é apenas o aspecto visual e o estético.

4.1.2 Análise da colorística dos tingimentos

Esse subitem expõe uma análise onde se observa o "L", "a","b" de cada tingimento e um comparativo da força colorística que esses dados representam. Nessa análise foi mais conveniente agrupar os corantes por cor e não por intensidade.

Para as analises foram tingidas as amostras na malha tradicional e na malha cationizada, sendo repetidas três vezes nesta última para comprovar a reprodutibilidade.

A Tabela 7 apresenta a análise colorística dos tingimentos feitos com OVECROM AMARELO 3RS em suas concentrações.

Tabela 7 — Análise colorística dos tingimentos com OVECROM AMARELO 3RS.

Receita	Processo	L	a	b	%Força
0,100% OVECROM AMARELO 3RS	**Tradicional**	87,54	6,57	36,92	
	Cationizado	84,25	7,56	39,34	123,04
Repetição 1	**Cationizado**	84,75	7,22	39,01	122,70
Repetição 2	**Cationizado**	84,95	7,35	38,8	122,50
	Média Cationizado	84,65	7,38	39,05	122,75
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		2,89	-0,81	-2,13	23%
1,000%OVECROM AMARELO 3RS	**Tradicional**	73,59	24,22	67,73	
	Cationizado	72,1	25,72	68,49	115,14
Repetição 1	**Cationizado**	71,9	25,25	68,01	115,87
Repetição 2	**Cationizado**	71,5	26,08	68,65	116,14
	Média Cationizado	71,83	25,68	68,38333	115,72
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		1,76	-1,46	-0,65	16%
3,000%OVECROM AMARELO 3RS	**Tradicional**	70,57	37,25	-7,56	
	Cationizado	69,47	38,4	-7,82	110,74
Repetição 1	**Cationizado**	69,55	38,28	-8,01	115,87
Repetição 2	**Cationizado**	68,91	38,1	-8,17	116,14
	Média Cationizado	69,31	38,26	-8	114,25
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		1,26	-1,01	0,44	15%

Fonte Autor.

Nos tingimentos com OVECROM AMARELO 3RS é pode-se observar um ganho colorístico em todas as concentrações tintas, em cores claras o ganho 23% e cores médias e escuras o ganho de 15%.

É possivel observar alterações nos “L”, “a”,”b” mostrando que há alem do ganho na intensidade da cor, há pequenas distorções no matiz.

A Tabela 8 apresenta os dados das análises colorísiticas dos tingimentos com OVECROM VERMELHO 3BS.

Tabela 8 — Análise colorística dos tingimentos com OVECROM VERMELHO 3BS.

Receita	Processo	L	a	b	%Força
0,100% OVECROM VERMELHO 3BS	**Tradicional**	70,57	37,25	-7,56	
	Cationizado	69,47	38,4	-7,82	110,74
Repetição 1	**Cationizado**	69,88	38,4	-7,67	109,23
Repetição 2	**Cationizado**	70,2	38,4	-7,51	107,11
	Média Cationizado	69,85	38,40	-7,67	109,03
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		0,37	-1,15	-0,05	9%
1,000% OVECROM VERMELHO 3BS	**Tradicional**	46,52	57,89	-1,78	
	Cationizado	46,67	58,19	-0,85	101,08
Repetição 1	**Cationizado**	46,88	57,87	-0,81	100,5
Repetição 2	**Cationizado**	46,63	58,25	-0,83	101,16
	Média Cationizado	46,73	58,10	-0,83	100,91
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		-0,21	-0,21	-0,95	1%
3,000% OVECROM VERMELHO 3BS	**Tradicional**	37,27	35,92	78,86	
	Cationizado	38,04	36,42	80,07	96,29
Repetição 1	**Cationizado**	37,6	35,97	80,45	99,3
Repetição 2	**Cationizado**	37,9	36,01	79,7	98,5
	Média Cationizado	37,85	36,13	80,07	98,03
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		-0,58	-0,21	-1,21	-2%

Fonte Autor.

É possível observar na tabela o ganho na força colorísitica em cores claras de, aproximadamente, 9%, nas intensidades médias e escuras praticamente não houve ganho signifiatico na intensidade colorística (tão pouco perda); porém em todas as concentrações, quando observamos as diferenças nas coordenadas “L”, “a”,”b” pode-se ver uma alteração de matiz, observado principalemente no Δ b.

Na Tabela 9, vemos os dados das coordenadas coloristicas dos tingimentos feitos com tricromia, OVECROM AMARELO 3RS, OVECROM VERMELHO 3BS e OVECROM AZUL C3G. Esses corantes estão em equilíbrio nas receitas (cores claras 0,040% de cada corante, cores médias 0,400% de cada corante e cores escuras 1,000% de cada corante na receita).

Tabela 9 — Análise colorística dos tingimentos com tricromia.

Receita	Processo	L	a	b	%Força
0,040%OVECROM AMARELO 3RS 0,040%OVECROM VERMLHO 3BS 0,040% OVECROM AZUL C3G					
	Tradicional	70,78	8,56	-0,48	
	Cationizado	68,55	7,88	-0,6	120,49
Repetição 1	**Cationizado**	68,27	7,56	-0,58	122,01
Repetição 2	**Cationizado**	69,01	7,65	-0,55	119,85
	Média Cationizado	68,61	7,70	-0,58	120,78
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		2,17	0,86	-0,48	21%
0,400%OVECROM AMARELO 3RS 0,400%OVECROM VERMLHO 3BS 0,400% OVECROM AZUL C3G					
	Tradicional	37,73	12,16	-1,02	
	Cationizado	36,87	10,95	-0,93	106,01
Repetição 1	**Cationizado**	36,56	10,66	-0,9	106,87
Repetição 2	**Cationizado**	36,61	10,82	-0,93	106,41
	Média Cationizado	36,68	10,81	-0,92	106,42
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		1,12	1,34	-0,09	6%
1,000%OVECROM AMARELO 3RS 1,000%OVECROM VERMLHO 3BS 1,000% OVECROM AZUL C3G					
	Tradicional	23,81	10,98	-0,62	
	Cationizado	23,01	10,25	-0,52	106,73
Repetição 1	**Cationizado**	23,25	10,35	-0,51	106,02
Repetição 2	**Cationizado**	23,21	10,1	-0,55	106,23
	Média Cationizado	23,16	10,23	-0,53	106,34
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		0,60	0,88	-0,07	6%

Fonte Autor.

Na tabela observa-se o ganho na força colorística. Nos tingimentos com cores claras há um ganho colorístico de mais de 20%; enquanto que nas cores médias e escuras há ganhos menores, 6%.

Quando analisamos as coordenadas “L”, “a”,”b” surgem grandes distorções entre os tingimentos em malhas tradicionais e em malhas cationinadas que mostram nitadas mudanças no matiz das cores tricromátricas. Para o desenvolvimento de cores, seria necessário um novo banco de dados, feito sobre malha cationizada.

A Tabela 10 mostra os dados da análise das coordenadas colorimétricas nos tingimentos com OVECROM TURQUESA G.

Tabela 10 — Análise colorística dos tingimentos com OVECROM TURQUESA G.

Receita	Processo	L	a	b	%Força
0,100%OVECROM TURQUESA G	**Tradicional**	82,07	-21,22	-13,34	
	Cationizado	79,84	-21,9	-13,16	120,49
Repetição 1	**Cationizado**	79,21	-21,71	-13	120,49
Repetição 2	**Cationizado**	79,55	-21,96	-13,1	119,56
	Média Cationizado	79,53	-21,86	-13,09	119,48
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		2,52	0,74	-0,24	20%
1,000% OVECROM TURQUESA G	**Tradicional**	60,9	-31,43	-22,77	
	Cationizado	57,87	-33,56	-23,3	154,56
Repetição 1	**Cationizado**	57,52	-33,23	-23,36	155,69
Repetição 2	**Cationizado**	57,63	-33,22	-23,22	155,21
	Média Cationizado	57,67	-33,34	-23,29	155,15
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		3,27	1,79	0,45	55%
3,000%OVECROM TURQUESA G	**Tradicional**	53,43	-33,07	-27,17	
	Cationizado	51,34	-34,08	-26,86	174,74
Repetição 1	**Cationizado**	51,66	-34,08	-26,86	174,74
Repetição 2	**Cationizado**	51,32	-34,1	-26,9	174,8
	Média Cationizado	51,44	-34,09	-26,87	174,76
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		2,11	1,03	-0,27	75%

Fonte Autor.

É possivel observar na tabela 10 que no corante OVECROM TURQUESA G, o ganho de na intensidade coloristica aumenta, conforme aumenta-se a quantidade de corante no banho, isso porque existem mais pontos interação onde o corante pode ligar-se com a fibra, que também ajuda a diminuir a quantidade de corante hidrolisado.

Nesse caso analisar os deltas “L”, “a”,”b” é mais dificil devido à grande diferença na intensidade colorística; é possivel ver maiores diferenças no Δ a; porém, seria necessario um ajuste na intensidade da cor, para uma melhor analise das coordenadas.

Na Tabela 11, a análise colorística do tingimento com corante OVECROM SUPER PRETO R.

Tabela 11 — Análise colorística dos tingimentos com OVECROM SUPER PRETO R.

Receita	Processo	L	a	b	%Força
6,00% OVECROM SUPER PRETO R	**Tradicional**	13,23	1,01	-1,37	
	Cationizado	13,03	1,13	-1,07	101,05
Repetição 1	**Cationizado**	13,13	1,11	-1,1	101,21
Repetição 2	**Cationizado**	13,01	1,09	-1,09	101,52
	Média Cationizado	13,06	1,11	-1,09	101,26
		Δ L	**Δ a**	**Δ b**	**Ganho colorístico**
		0,22	-0,08	-0,28	1%

Fonte Autor.

Nos tingimentos com OVECROM SUPER PRETO R, praticamente não há mudança na cor; a força colorística se mantêm e as coordenadas colorimêtricas “L”, “a”,”b” têm deltas muito baixos, não perceptíveis a olhos não treinados.

4.1.3 Análise da solidez dos tingimentos

Nas análises de solidez, as amostras foram divididas em três grupos para facilitar a análise: cores claras, médias e escuras.

4.1.3.1 Testes da solidez nas cores claras

Os testes de solidez foram feitos para averiguar se as notas dos tingimentos dos corpos de prova cationizados não iriam sofrer perdas com relação ao processo convencional.

A Tabela 12 mostra as notas de solidez a lavagem nos tingimentos feitos em cores claras.

Tabela 12 — Solidez a lavagem dos tingimentos das cores claras.

TINGIMENTO nº	Solidez da cor a lavação ISO 105 C06		Nota no tecido Multifibras					
	RECEITA	PROCESSO	Acetato	Algodão	Poliamida	Poliester	Acrilico	Lã
1	0,100% OVECROM AMARELO 3RS(Y145)	Convencional	5	5	5	5	5	5
2		Cationizado	5	5	5	5	5	5
3	0,100% OVECRON VERMELHO 3BS(R195)	Convencional	5	5	5	5	5	5
4		Cationizado	5	5	5	5	5	5
5	0,040%OVECROM AMARELO 3RS 0,040%OVECROM VERMLHO 3BS 0,040% OVECROM AZUL C3G(B.222)	Convencional	5	5	5	5	5	5
6		Cationizado	5	5	5	5	5	5
7	0,100% OVECROM TURQUESA G 200(B.21)	Convencional	5	5	5	5	5	5
8		Cationizado	5	5	5	5	5	5

Fonte: Autor.

Na Tabela 12, é possível observar que em cores claras não há diferenças na solidez a lavagem e todas as notas são máximas. Isso ocorre, pois, quanto menor a quantidade de corantes nos tingimentos, maior a chance de o material ter uma ótima solidez a desbote a lavagem. É importante observar na avaliação que nos tingimentos com material cationizado não há perda de solidez. Na Tabela 13 são mostradas as avaliações da solidez a fricção nos tingimentos de cores claras.

Tabela 13 — Análise de solidez a fricção nos tingimentos das cores claras.

TINGIMENTO nº	Solidez da cor a fricção ISO 105 X12		Nota	
	RECEITA	PROCESSO	Seco	Úmido
1	0,100% OVECROM AMARELO 3RS(Y145)	Convencional	5	5
2		Cationizado	5	5
3	0,100% OVECRON VERMELHO 3BS(R195)	Convencional	5	5
4		Cationizado	5	5
5	0,040%OVECROM AMARELO 3RS 0,040%OVECROM VERMLHO 3BS 0,040% OVECROM AZUL C3G(B.222)	Convencional	5	5
6		Cationizado	5	5
7	0,100% OVECROM TURQUESA G 200(B.21)	Convencional	5	5
8		Cationizado	5	5

Fonte: Autor.

Assim como nos testes de solidez a lavagem, os testes de solidez a fricção têm as notas máximas mantidas, mostrando que não há perdas nas notas com a variação do processo. Atenta-se sempre ao fato de que, em cores claras, é comum conseguir a nota máxima, uma vez que resta pouco corante hidrolisado para ser eliminado nos ensaboamentos, fato que prejudica muito a solidez a fricção.

Na Tabela 14 pode-se verificar as notas comparativas de solidez a luz nos tingimentos das cores claras.

Tabela 14 — Análise de solidez a luz nos tingimentos das cores claras.

TINGIMENTO	**Solidez da cor a luz ISO 105 B02**		**Nota**
	RECEITA	PROCESSO	
1	0,100% OVECROM AMARELO 3RS(Y145)	Convencional	5
2		Cationizado	5
3	0,100% OVECRON VERMELHO 3BS(R195)	Convencional	2-3
4		Cationizado	3
5	0,040%OVECROM AMARELO 3RS 0,040%OVECROM VERMLHO 3BS 0,040% OVECROM AZUL C3G(B.222)	Convencional	2-3
6		Cationizado	2-3
7	0,100% OVECROM TURQUESA G 200(B.21)	Convencional	2-3
8		Cationizado	3

Fonte: Autor.

É possível observar que a solidez da cor a luz é, praticamente, inalterada; a diferença de 0,5 ponto na solidez a luz pode ser explicada pelo aumento na força colorística: quanto maior a intensidade da cor, maior a solidez a luz do material.

4.1.3.2 Testes de solidez nas cores medias

A Tabela 15 mostra as notas de solidez a lavagem nos tingimentos feitos com cores médias.

Tabela 15 — Notas de solidez a lavagem nos tingimentos das cores médias.

TINGIMENTO nº	Solidez da cor a lavação ISO 105 C06		Nota no tecido Multifibras					
	RECEITA	PROCESSO	Acetato	Algodão	Poliamida	Poliester	Acrilico	Lã
9	1,000% OVECROM AMARELO 3RS(Y145)	Convencional	5	5	5	5	5	5
10		Cationizado	5	5	5	5	5	5
11	1,000% OVECRON VERMELHO 3BS(R195)	Convencional	5	4	5	5	5	5
12		Cationizado	5	5	5	5	5	5
13	0,400%OVECROM AMARELO 3RS 0,400%OVECROM VERMLHO 3BS 0,400% OVECROM AZUL C3G(B.222)	Convencional	5	5	5	5	5	5
14		Cationizado	5	5	5	5	5	5
15	1,00% OVECROM TURQUESA G 200(B.21)	Convencional	5	5	5	5	5	5
16		Cationizado	5	5	5	5	5	5

Fonte: Autor.

Na Tabela 15 de cores médias é possível verificar que as notas são mantidas, e existe o ganho de 1 ponto no caso do OVECROM VERMELHO 3BS.

A Tabela 16 mostra as notas de solidez a fricção.

Tabela 16 — Notas de solidez a fricção nos tingimentos das cores médias.

TINGIMENTO nº	Solidez da cor a fricção ISO 105 X12		Nota	
	RECEITA	PROCESSO	Seco	Úmido
9	1,000% OVECROM AMARELO 3RS(Y145)	Convencional	5	4-5
10		Cationizado	5	5
11	1,000% OVECROM VERMELHO 3BS(R195)	Convencional	5	4-5
12		Cationizado	5	4-5
13	0,400%OVECROM AMARELO 3RS 0,400%OVECROM VERMLHO 3BS 0,400% OVECROM AZUL C3G (B.222)	Convencional	5	4-5
14		Cationizado	5	5
15	1,00% OVECROM TURQUESA G 200(B.21)	Convencional	5	4
16		Cationizado	5	4-5

Fonte: autor.

Também pode-se verificar o ganho de meio ponto em alguns casos. Isso ocorre graças a ligação corante-fibra e a minimização de corantes hidrolisados, tendo em vista que os ganhos são na solidez a úmido.

Na Tabela 17, observam-se as notas de solidez a luz; na maior parte dos testes as notas se matêm, no caso to OVECROM TURQUESA G 200, nota-se o ganho de meio ponto. Esse ganho pode ser explicado pela diferença na força colorística, (Tabela 10) e quanto maior a intensidade da cor, maior a solidez a luz do material.

Tabela 17 — Notas de solidez da cor a luz nos tigimentos das cores médias.

TINGIMENTO nº	**Solidez da cor a luz ISO 105 B02**		**Nota**
	RECEITA	PROCESSO	
9	1,000% OVECROM AMARELO 3RS(Y145)	Convencional	6
10		Cationizado	6
11	1,000% OVECROM VERMELHO 3BS(R195)	Convencional	3-4
12		Cationizado	3-4
13	0,400%OVECROM AMARELO 3RS 0,400%OVECROM VERMLHO 3BS 0,400%OVECROM AZUL C3G (B.222)	Convencional	3
14		Cationizado	3
15	1,00% OVECROM TURQUESA G 200(B.21)	Convencional	3-4
16		Cationizado	4

Fonte: autor.

4.1.3.3 Testes de solidez nas cores escuras

Na Tabela 18 é possível observar que as notas são mantidas, com relação aos tingimentos tradicionais, tendo novamente um pequeno ganho no vermelho.

Tabela 18 — Notas de solidez da cor a lavagem nos tigimentos das cores escuras.

TINGIMENTO nº	Solidez da cor a lavação ISO 105 C06		Nota no tecido Multifibras					
	RECEITA	PROCESSO	Acetato	Algodão	Poliamida	Poliester	Acrilico	Lã
17	3,000% OVECROM AMARELO 3RS(Y145)	Convencional	5	5	5	5	5	5
18		Cationizado	5	5	5	5	5	5
19	3,000% OVECRON VERMELHO 3BS(R195)	Convencional	5	4	5	5	5	5
20		Cationizado	5	4-5	5	5	5	5
21	1,000%OVECROM AMARELO 3RS 1,000%OVECROM VERMLHO 3BS 1,000% OVECROM AZUL C3G(B.222)	Convencional	5	4-5	5	5	5	5
22		Cationizado	5	4-5	5	5	5	5
23	3,00% OVECROM TURQUESA G 200(B.21)	Convencional	5	4	5	5	5	5
24		Cationizado	5	4	5	5	5	5

Fonte Autor.

A Tabela 19, é mostra que as notas da solidez da cor a fricção se mantêm, validando o processo. Há um pequeno ganho no tingimento com o corante vermelho.

Tabela 19 — Notas de solidez da cor a fricção nos tigimentos das cores escuras.

TINGIMENTO nº	Solidez da cor a fricção ISO 105 X12		Nota	
	RECEITA	PROCESSO	Seco	Úmido
17	3,000% OVECROM AMARELO 3RS(Y145)	Convencional	5	4
18		Cationizado	5	4
19	3,000% OVECROM VERMELHO 3BS(R195)	Convencional	5	3-4
20		Cationizado	5	4
21	1,000%OVECROM AMARELO 3RS 1,000%OVECROM VERMLHO 3BS 1,000% OVECROM AZUL C3G (B.222)	Convencional	5	4-5
22		Cationizado	5	4-5
23	3,00% OVECROM TURQUESA G 200(B.21)	Convencional	5	4
24		Cationizado	5	4

Fonte :autor.

Na Tabela 20 observa-se ainda que a solidez a luz também não é alterada no processo de cationização, e há um ganho muito grande na solidez do tingimento com o corante turquesa devido ao significativo aumento da força colorística.

Tabela 20 — Notas de solidez da cor a luz nos tigimentos das cores escuras.

TINGIMENTO nº	**Solidez da cor a luz ISO 105 B02**		**Nota**
	RECEITA	PROCESSO	
17	3,000% OVECROM AMARELO 3RS(Y145)	Convencional	6
18		Cationizado	6
19	3,000% OVECROM VERMELHO 3BS(R195)	Convencional	4
20		Cationizado	4
21	1,000%OVECROM AMARELO 3RS 1,000%OVECROM VERMLHO 3BS 1,000% OVECROM AZUL C3G (B.222)	Convencional	3-4
22		Cationizado	3-4
23	3,00% OVECROM TURQUESA G 200(B.21)	Convencional	4-5
24		Cationizado	6

Fonte :autor.

4.1.3.4 Solidez no tingimento com Preto

A tabela 21 mostra as notas de solidez a lavagem do tingimento com OVECROM SUPER PRETO R.

Tabela 21 — Solidez da cor a lavagem do preto.

TINGIMENTO nº	**Solidez da cor a lavação ISO 105 C06**		**Nota no tecido Multifibras**					
	RECEITA	PROCESSO	Acetato	Algodão	Poliamida	Poliester	Acrilico	Lã
17	6,000% OVECROM SUPER PRETO R	Convencional	5	4-5	5	5	5	5
18		Cationizado	5	4-5	5	5	5	5

Fonte: autor.

A tabela 22 mostra que que não há perda na solidez a fricção seco ou úmido independente do processo.

Tabela 22 — Notas de solidez da cor a fricção do preto.

TINGIMENTO nº	**Solidez da cor a fricção ISO 105 X12**		**Nota**	
	RECEITA	PROCESSO	Seco	Úmido
17	6,000% OVECROM SUPER PRETO R	Convencional	4-5	3-4
18		Cationizado	4-5	3-4

Fonte :autor.

A Tabela 23 mostra que, na cor preta, a nota também é inalterada na solidez a luz mostrando que, qualitativamente, os tingimentos tradicionais e cationizados têm a mesma eficácia.

Tabela 23 — Notas da solidez da cor a luz do preto.

TINGIMENTO nº	**Solidez da cor a luz ISO 105 B02**		**Nota**
	RECEITA	PROCESSO	
17	6,000% OVECROM SUPER PRETO R	Convencional	4
18		Cationizado	4

Fonte Autor.

4.1.4 Estudo dos banhos residuais dos tingimentos

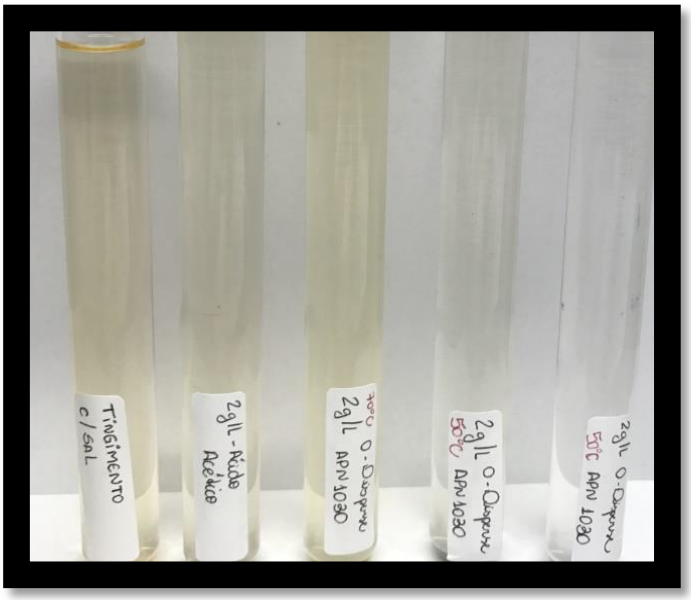
Após o fim do tingimento e suas lavagens subsequentes, foram retiradas amostras dos banhos, verificando se ainda existe corante hidrosilsado para ser removido. As figuras mostram todas as concetrações dividindo os corantes por cor (A e B cores claras, C e D cores médias e E e F cores escuras)

4.1.4.1 Tingimento com OVECROM AMARELO 3RS:

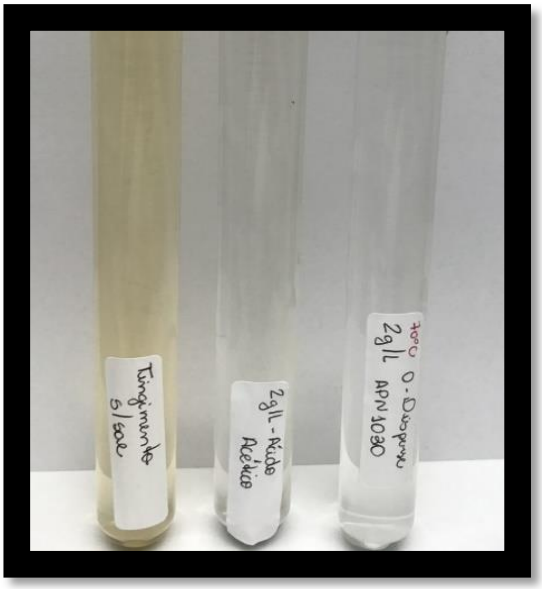
A Figura 33 abaixo permite verificar um comparativo dos banhos finais dos tingimentos com amarelo, em todos as suas concentrações.

Figura 33 — Banhos de ensaboamento dos tingimentos com OVECROM AMARELO 3RS.

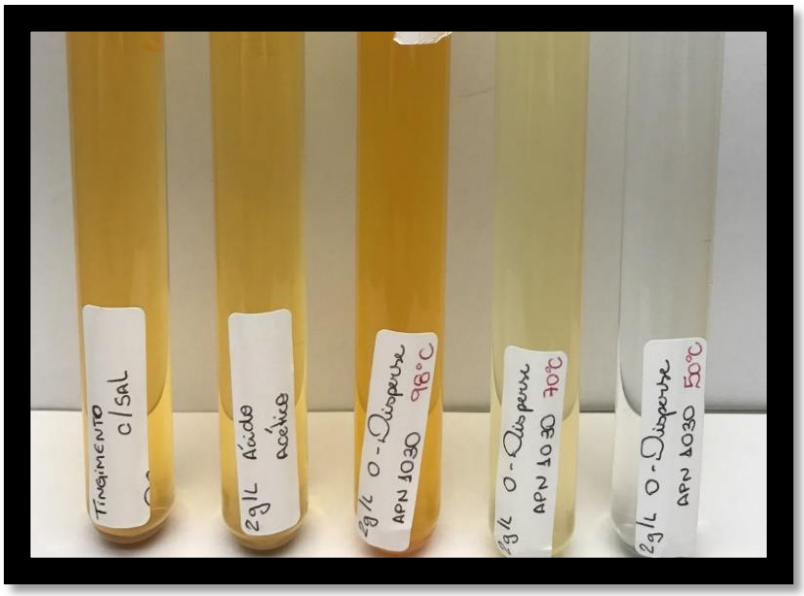
(A)TINGIMENTO TRADICIONAL



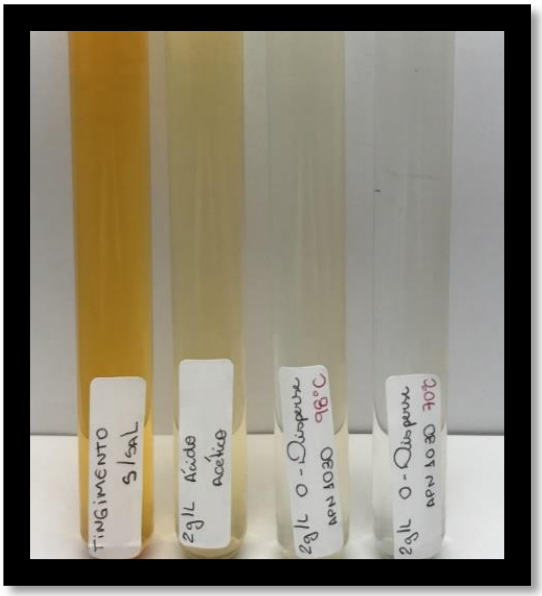
(B)TINGIMENTO CATIONIZADO



(C)TINGIMENTO TRADICIONAL



(D)TINGIMENTO CATIONIZADO



(E)TINGIMENTO TRADICIONAL

(F)TINGIMENTO CATIONIZADO

Fonte: autor.

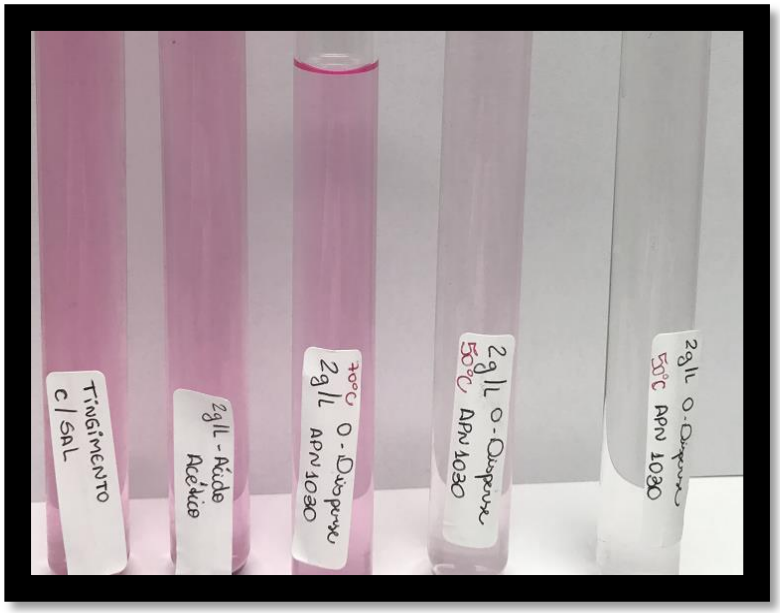
Nos tingimentos com o corante OVECROM AMARELO 3RS, é possível observar um ganho na quantidade de água utilizada nos ensaboamentos, onde nas cores claras ganham-se dois banhos e nas cores médias e escuras um. Também é possível constatar que a quantidade de corante retirado na etapa de ensaboamento, em todas as intensidades de cor, é maior no tingimento tradicional. Isso ocorreu porque houve menos corante hidrolisado a ser removido, promovendo ganho na força colorística.

4.1.4.2 Tingimento com OVECROM VERMELHO 3BS

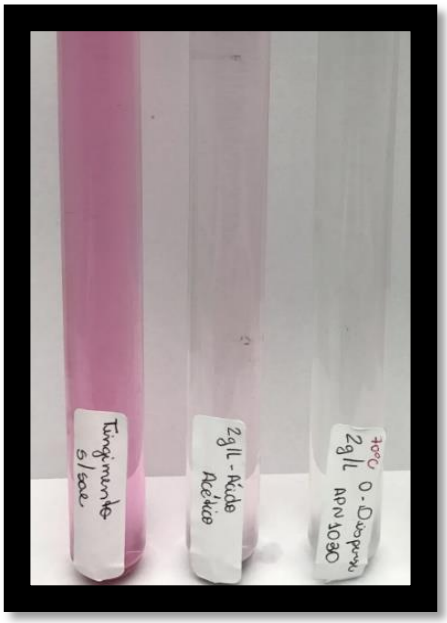
A Figura 34 mostra os banhos retirados no fim do tingimento e de cada ensaboamento nos processos com OVECROM VERMELHO 3BS.

Figura 34 — Banhos de ensaboamento dos tingimentos com OVECROM VERMELHO 3BS.

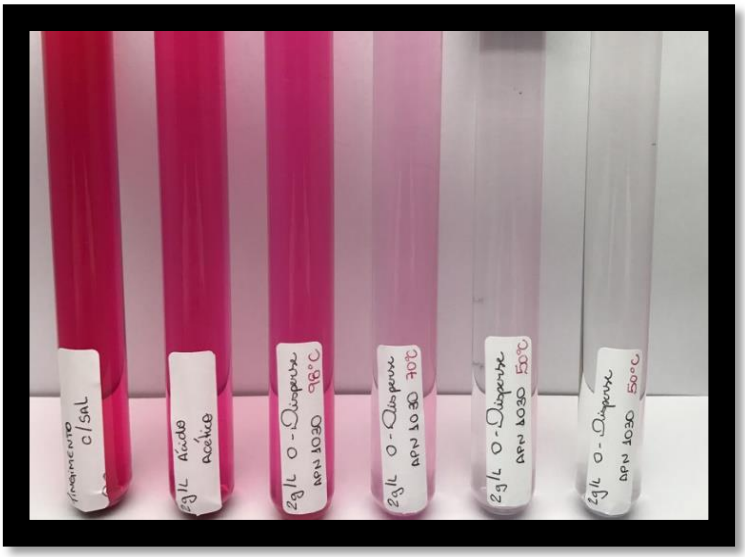
(A) TINGIMENTO TRADICIONAL



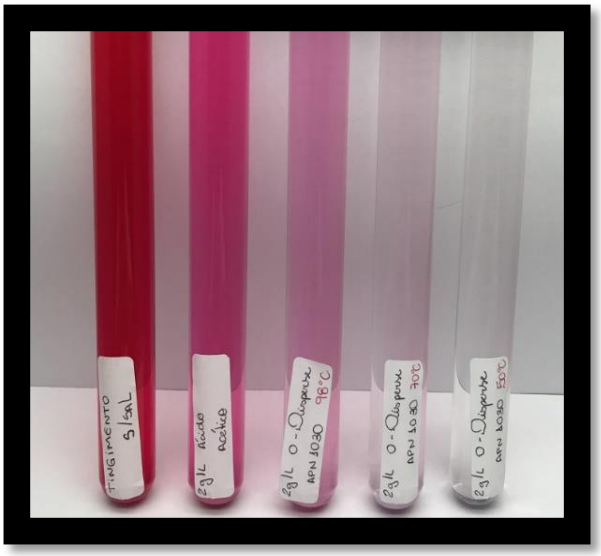
(B)TINGIMENTO CATIONIZADO



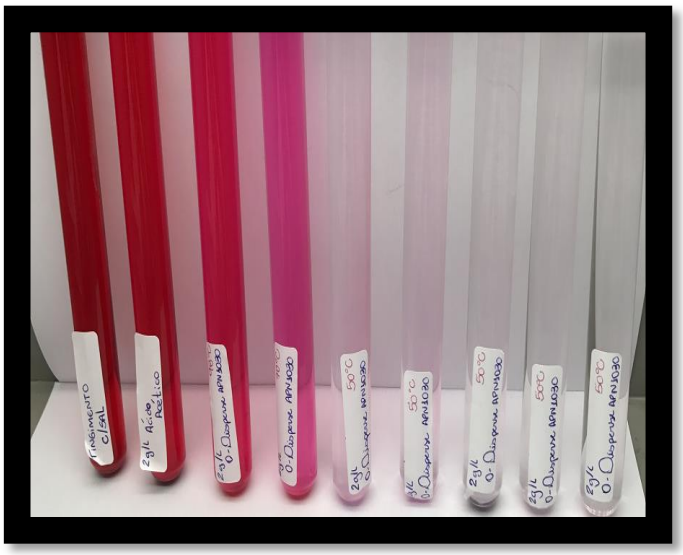
(C)TINGIMENTO TRADICIONAL



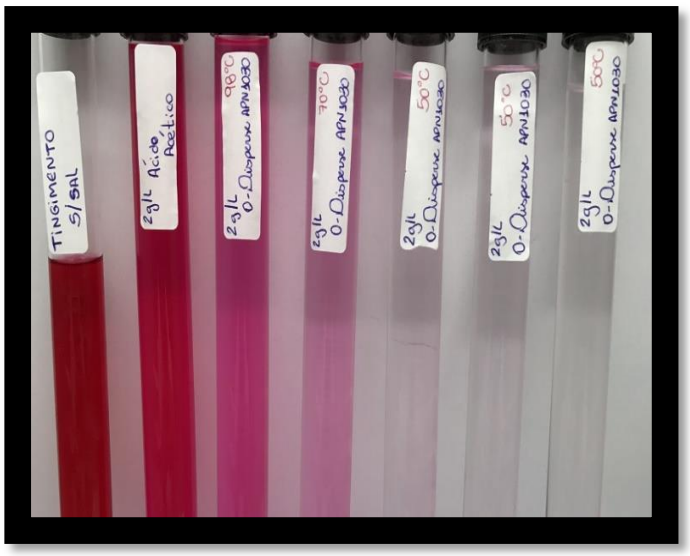
(D)TINGIMENTO CATIONIZADO



(E)TINGIMENTO TRADICIONAL



(F)TINGIMENTO CATIONIZADO



Fonte: autor.

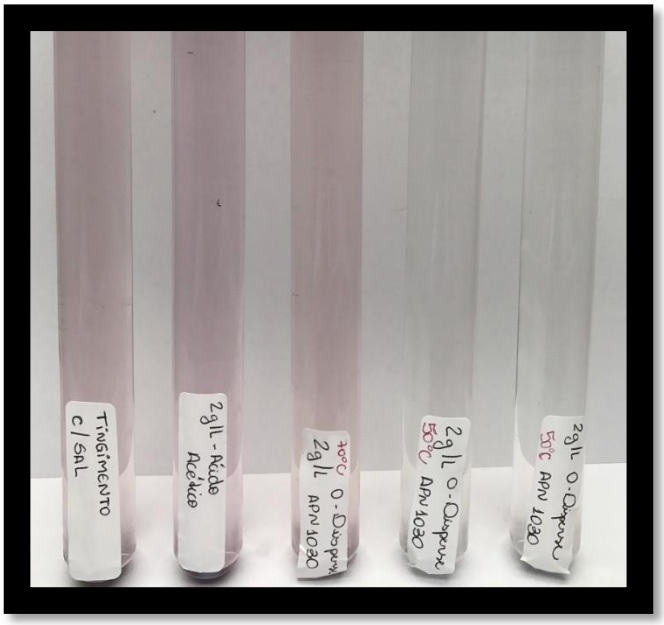
Nos tingimentos com o corante OVECROM VERMELHO 3BS é possível verificar um ganho na quantidade de água utilizada nos ensaboamentos. Nas cores claras e escuras ganham-se dois banhos e nas cores médias um banho. Do mesmo modo é pode-se constatar que a quantidade de corante retirado na etapa de ensaboamento, em todas as intensidades de cor, é maior no tingimento tradicionals, devido ao fato da menor quantidade de corante hidrolisado a ser removido.

4.1.4.3 Tingimento com tricromia

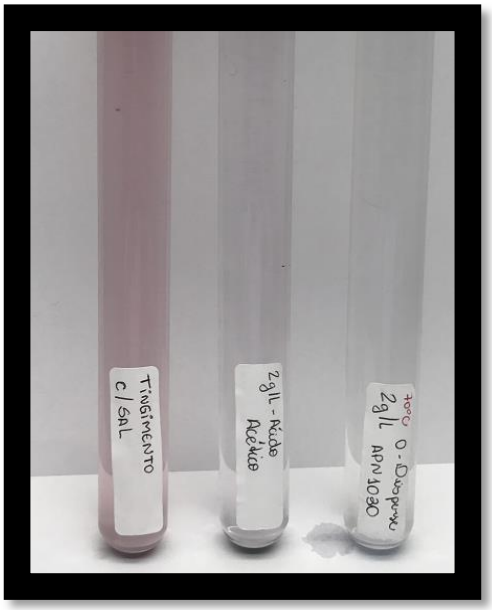
A Figura 35 mostra os esgotamentos dos banhos nos processos onde foi utilizada a tricromia.

Figura 35 — Banhos de ensaboamento dos tingimentos com tricromia.

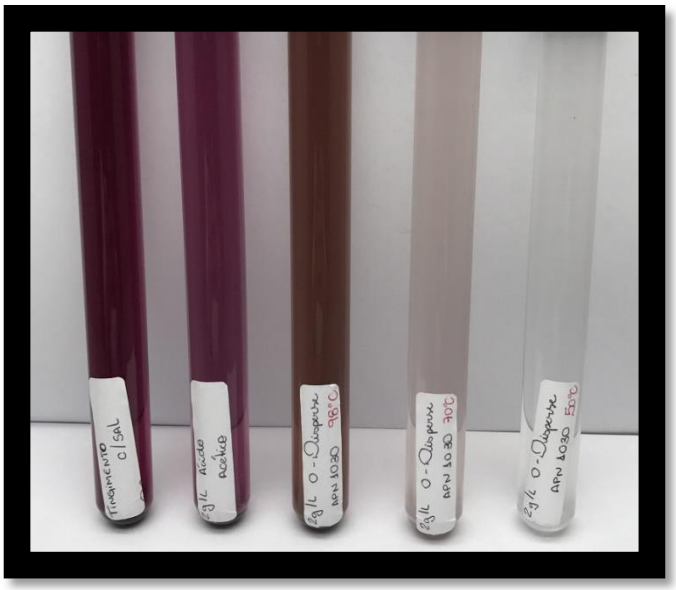
(A)TINGIMENTO TRADICIONAL



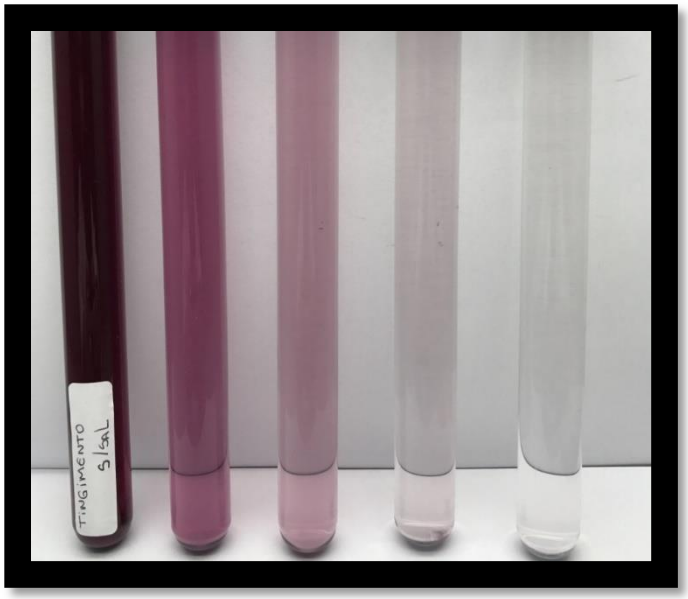
(B)TINGIMENTO CATIONIZADO



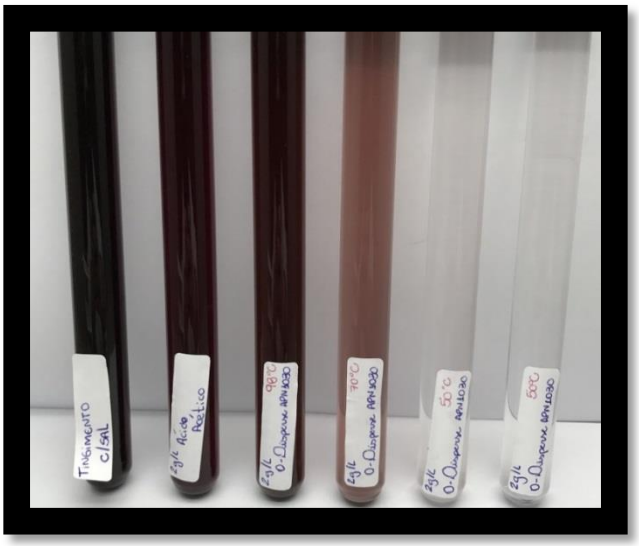
(C)TINGIMENTO TRADICIONAL

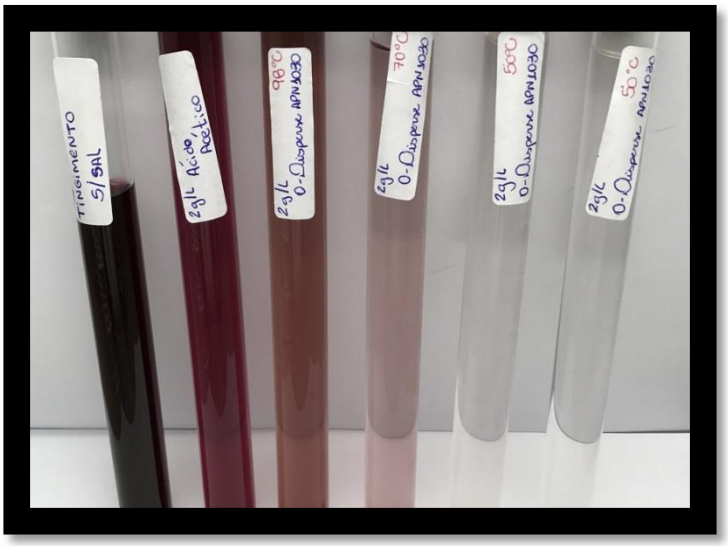


(D)TINGIMENTO CATIONIZADO



(E)TINGIMENTO TRADICIONAL (F)TINGIMENTO CATIONIZADO





Fonte: autor.

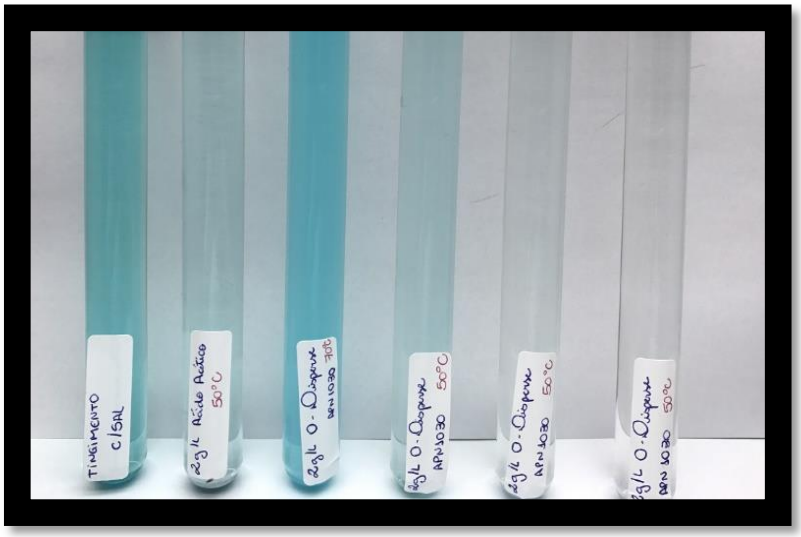
Nos tingimentos utilizando tricromia é possível ver um ganho na quantidade de água empregada nos ensaboamentos. Nas cores claras ganham-se dois banhos, enquanto que nas cores médias e escuras, não houve ganho no número de água no ensaboamento. Isso mostra que o corante azul deve ser estudado separadamente; porém, é possível verificar que, nos banhos de ensaboamento (a 98 ºC), o processo tradicional ainda tem muito mais corante hidrolisado.

4.1.4.4 Tingimento com OVECROM TURQUESA G 200

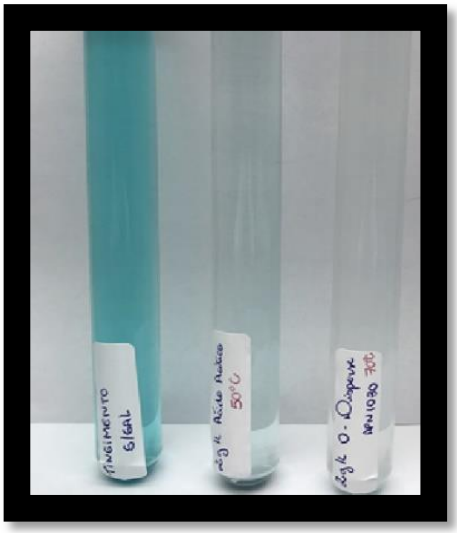
A Figura 36 mostra os esgotamentos do banho do tingimento e a remoção de corante no processo de ensaboamento.

Figura 36 — Banhos de ensaboamento dos tingimentos com OVECROM TURQUESA G.

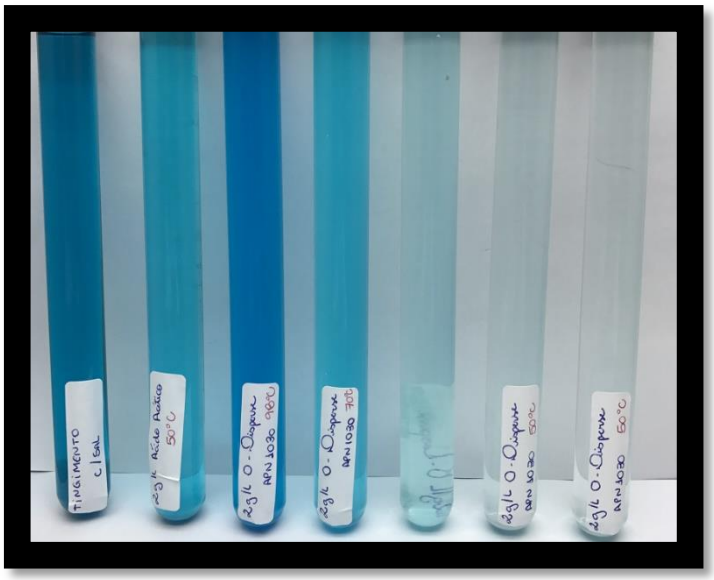
(A)TINGIMENTO TRADICIONAL



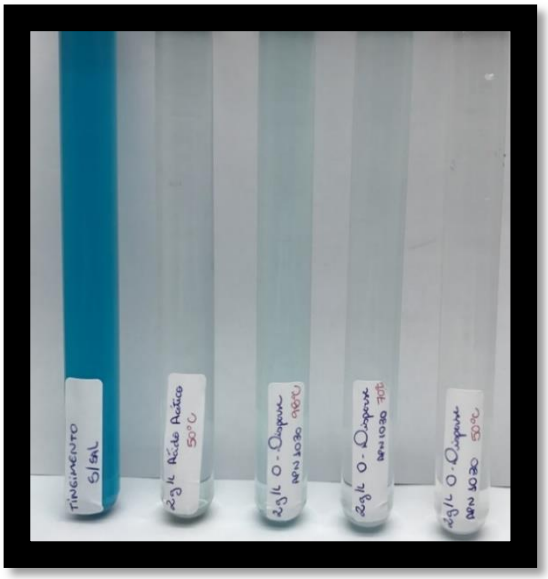
(B)TINGIMENTO CATIONIZADO



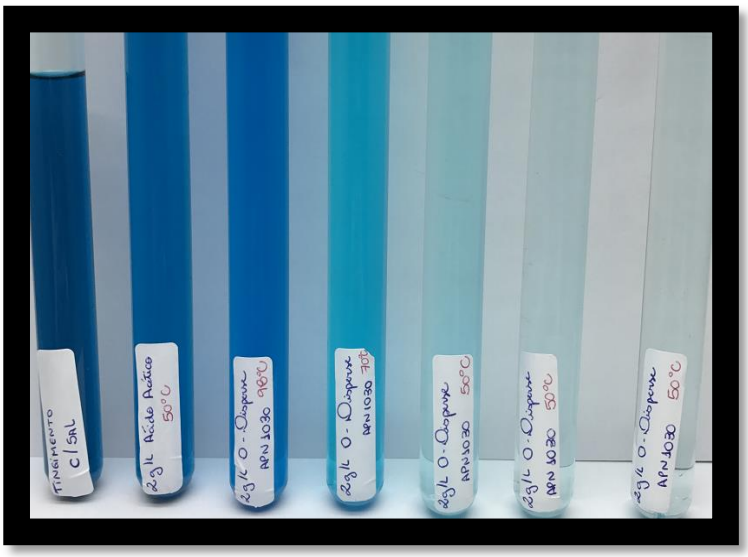
(C)TINGIMENTO TRADICIONAL



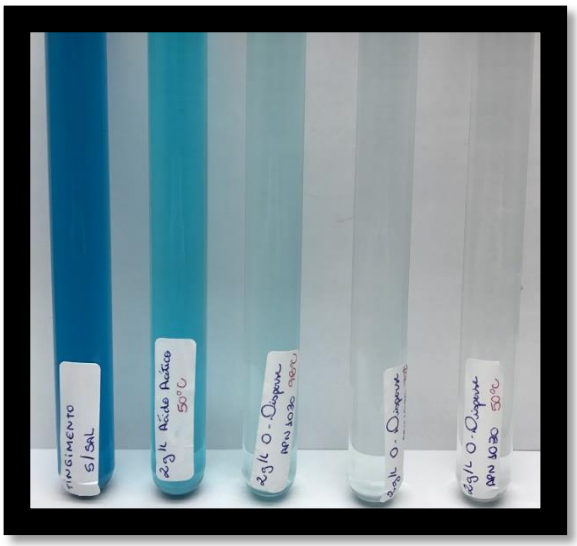
(D)TINGIMENTO CATIONIZADO



(E)TINGIMENTO TRADICIONAL



(F)TINGIMENTO CATIONIZADO



Fonte: autor.

Nos tingimentos com o corante OVECROM TURQUESA G é possível observar um grande ganho nos ensaboamentos. Nas cores claras ganham-se três banhos; nas cores médias e escuras dois. Ainda é possível constatar que a quantidade de corante retirado na etapa de ensaboamento, em todas as intensidades de cor, a quantidade de corante hidrolisado a ser removido foi menor.

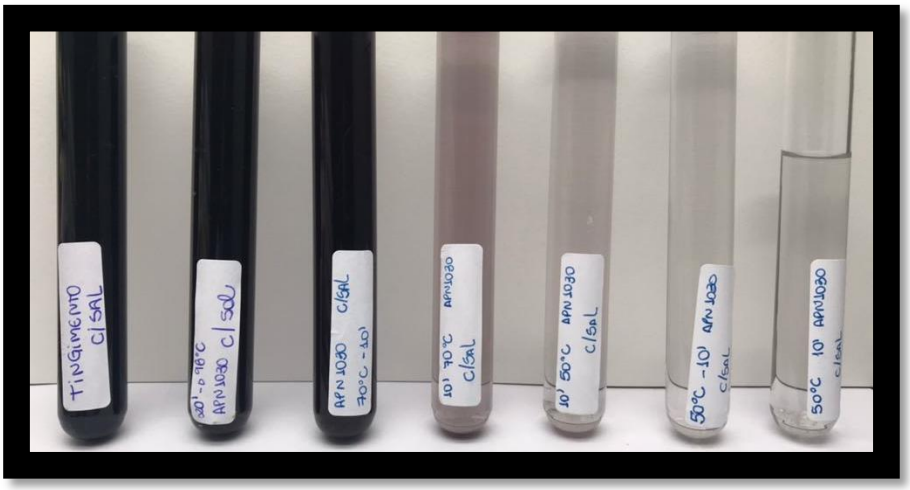
Nos processos de tingimento os ganhos são significantes tanto em tempo quanto em economia de água, além da ausência de eletrólito. Por isso, o turquesa mostra-se o melhor caso para ser analisado, comparando os gastos de insumos durantes os tingimentos.

4.1.4.5 Tingimento com OVECROM SUPER PRETO R

A Figura 37 compara os banhos do fim de processo de tingimento e de ensaboamento utilizando o corante OVECROM SUPER PRETO R.

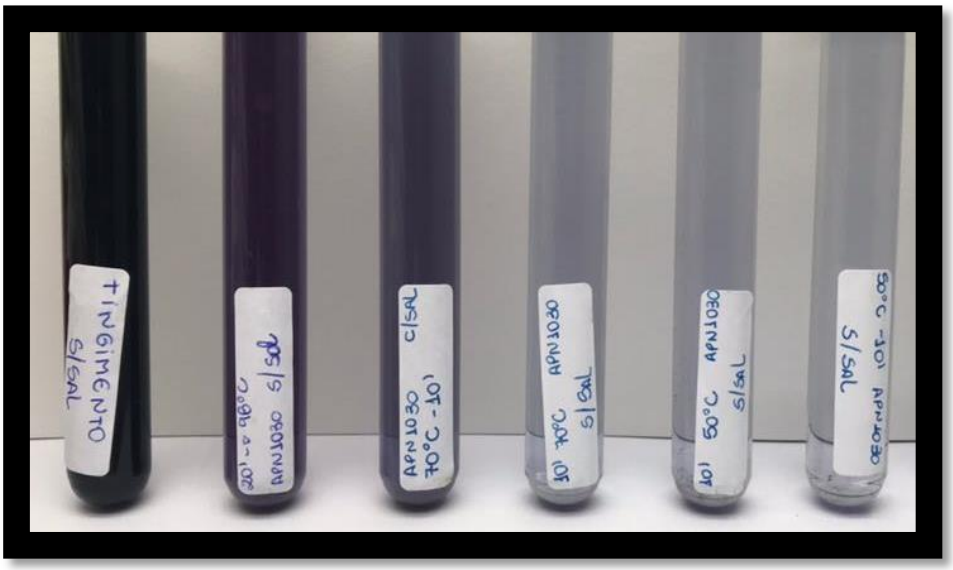
Figura 37 — Banhos de ensaboamento dos tingimentos com OVECROM SUPER PRETO R.

(A)TINGIMENTO TRADICIONAL



Fonte: Autor

(B)TINGIMENTO CATIONIZADO



Fonte: Autor.

No tingimento com o corante OVECROM PRETO SUPER R, nota-se que não há ganho no ensaboamento; e o tingimento tradicional parece eliminar melhor o corante, apesar das notas de solidez a lavagem e solidez a fricção não serem alteradas.

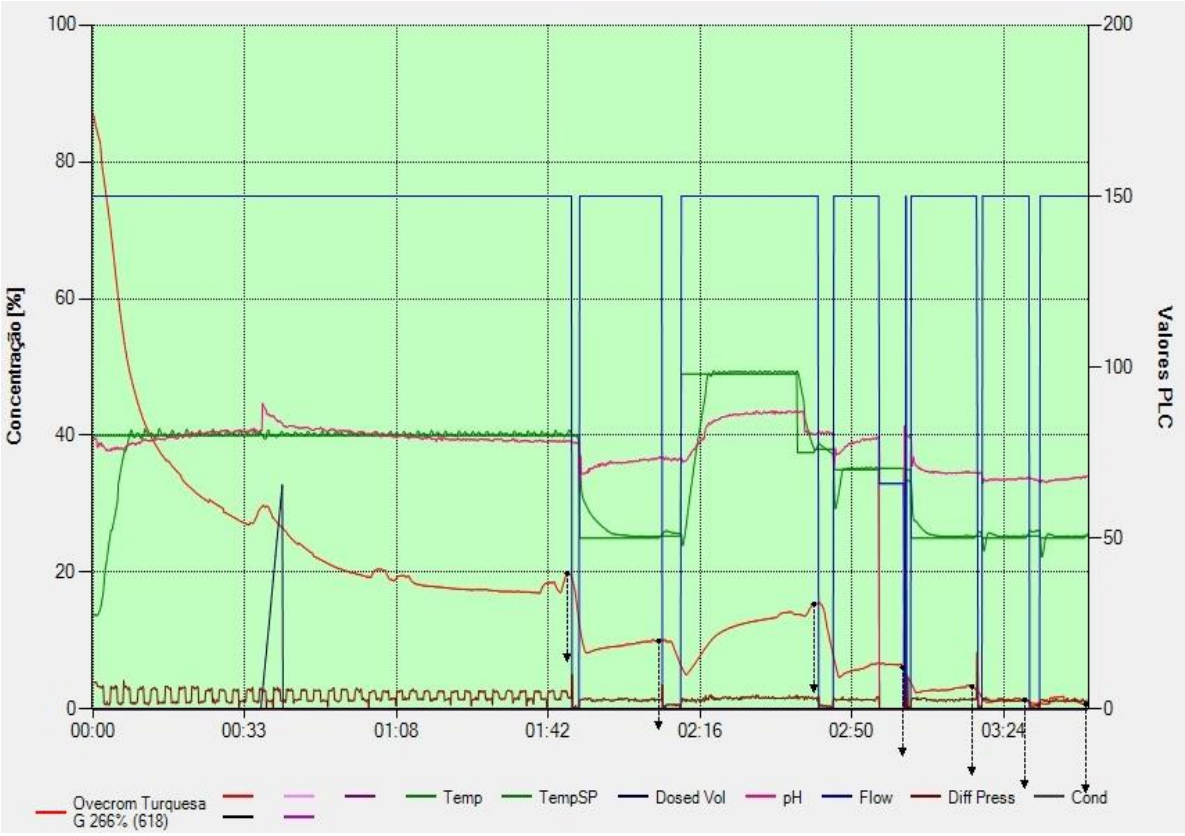
4.1.5 Análise da cinética dos tingimentos

Nesta parte da análise, os tingimentos 13 e 14 (TRICROMIA 1,200% CORANTE) e 15 e 16 (1,000% OVECROM TURQUESA G) foram realizados na Smart Liquor afim de validar os esgotamentos feitos nos tingimentos em HT. As amostras eram de 80g de tecidos e foram utilizadas para também se verificar a igualização dos processso.

4.1.5.1 Análise da cinética de tingimento das malhas cationozadas com corante turquesa(1,000%)

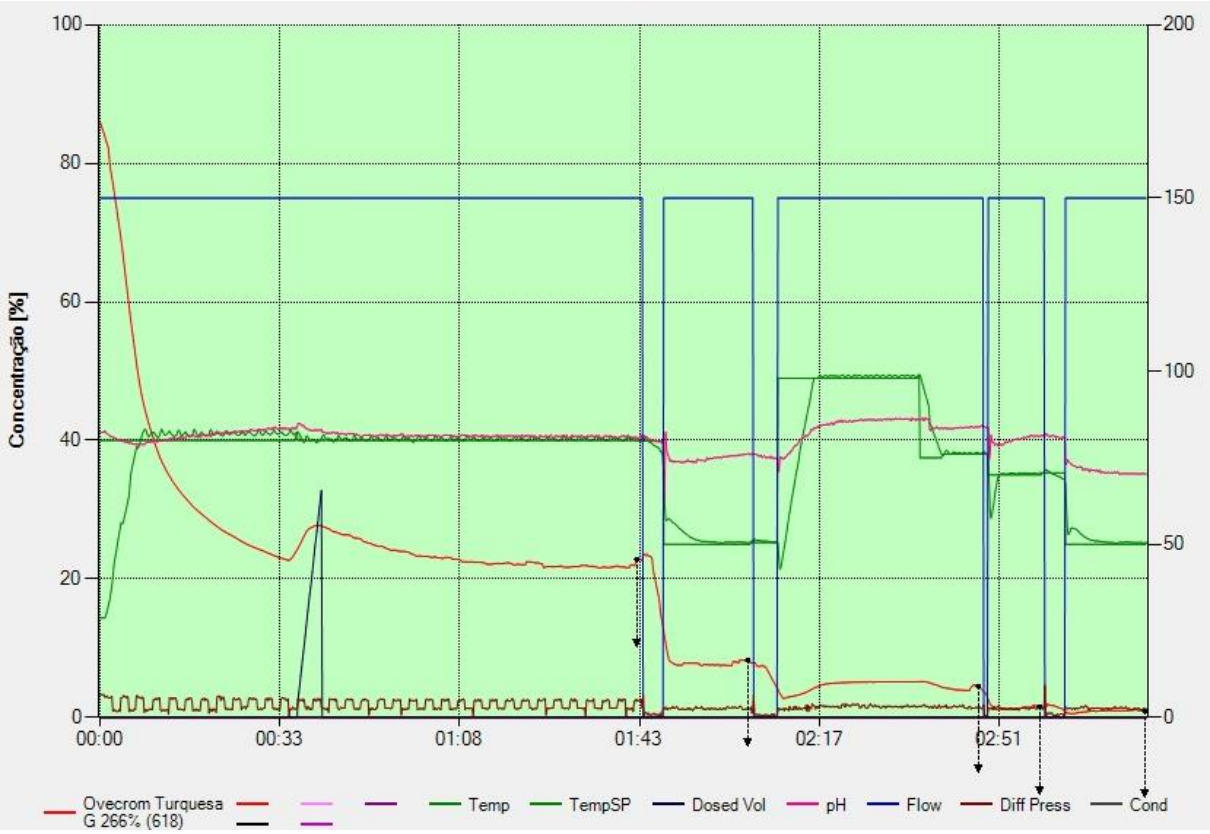
As Figuras 38 e 39 são os dados do controlador da Smart Liquor. A curva vermelha mostra o corante turquesa e seu esgotamento (eixo y) com relaçâo ao tempo (eixo x); a verde indica a temperatura; a rosa equivale ao pH, as curvas azuis são as quantidades de banho inseridos e descartados, a curva marrom, abaixo no gráfico, mostra a inversão da bomba da máquina de tingimento ao longo do processo.

Figura 38 — Tingimento tradicional: 1,000% OVECROM TURQUESA G 200 acompanhado na Smart Liquor.



Fonte: Autor.

Figura 39 — Tingimento cationizado: 1,000% OVECROM TURQUESA G 200 acompanhado na Smart Liquor.

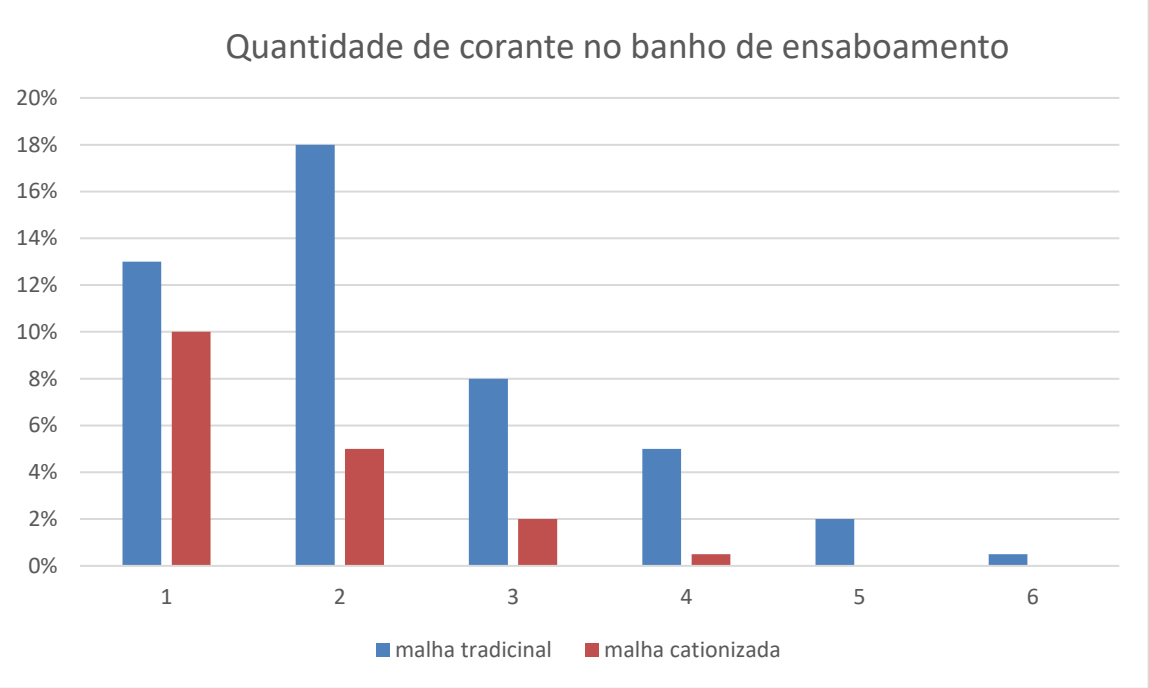


Fonte: Autor.

Observando os gráficos, pode-se ver que no processo de tingimento com malhas cationizadas o tempo de migração é, pratimente, o mesmo do processo tradicinal. Após a adição do álcali nota-se que uma boa parte do corante que migrou para fibra se começa a se fixar e uma parte hidroslisar e voltar para o banho, no tingimento tradicional o esgotamento foi de 80% do corante adicionado e no processo cationizado foi de 77%.

No ensaboamento, além da diferença na quantidade de banhos para eliminar o corante, é possivel observar a quantidade de corante eliminando em cada nova água do ensaboamento (Figura 40). Por ser uma monocromia pode-se esboçar um grafico comparando a quantidade de corante encontrada nos banhos de ensaboamento (Figura 38).

Figura 40 — Esgotamento do corante por enchimento da máquina no ensaboamento.



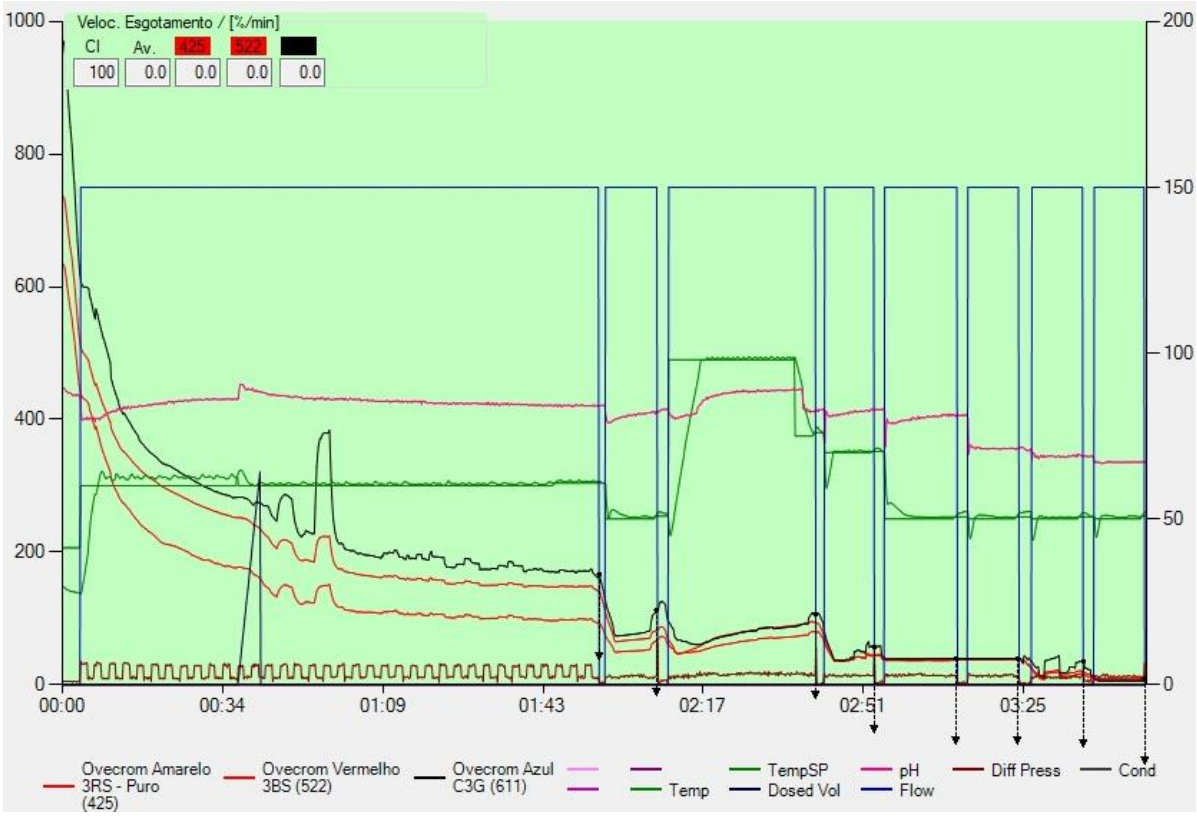
Fonte: Autor.

Pelo grafico pode-se verificar, que se fixa mais corante na malha cationizada, e não somete pela ligação tradicional, ligação covalente, corante-fibra, mas também a atração dos grupos sulfonados, que tornam o corante soluvel, mas também servem de grupos reativos na malha de algodão cationizada. A quantidade de banhos no ensabomento é 33% menor nas malhas cationizadas.

4.1.5.2 Analise da cinética nos tingimentos com uma tricromia(1,200%)

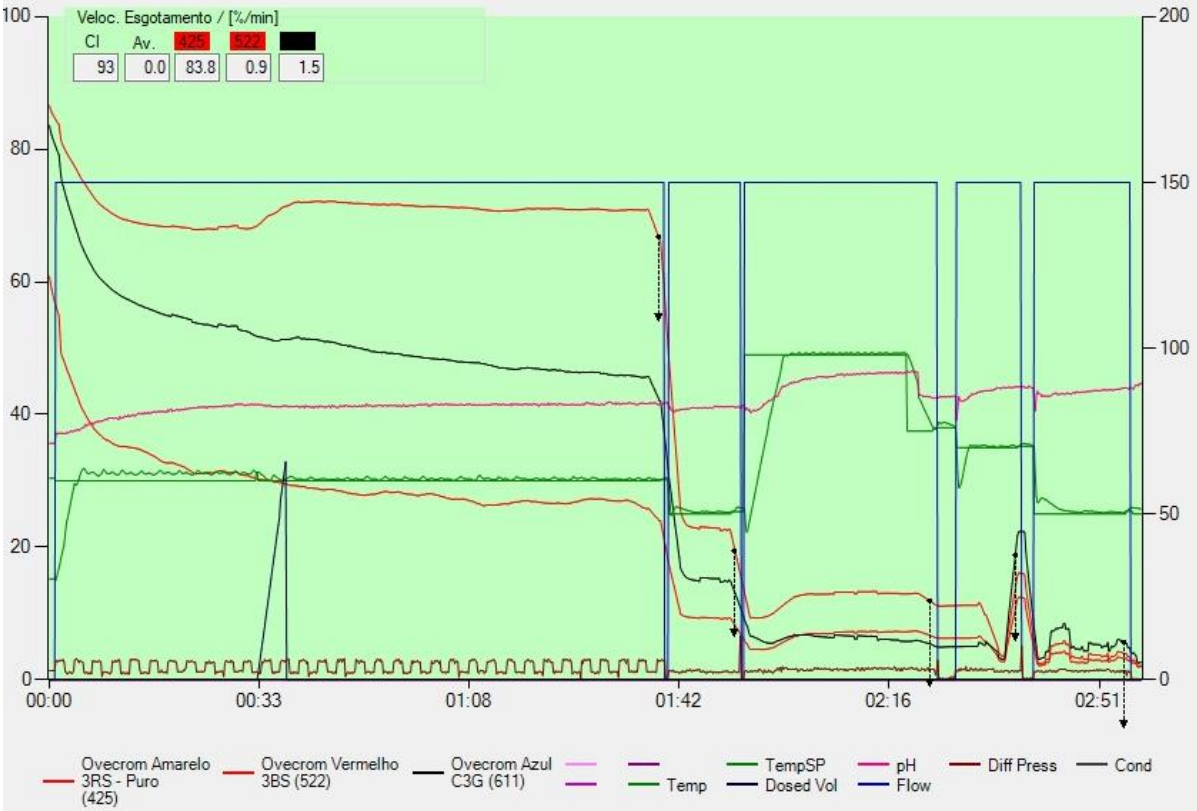
As Figuras 41 e 42 abaixo, são os dados do controlador da Smart Liquor nos tingimentos com tricromais. As curva descendentes laranja, preta e vermelha mostram os corantes se esgotando; a verde indica a temperatura; a rosa corresponde ao pH, as curvas azuis são as quantidades de banho inseridos e descartados.

Figura 41 — Tingimento tradicional acompanhado na Smart Liquor.



Fonte: autor.

Figura 42 — Tingimento cationizado acompanhado na Smart Liquor.



Fonte: autor.

Observando os gráficos gerados pelo aparelho Smart Liquor, é possível ver que os corantes não se comportam da mesma forma, sendo que o azul (curva preta) tem um rendimento maior, revelando um maior esgotamento. É possível analisar ainda que a fase de migração do corante é muito mais rápida; isso mostra ser possível desenvolver processo com algodão cationizados em menos tempo do que foi realizado. Na fase de ensaboamento, assim como no turquesa, nota-se a eliminação do corante em muito menos tempo.

4.1.6 Análise comparativa de gastos de insumos nos tingimentos

Para comparar gastos de insumos dos tingimentos, foram escolhidos dois de maior relevância para indústria. Um deles foi realizado com o produto OVECROM TURQUESA G 200 (B.21) o qual representa mais de 15% do mercado de corantes reativos e 95% das tinturarias utilizam essa classe de corante.

O outro é baseado em tricromia. É o mais usado (cerca de 60%) para a obtenção de cores em tingimento. Na tricromia existe consenso no mercado para o uso do amarelo (Reactive Yellow 145) e do vermelho (Reactive red 195), mas para o azul, há uma infinidade de possibilidades. O corante azul escolhido foi o Reactive Blue 222 por ser mais estável e ter bom desempenho nas tricromias.

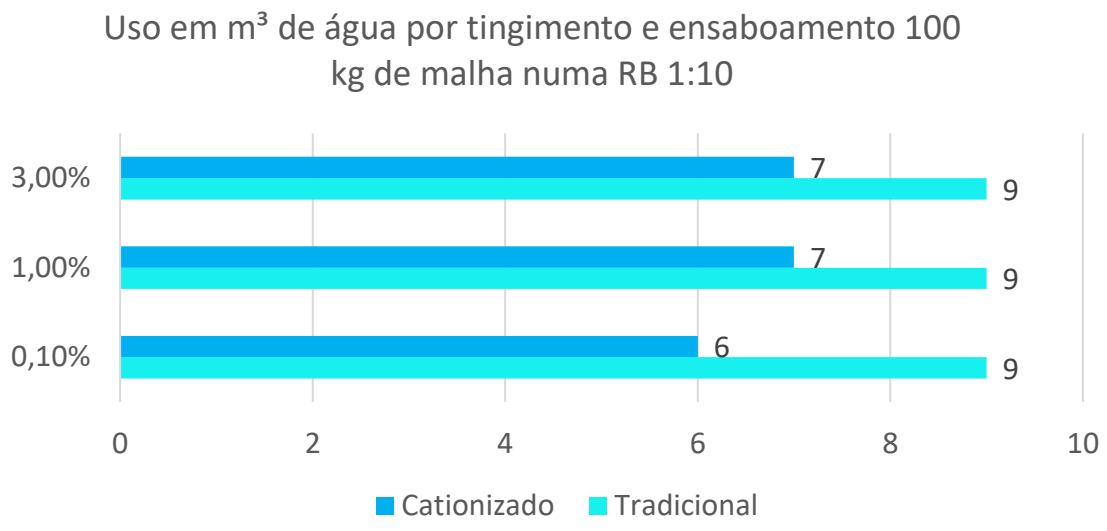
Foram determinadas as forças colorísticas dos corantes e medidas as diferenças das malhas cationizadas e as do processo tradicional. Isso permite estabelecer os ganhos ou as perdas do processo de tingimento de malhas cationizadas com relação a produtos químicos, água, energia e tempo de processo.

Para a simulação de consumo foram estabelecidos os seguintes parâmetros: uma máquina de 100 kg; uma relação de banho 1:10.

4.1.6.1 Análise dos tingimentos com turquesa

A primeira análise realizada serviu de compartivo de uso metros cubicos de água nos tingimentos. Para essa analise foram utilizados os acompanhamentos dos banhos de esgotamento dos tingimentos e esaboamento, e os dados foram validados pelos tingimentos feitos pela Smart Liquor na concentração em cores médias (Figura 38 e Figura 39), sendo ilustrados na Figura 43.

Figura 43 — Uso de metros cubicos de água no ensaboamento do OVECROM TURQUESA G.

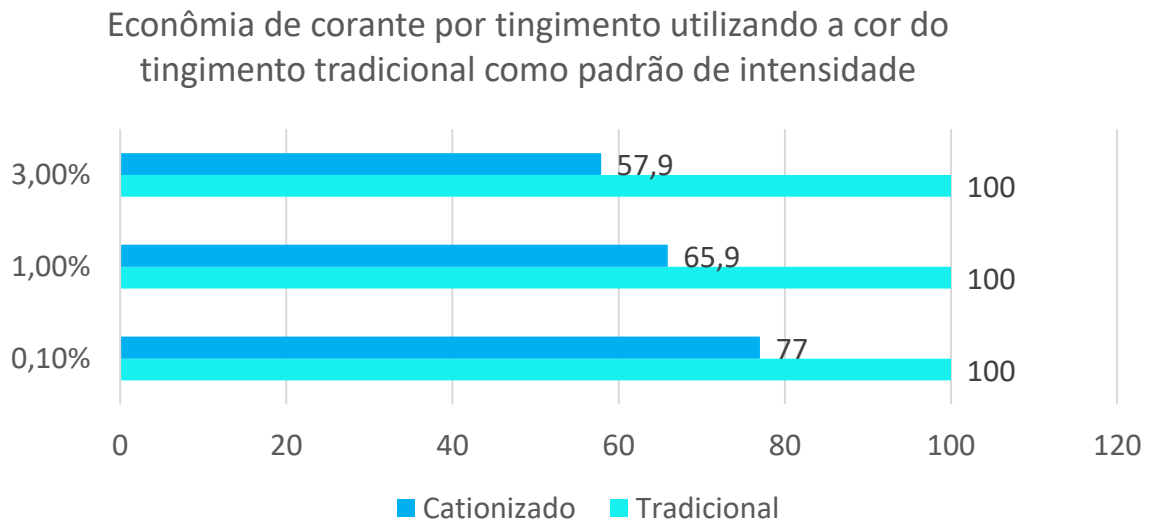


Fonte: autor.

Nos tingimentos com OVECROM TURQUESA G, é possível observar uma enorme economia nos banhos para ensaboamento. Esses banhos deixarão os processos mais curtos, mostrando assim o aumento de produtividade e economia de água.

Na Figura 44 é mostrada a economia de corante por tingimento, sendo que para essa análise foram usados os dados de diferença de força colorística da Tabela 10, foi considerado 100% da força coloristica o tingiemento tradicional e calculado quanto corante seria necessário para atingir a mesma intensidade cor no tingimento com a malha cationizada.

Figura 44 — Compartivo de uso de corantes OVECROM TURQUESA G nos processos.

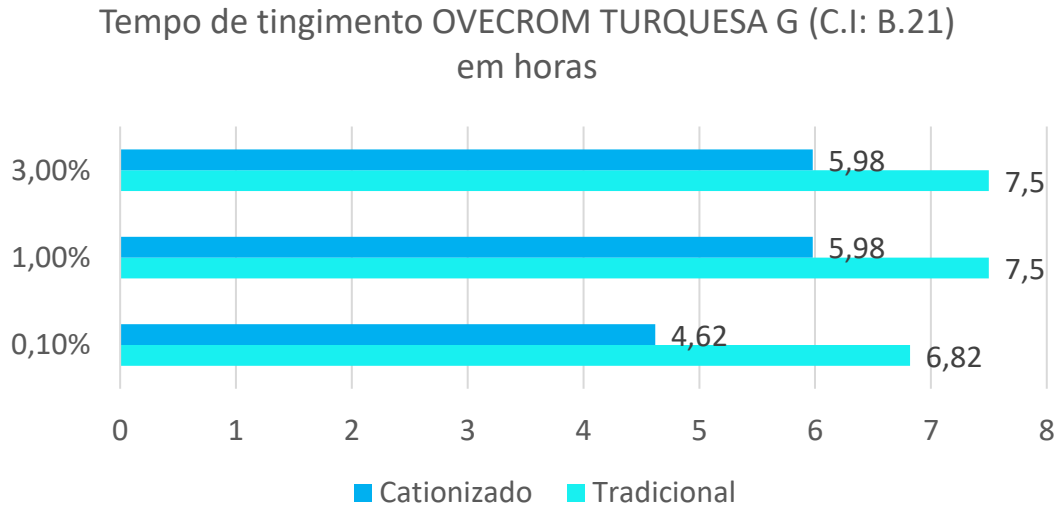


Fonte: autor.

Nos tingimentos com OVECROM TURQUESA G (B.21), o corante tem um rendimento muito superior no processo na malha de algodão cationizada, reduzindo a quantidade de corante para obter-se uma cor na mesma intensidade (força colorística). Com a diminuíção da quantidade de corante, também se diminui a quantidade de álcali e banhos subsequentes nos ensaboamentos, fato que pode fazer essa economia ser ainda maior.

E a Figura 45 mostra a economia de tempo nos processos. Com a análise dos gráficos da Smart Liquor pode-se verificar, inclusive que é possível deixar o processo com a malha de algodão cationizada ainda enxuto (Figura 37 e 38).

Figura 45 — Tempo de tingimento nos tingimentos com OVECROM TURQUESA G.



Fonte: autor.

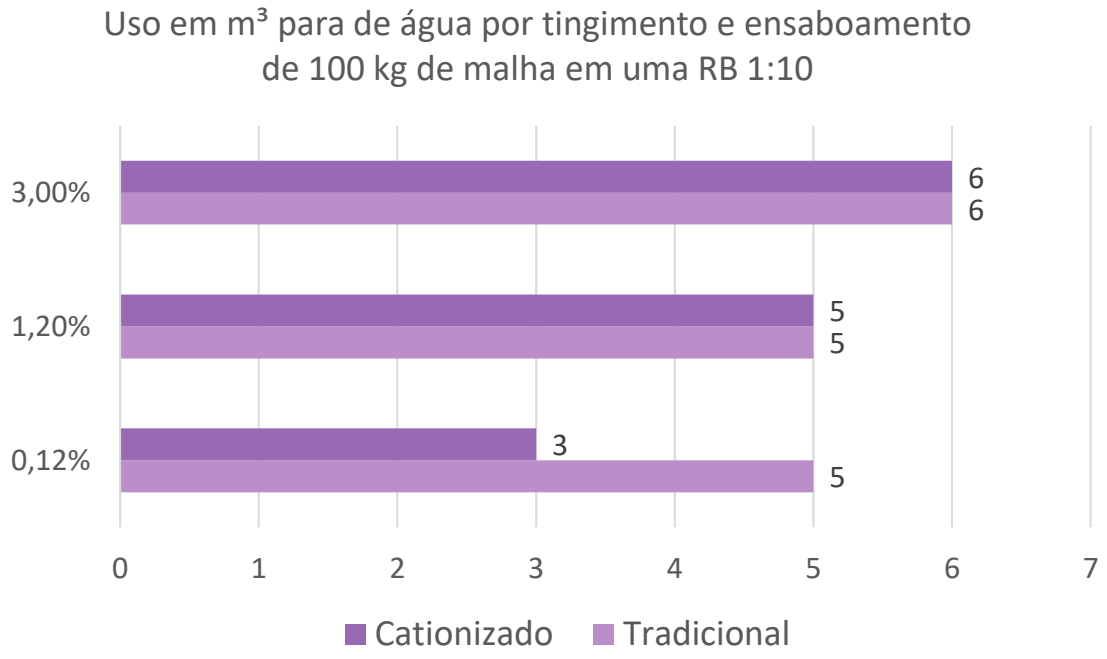
Nos tingimentos com cores claras é possivel ver um ganho de mais de duas horas de processo, enquanto que nas cores médias e escuras o ganho chega a uma hora e meia. Esse ganho de produtividade pode gerar num ciclo operacional, a produção de um tingimento a mais por dia em cores claras e um a mais a cada dois dias, em cores médias e escuras.

4.1.6.2 Análise nos tingimentos com tricromia

Na segunda parte da análise de consumo de ensumos foram utilizados os tingimentos de tricromia, pela representatividade dentro do meio industrial e englobam o comportamento de dois corantes que foram estudados em suas monocromias (OVECROM AMARELO 3RS e OVECROM VERMELHO 3BS) .

Assim, primeiramente sereia realizado um compartivo de uso metros cubicos de água nos tingimentos. Para essa análise foram utilizados os acompanhamentos dos banhos de esgotamento dos tingimentos e esaboamento, e os dados foram validados pela Smart Liquor na concentração em cores médias, mostrados na Figura 46.

Figura 46 — Uso de metros cubicos de água no ensaboamento da tricromia.

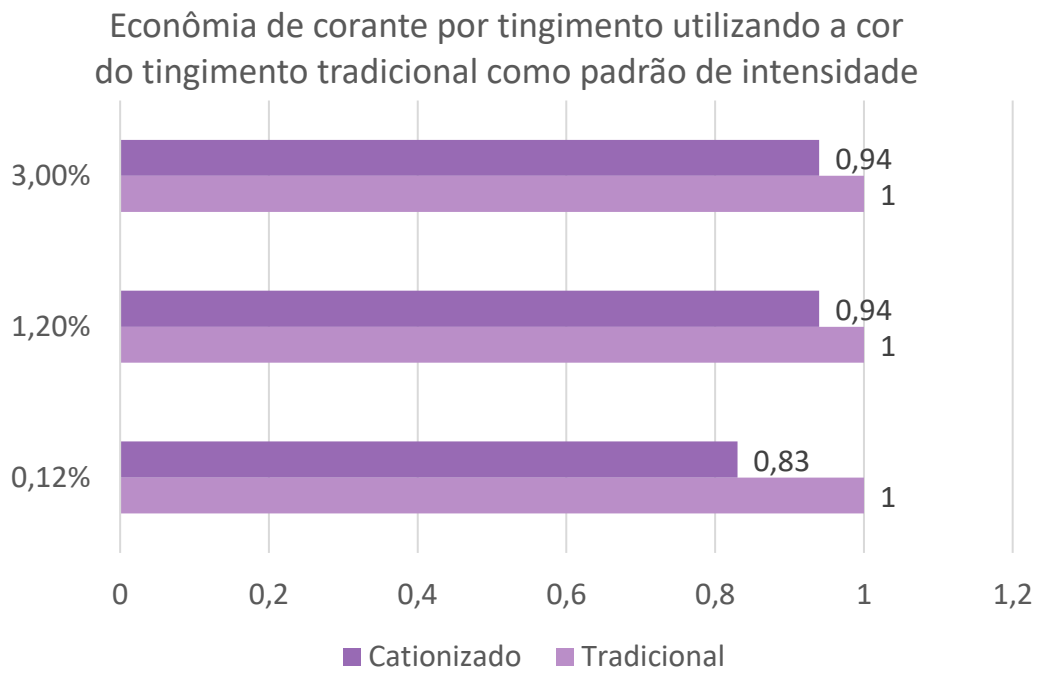


Fonte: autor.

Nos tingimentos com tricromia é possivel observar um ganho de metros cubicos de água em cores claras, enquanto em cores médias e escuras as quantidade se mantêm.

Na Figura 47 é mostrada a economia dos corantes por tingimento, sendo que para essa análise foram usados os dados de diferença de força colorística; feito também o cálculo de quanto corante pode-se economizar para atingir a mesma cor que no tingimento convencional. Na análise de tricromia houve uma distorção da cor; por isso, para que essa análise fosse feita com mais exatidão, seria necessário um banco de dados com os tingimentos em algodão cationizado.

Figura 47 — Compartivo de uso de corantes nos processos.

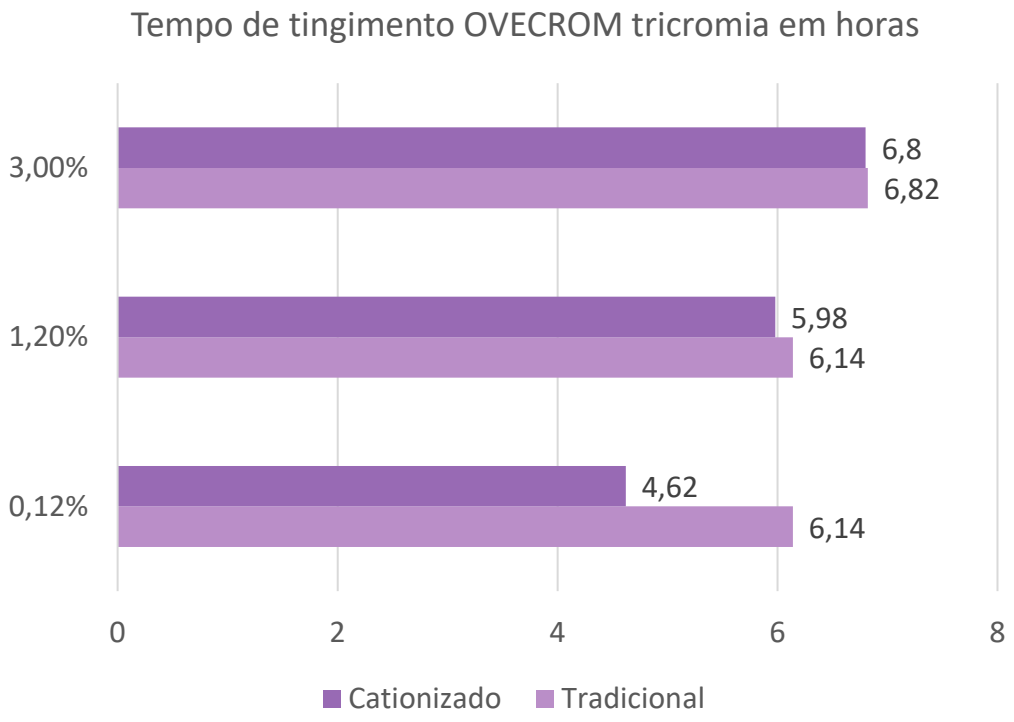


Fonte: autor.

Observando a Figura 47, é possível ver que não há grande ganho colorístico, apenas em cores claras economizaríamos 15% de corante, mas é preciso ressaltar a necessidade de um desenvolvimento de um banco de dados para que possamos analisar com exatidão a economia dos corantes.

E a Figura 48 mostra a economia de tempo nos processos contando com a necessidade menor de enxagues, com a análise dos gráficos da smarliquor podemos verificar que ainda podemos deixar o processo com a fibra cationizada ainda mais enxuto.

Figura 48 — Tempo de tingimento nos tingimentos com tricromia.



Fonte: autor

Com o gráfico fica possivel ver que em cores médias e escuras o tempo se mantêm, enquanto que em cores claras obtem-se uma econômia de tempo de uma hora e trinta minutos, graças ao menor número de enxagues realizados.

5 CONCLUSÕES

O presente estudo mostrou que o algodão cationizado pode trazer economias significativas no âmbito do processo produtivo e minimizar problemas ambientais comuns, relacionados aos tingimentos do algodão pelo processo tradicional. O processo por cationização permite obter com sucesso os tingimentos do algodão com corantes reativos, mantendo os níveis de solidez. A eliminação do sal, os ganhos na redução de água, na energia, assim como no tempo de processo e a sensível redução dos impacto ambiental tornam o processo muito atraente, apesar de ser ainda um paradigma para a indústria têxtil.

A utilização apropriada de CHTAC (cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio), nos tingimentos por esgotamento, demostrou que é possível tingir qualquer cor e intensidade de cor, inclusive as claras com boa igualização, fato que em trabalhos anteriores era considerado como uma restrição. Esse ajuste da quantidade de produto de cationização foi feito utilizando o aparelho Smart Liquor que permite em escala de laboratório, permite identificar se há igualização pela formato das curvas de esgotamento ao longo do tingimento e avaliando-se as amostras finais de tingimento. Porém, como a gama de corantes reativos possíveis de serem usados no tingimento varia significativamente, mesmo com esses ajustes da cationização realizados para os corantes estudados, será necessário desenvolver novos bancos de dados para os corantes, uma vez que, nesse processo o rendimento tintorial nesse processo é diferente dos tingimentos tradicionais.

Do ponto de vista econômico, o processo se reveste de inúmeras vantagens sobre o método tradicional com vantagens resultantes de corantes, produtos químicos, água, energia e tempo de processo com consequente redução de custos de mão de obra e, ainda, de tratamento de efluentes. São reduções que tornam o processo de cationização extremamente viável em tingimentos de cores claras e médias. Em cores escuras, o custo se aproxima ou é um pouco superior, por ser necessária uma quantidade maior de produto para cationizar a fibra.

Utilizar a cationização esboça inúmeras possibilidades de estudos sobre esse tema; são interessantes pelas oportunidades de ganhos ainda maiores, especialmente por ser um processo que leva em conta a proteção do meio ambiente. Um desses ganhos é otimizar o processo tintorial de modo a se conseguir esgotamento total no tingimento, podendo-se, então, reutilizar o banho sem necessidade de trata-lo, utilizando outros corantes como ácidos e metais, além dos reativos.

Por oportuno, cabe salientar que os resultados aqui expostos são um despretencioso ponto de partida para futuros estudos que vão ao encontro do desenvolvimento sustentável da industria têxtil brasileira.

REFERÊNCIAS

ALFIERI, Paulo. Disciplina de Beneficiamento dos Têxteis I: Apostila Curso de Engenharia Têxtil da Centro Universitario da FEI, 2003.

_____, Disciplina Fibras Têxteis I:Apostila Curso de Engenharia Têxtil Co Centro Universitario da FEI, 2008

BLAYNE, G. Uma Breve História do Mundo. Ed. Fundamento São Paulo, 2004.

BROADBENT D, Arthur. Basic principles of textile coloration, Manchester: Society of Dyers and Colouristis, 2000.

CHATTOPADHYAY, D. P. Indian Journal of Fibre & Textile Research, Mumbai, Vol. 26, 2001

CHOUDHURY, A. K. R. AATCC Journal of Research, Coloration of Cationized Cellulosic Fibers A Review, Serampore, 2014

DE VRIES, T. S., DAVIES D.R., MILLER C. M., CYNECK, W.A, Kinectis OF Cationization of Cotton, Industrial and Engenering Chemistry Resarcha. Midland(USA), 2014

DOBLY, P. J. Dyeing with reactive dyes. AATCC Review, v. 12,9, 1980.

GARCIA, S. J. Fiação - Cálculos Fundamentais. Rio de Janeiro: SENAI.CETIQT, 1995.

GOLDWAITH, F. G. and GUTHRIE J. D. Matthew's Textile Fibers, H. R. Mauersberger, New York: Wiley Interscience, 1954.

GORDON, S. and HSIEH Y-L. Cotton: Scienc and Technology, Cambridge: Woodhead, 2006

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. Revista Química Nova, v. 23, São Paulo: Sociedade Brasileira de Químca,2000

HASHEM, Mohamed M., Coloration Technology, Vol. 122, No. 3,2006

HAUSER, P. J., Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter 2000

HAUSER, P. J. and A. H. TABBA, AATCC Review, Vol. 2, No. 5, 2002

HICKMAN, William S, Cellulosic Dyeing, P.81-88, Manchester: Society of Dyers and Coloristis, 1995

HUNTER, A. and RENFREW, M. Reactive dyes for textile fibres, Manchester: Society of Dyers and Colourists, Manchester, 1999

JANSHEKAR, H.; SURESH, B.; INOGUCHI Y. Dyes. CEH Marketing Research Report; Chemical Economics Handbook – SRI Consulting: Zurich; pp. 520.5000A-520.5008W, 2011

KAMEL MM, HELMY HM*, MERSHALY HM and ABOU-OKEILS, A, Antibacterial Activity of Cationised Cotton Dyed with Some Natural Dyes, Jornal of textile Science and Engenering. Cairo, 2015

KARMAKAR, Samir R. Chemical Technology in the Pre-treatment Processes of Textiles. Textile Science and Technology, v. 12, p. 1- 498, 1999.

KASSENBACK, P. Bilateral structure of cotton fibers as revealed by enzymatic degradation, Textile Res. J., 1970

LAWRENCE, C. A., Fundamental of Spun Yarn Technology, CRC Press, Boca Raton USA: CRC Tress, 2003.

MANDAL, S. Colorant Database for Cationized Cotton, Raleigh, Tesis (Textile chemistry), North Caroline, Releigh, 2013

MORTON W.E, HEARLE J.W.S, Physical properties of Textile fibres, Cambrige: Woodhead, 2008

PEZZOLO, D B. Tecidos: história, tramas, tipos e usos. Ed. Senae São Paulo, 2007

SEONG, H. S. and. KO S. W, Journal of the Society of Dyers and Colourists, Bradford UK Vol. 114, No. 4, 1998

SHORE J, Cellulosics Dyeing, , Society of Dyers and Colouristis, Manchester, 1995.

_____, Colorants and Auxiliaries Vol 1, Society of Dyers and Colouristis, Macnhester, 2002.

SURESH, B.; FUNADA, C. Sodium Sulfate. CEH Marketing Research Report; Chemical Economics Handbook – SRI Consulting: Zurich, August 2012; pp 771.1000A-771-1002Q.

VRIES, T. S., DAVIES D.R., MILLER C. M., CYNECK, W.A, Kinectis OF Cationization of Cotton, Industrial and Engenering Chemistry Resarcha. Midland(USA), 2014

WANG, H. and LEWIS D. M., Biochemicla modification of cotton to improve fibre dyeability, Coloration Technology, Vol. 118, No. 4, 2002.