



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KARINE THAISE RAINERT

**USO DE AGENTE CATIÔNICO EM PROCESSO DE SERIGRAFIA COM
CORANTE REATIVO EM SUBSTRATO DE ALGODÃO**

FLORIANÓPOLIS

2023

KARINE THAISE RAINERT

**USO DE AGENTE CATIONICO EM PROCESSO DE SERIGRAFIA COM
CORANTE REATIVO EM SUBSTRATO DE ALGODÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle
Coorientadora: Prof^ª. Dra. Heiderose Herpich Piccoli
Prof^ª Dra. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle

FLORIANÓPOLIS

2023

Rainert, Karine Thaise

Uso de agente catiónico em processo de serigrafia com corante reativo em substrato de algodão / Karine Thaise Rainert ; orientador, José Alexandre Borges Valle, coorientadora, Heiderose Herpich Piccoli, coorientadora, Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, 2023.

118 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Estamparia . 3. Agente catiónico. 4. Fibras . 5. Cellulose. I. Valle, José Alexandre Borges . II. Piccoli, Heiderose Herpich .III. Valle, Rita de Cássia Siqueira Curto IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Karine Thaise Rainert

Título: Uso de agente catiônico em processo de serigrafia com corante reativo em substrato de algodão

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 08 de março de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Cintia Marangoni, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Fernanda Steffens, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marcel Jefferson Gonçalves, Dr.
Universidade Regional de Blumenau

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. José Alexandre Borges Valle, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2023.

*“Ao meu pai José Rogério (in
memorian), pelo amor, apoio e incentivo
em todos os momentos de minha vida.”*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela vida concedida com saúde e disposição, necessárias para enfrentar com coragem os desafios durante toda a minha vida.

Aos meus pais, José (*in memoriam*) e Isabel, pelo incentivo dado em todas as escolhas, pelo amor e carinho dedicados durante toda a minha vida.

Ao meu marido Diogo, pela compreensão, confiança e apoio nas horas difíceis.

Aos professores Dr. José Alexandre Borges Valle, Dra. Heiderose Herpich Piccoli e Dra. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, por me orientar, por toda prestatividade, paciência e atenção oferecidos durante a execução deste trabalho, me dando força nos momentos em que pensei que não fosse conseguir.

Aos colegas Jeferson Correia, Bruna Lyra Colombi, Hayssa Carolini Alamar Nunes e Samara M. Behling pelo auxílio e troca de ideias durante o desenvolvimento da pesquisa.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelos conhecimentos repassados ao longo do doutorado, e que foram necessários para elaboração deste trabalho.

A CAPES, pelo suporte financeiro para a pesquisa e realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC por ceder todo o suporte físico para realização deste trabalho.

Ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI por ceder todo o suporte físico para realização deste trabalho.

À Rovitex por ceder todo o suporte físico para realização dos processos de estamparia.

À Color Química do Brasil, por ceder todo o suporte físico e disponibilizar os reagentes para realização dos processos de estamparia.

À Werken Química, em especial ao sócio proprietário Jefferson Zomignan, por disponibilizar os reagentes e a estrutura laboratorial.

A todos, que de alguma forma contribuíram para a construção deste trabalho, meu sincero, 'MUITO OBRIGADA'.

RESUMO

No processo de estamparia serigráfica com substratos celulósicos, os corantes reativos se destacam por apresentarem tonalidades brilhantes, excelentes propriedades de solidez da cor à lavagem doméstica e toque suave. No entanto, neste processo os corantes reativos apresentam baixa afinidade com a celulose. A modificação química das fibras têxteis, a fim de melhorar a fixação dos corantes tem recebido uma grande atenção. Destacando-se o mecanismo de cationização em substrato de algodão, onde um agente catiônico modifica a estrutura das fibras, aumentando significativamente a afinidade dos corantes aniônicos. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi otimizar o processo de estamparia serigráfica com corante reativo vermelho 245 usando o agente catiônico cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropil trimetil amônio (CHPTAC) em substrato de algodão, estudado em duas técnicas de aplicação diferentes. No primeiro estudo foram otimizados os parâmetros da pasta de estamparia reativa utilizando tecidos de algodão cationizado com CHPTAC. As variáveis do processo foram selecionadas usando a abordagem de um fator por vez para selecionar regiões experimentais ótimas. Um planejamento fatorial de delineamento composto central foi usado para investigar o efeito combinado dos fatores concentração de ureia (64,75-135,25 g/L) e de álcali (15,9-44,1 g/L). As variáveis resposta foram a viscosidade da pasta, intensidade da cor, concentração de corante nos banhos de lavação posterior ao processo de estamparia e solidez a cor a fricção e lavagem, em tecidos de algodão cationizado e alvejados. Os modelos significativos mostraram excelente ajuste dos dados, os níveis ótimos dos fatores de concentração de ureia e álcali foram 100 g/L e 30 g/L. Os experimentos realizados em níveis ótimos mostraram que o número de lavagens pode ser reduzido consideravelmente quando comparado com estamparia tradicional. O tecido de algodão foi cationizado por inteiro, facilitando dessa forma a migração do corante não fixado para as áreas brancas, durante o processo de lavação. No segundo estudo avaliou-se a aplicação do agente catiônico CHPTAC no preparo da solução do corante reativo red 245, para facilitar a condução do processo de estamparia serigráfica e melhorar a fixação do corante à fibra. Neste processo realizou-se um planejamento Box-Behnken variando as concentrações de agente catiônico (40, 60 e 80 g/kg), de ureia (75, 100, 125 g/kg) e carbonato de sódio (20, 30 e 40 g/kg). No estudo analisou-se o pH, a viscosidade e o potencial zeta da pasta, a intensidade da cor, percentual de penetração das estampas, a concentração de corante nos banhos de lavação posterior ao processo de estamparia e solidez a fricção e lavagem das estampas. Os níveis ótimos dos fatores quantidade de agente catiônico, ureia e álcali foram encontrados 60 g/L, 100 g/L e 30 g/L, respectivamente. A aplicação direta do agente catiônico na pasta de estamparia resultou em uma significativa melhoria nas propriedades de solidez da cor, tanto em relação à lavagem doméstica quanto à fricção a seco e úmido. Além disso, foi observado um aumento no percentual de penetração do corante no tecido e no rendimento de cor (K/S) da estampa. O potencial zeta da pasta de corante reativo também foi elevado, contribuindo para a afinidade do corante com a fibra de algodão. Estes resultados indicam que a utilização do agente catiônico pode trazer benefícios significativos para a indústria têxtil, melhorando a qualidade e durabilidade das cores nos tecidos.

Palavras-chave: red 245; estamparia; cloreto de 3-cloro 2-hidroxiopropil trimetilamônio; fibras; celulose.

ABSTRACT

In the screen printing process with cellulosic substrates, reactive dyes stand out for their bright shades, excellent properties of color fastness to domestic washing and soft touch. However, in this process the reactive dyes have low affinity for cellulose. Chemical modification of textile fibers to improve dye fixation has received a great deal of attention. Highlighting the mechanism of cationization in cotton substrate, where a cationic agent modifies the structure of the fibers, significantly increasing the affinity of the anionic dyes. Therefore, the objective of this work was to optimize the screen printing process with red reactive dye 245 using the cationic agent 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride (CHPTAC) on cotton substrate, studied in two different application techniques. In the first study, the parameters of the reactive printing paste were optimized using cotton fabrics cationized with CHPTAC. Process variables were selected using a one-factor-at-a-time approach to select optimal experimental regions. A central composite design factorial design was used to investigate the combined effect of urea (64.75-135.25 g/L) and alkali (15.9-44.1 g/L) concentration factors. The response variables were paste viscosity, color intensity, dye concentration in the washing baths after the printing process, and color fastness to rubbing and washing, in cationized and bleached cotton fabrics. The significant models showed excellent data fit, the optimal levels of the urea and alkali concentration factors were 100 g/L and 30 g/L. Experiments carried out at optimal levels showed that the number of washes can be reduced considerably when compared to traditional printing. The cotton fabric was cationized in its entirety, thus facilitating the migration of the unfixed dye to the white areas during the washing process. In the second study, the application of the cationic agent CHPTAC in the preparation of the red 245 reactive dye solution was evaluated, to facilitate the conduction of the screen printing process and improve the fixation of the dye to the fiber. In this process, a Box-Behnken planning was performed varying the concentrations of cationic agent (40, 60 and 80 g/kg), urea (75, 100, 125 g/kg) and sodium carbonate (20, 30 and 40 g /kg). The study analyzed the pH, viscosity and zeta potential of the paste, color intensity, percentage penetration of the prints, dye concentration in the washing baths after the printing process and solidity to friction and washing of the prints. The optimal levels of the factors amount of cationic agent, urea and alkali were found to be 60 g/L, 100 g/L and 30 g/L, respectively. The direct application of the cationic agent to the printing paste resulted in a significant improvement in the color fastness properties, both in relation to domestic washing and wet and dry rubbing. In addition, an increase in the percentage of penetration of the dye into the fabric and in the color yield (K/S) of the print was observed. The zeta potential of the reactive dye paste was also high, contributing to the affinity of the dye with the cotton fiber. These results indicate that the use of the cationic agent can bring significant benefits to the textile industry, improving the quality and durability of colors in fabrics.

Keywords: red 245; printing; 3-chloro 2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride; fibers; cellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Série histórica do número de publicações indexadas pela base Scopus, utilizando “estamparia têxtil” e cationização de algodão” como busca em títulos, resumos e palavras-chaves.	18
Figura 2 - Estrutura química da celulose.	21
Figura 3 - Diagrama das principais técnicas de estamparia.....	22
Figura 4 - Método de impressão a jato de tinta.	23
Figura 5 - Processo de serigrafia plana automática (a) e serigrafia rotativa (b).	25
Figura 6 - Aplicação dos pigmentos e corantes em relação ao tipo de fibra no processo de estamparia.	29
Figura 7 - Estampa sem e com espessante.....	31
Figura 8 - Reação da fibra de algodão com hidróxido de sódio.	37
Figura 9 - Mecanismo de reação da formação da fibra cationizada e do subproduto.	38
Figura 10 - Reação do corante reativo catiônico com a fibra.	38
Figura 11 - Mecanismo de reação da formação da celulose catiônica.	44
Figura 12 - Estrutura química do corante reativo red 245.	45
Figura 13 - Etapas do processo de Cationização.	46
Figura 14 - Etapas do processo de alvejamento.	47
Figura 15 - Etapas do processo de lavagem.	49
Figura 16 - Espectro de infravermelho do tecido de algodão catiônico e alvejado com e sem estampa.	52
Figura 17- Gráfico de Pareto para o efeito padronizado de fatores selecionados na viscosidade da pasta, com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).	55
Figura 18 - Gráfico de superfície de resposta referente a viscosidade da pasta, o qual relaciona a concentração de ureia (g/kg) com a concentração carbonato de sódio (g/kg).	56
Figura 19 - As micrografias ópticas das linhas das estampas em tecido de algodão cationizado (a) e algodão alvejado (b).	57
Figura 20 - Gráfico de Pareto para o efeito padronizado de fatores selecionados a intensidade da cor (K/S) nas estampas sobre tecido alvejado (a) e tecido cationizado (b), com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).	62
Figura 21 - Gráfico de superfície de resposta referente ao K/S do tecido alvejado (a) e para tecido cationizado (b), o qual relaciona a concentração de ureia (g/kg) com a concentração carbonato de sódio (g/kg).	63

Figura 22 - Otimização de resposta para os parâmetros de viscosidade da pasta e o rendimento de cor (K/S) das estampas dos tecidos cationizados.....	64
Figura 23 - Concentração de corante nos banhos de lavação do tecido de algodão tratado com CHPTAC e alvejado.....	69
Figura 24 - Banho das lavagens da estampa em tecido alvejado e cationizado.....	70
Figura 25 - Etapas do processo de alvejamento.....	75
Figura 26 - Etapas do processo de lavação.....	77
Figura 27 - Espectro de varredura da solução de corante reativo red 245 na região do UV-visível.....	79
Figura 28 - Gráfico de Pareto para o efeito padronizado de fatores selecionados na viscosidade da pasta, com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).....	83
Figura 29 - Estampa do tratamento com as concentrações de 125 g/kg de ureia, 40 g/kg de álcali e 60 g/kg de agente catiônico.....	84
Figura 30 - As micrografias ópticas das linhas das estampas com pasta catiônica (a) e pasta tradicional (b).....	85
Figura 31 - Gráfico de Pareto para o efeito padronizado de fatores selecionados no rendimento de cor, com nível de confiança de 90% ($p < 0,10$).....	89
Figura 32 - Gráfico de Pareto para o efeito padronizado de fatores selecionados percentual de penetração do corante, com nível de confiança de 90% ($p < 0,10$).....	92
Figura 33- Otimização de resposta para os parâmetros de viscosidade da pasta, rendimento de cor (K/S) e porcentagem de penetração (%P) das estampas com pasta catiônica.....	94
Figura 34 - Concentração de corante nos banhos de lavação do tecido de algodão estampado com corante catiônico e não catiônico.....	98
Figura 35 - Mecanismo de reação da formação do corante catiônico.....	99

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Aplicações das técnicas de estamperia.....	27
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Variáveis e níveis estudados com base no delineamento composto central.....	47
Tabela 2 - Delineamento composto central (DCC) e os valores de resposta da viscosidade da pasta de estamparia.....	53
Tabela 3 - Análise de variância (ANOVA) obtido pelo programa Statistic 10.0 para viscosidade da pasta de estamparia.	54
Tabela 4 - Delineamento composto central (DCC) e os valores de resposta sobre a intensidade da cor (K/S) nas estampas.	58
Tabela 5 - Análise de variância (ANOVA) obtido pelo programa Statistica 10.0 para K/S das estampas do algodão alvejado e cationizado.	60
Tabela 6 - Valores médios de coordenada CIELab e ΔE das estampas dos tecidos de algodão alvejado e cationizado.	67
Tabela 7 - Valores de solidez da cor das estampas em tecido de algodão alvejado e cationizado.....	68
Tabela 8 - Formulação do corante catiônico.	76
Tabela 9 - Variáveis e níveis estudados com base no delineamento Box-Behnken.....	76
Tabela 10 - Delineamento Box-Behnken e os valores de resposta da viscosidade da pasta de estamparia.....	81
Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) obtido pelo programa Statistic 10.0 para viscosidade da pasta de estamparia.	82
Tabela 12 - Delineamento Box-Behnken e os valores de resposta do K/S das estampas com corante sem agente catiônico e com agente catiônico.	86
Tabela 13 - Resultado de análise de variância (ANOVA) obtido pelo programa Statistica 10.0 para K/S das amostras estampadas com corante catiônico.....	88
Tabela 14 - Delineamento Box-Behnken e os valores de resposta da porcentagem de penetração das estampas com corante sem agente catiônico e com agente catiônico.	90
Tabela 15 - Resultado de análise de variância (ANOVA) obtido pelo programa Statistica 10.0 para %P das amostras estampadas com corante catiônico.	91
Tabela 16 - As propriedades de coordenada CIELab e ΔE dos tecidos de algodão estampados com corante reativo catiônico e não catiônico.....	95
Tabela 17 - As propriedades de solidez dos tecidos de algodão estampados com corante reativo catiônico e não catiônico.	97

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	18
1.2	ESTRUTURA DA TESE	19
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL.....	20
2.2	FIBRAS TÊXTEIS	21
2.3	PROCESSO DE ESTAMPARIA	22
2.4	PROCESSO DE ESTAMPARIA ROTATIVA.....	28
2.5	COMPONENTES DA PASTA DE ESTAMPARIA	29
2.5.1	Corantes e Pigmentos	30
2.5.2	Agentes espessantes	30
2.5.3	Ureia (agente de solubilização e desagregação de corantes).....	32
2.5.4	Álcali	33
2.5.5	Outros produtos químicos auxiliares.....	33
2.6	PROCESSO DE FIXAÇÃO E PÓS-TRATAMENTO	34
2.7	ENSAIOS DE CONTROLE DE QUALIDADE	34
2.8	PROCESSO DE CATIONIZAÇÃO	35
2.8.1	Cationização na estamperia.....	39
3	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ESTAMPARIA SERIGRÁFICA COM CORANTE REATIVO EM TECIDO DE ALGODÃO CATIONIZADO	42
3.1	INTRODUÇÃO.....	43
3.2	MATERIAIS E METÓDOS.....	45
3.2.1	Materiais.....	45
3.2.2	Cationização	46
3.2.3	Processo de estamperia.....	47
3.2.4	Determinação de Grupos Funcionais da Superfície (FTIR).....	49
3.2.5	Viscosidade e pH da pasta.....	49
3.2.6	Análises colorísticas.....	49
3.2.7	Análise de solidez.....	50
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
3.3.1	Análise FTIR do tecido de algodão.....	51
3.3.2	Influência das concentrações de ureia e álcali na viscosidade das pastas de	

estamparia	53
3.3.3 Influência da concentração de ureia e álcali no valor de K/S do tecido de algod.	57
3.3.4 Condições ótimas e verificação do modelo.....	64
3.3.5 Características da cor e solidez da cor de tecidos de algodão.....	65
3.3.6 Concentração de corante nas lavações.....	68
3.4 CONCLUSÕES.....	70
4 ESTAMPARIA SERIGRÁFICA DE TECIDOS DE ALGODÃO COM PASTA A BASE DE CORANTE REATIVO CATIONICO.....	72
4.1 INTRODUÇÃO.....	73
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
4.2.1 Materiais.....	74
4.2.2 Processo de alvejamento.....	75
4.2.3 Preparação do corante catiônico.....	75
4.2.4 Processo de estamparia.....	76
4.2.5 Viscosidade da pasta	77
4.2.6 Análises colorísticas.....	78
4.2.7 Análise de solidez.....	79
4.2.8 Análise de potencial zeta.....	80
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	80
4.3.1 Potencial zeta.....	80
4.3.2 Influência das concentrações da ureia, álcali e agente catiônico na viscosidade da pasta de estamparia.....	81
4.3.3 Influência das concentrações da ureia, álcali e agente catiônico no valor da intensidade da cor e da porcentagem de penetração nas estampas	85
4.3.3 Otimização.....	93
4.3.4 Características da cor e solidez da cor de tecidos de algodão.....	94
4.3.5 Concentração de corante nas lavações.....	98
4.3.6 Mecanismo de cationização.....	99
4.4 CONCLUSÕES	100
5 CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	101
<u>REFERÊNCIAS.....</u>	103
<u>APÊNDICE A – Primeira página do 1 artigo de revisão.....</u>	114
<u>APÊNDICE B – Imagens de alguns equipamentos que foram usados na pesquisa.....</u>	115

1 INTRODUÇÃO

O processo de estamparia têxtil é uma tecnologia de processamento úmido versátil, considerando um dos métodos mais usados para introduzir cores em tecidos. Muitas vezes reconhecido como um tipo de tingimento localizado, a impressão pode ser realizada após o pré-tratamento ou após o tingimento de tecidos (MILES, 2003; SHANG, 2012). A técnica de impressão combina arte, engenharia e tecnologia para produzir imagens em produtos têxteis (MILES, 2003; PARKWAY, 2003).

Entre os métodos mais comuns estão a serigrafia (rotativa e de tela plana), estamparia digital e por transferência (JURIČ et al., 2015). As estampas obtidas por serigrafia representam cerca de 90 % dos substratos estampados. Do restante, 6 % são estamparia de transferência por sublimação e pouco mais de 1 % são estamparias digitais a jato de tinta (KAN; YUEN, 2012; LIU, 2020; UJIE, 2015a; WANG et al., 2019). As técnicas de serigrafia são simples de operar e não requerem equipamentos caros. Por esses motivos, têm sido amplamente utilizadas (ZHOU et al., 2020).

O processo de serigrafia baseia-se em pressionar uma pasta colorida através das aberturas de uma base previamente gravada com o desenho desejado para transferir a cor para um substrato têxtil (KASIKOVIC; VALDIC; NOVAKOVIĆ, 2016; KUSCER, 2020; NOVAKOVIĆ et al., 2015a). A serigrafia é usada principalmente para produzir tecidos multicoloridos, papéis de parede e impressão de pôsteres. No entanto, além das aplicações mais triviais, muitos estudos também reportam o uso de técnicas de serigrafia para desenvolver têxteis inteligentes (IBANEZ LABIANO et al., 2021; MARRA et al., 2021; SUN et al., 2020).

A pasta de estampar é o meio pelo qual o corante ou pigmento é aplicado ao substrato têxtil. Em geral, a formulação depende de vários fatores, incluindo o corante ou pigmentos utilizados, o substrato e os requisitos de qualidade da estampa. A pasta à base de corante tem os seguintes ingredientes: corante; espessante; umectante; álcali e água (WARDMAN, 2017). Os corantes reativos são a classe de corantes para fibras celulósicas mais utilizada de estrutura simples, elevada disponibilidade no mercado com tonalidades brilhantes e propriedades de boa solidez da cor à lavagem, devido a formação de reação covalente entre as moléculas de corante e o grupo -OH da celulose (PATEL; TANDEL, 2021). Os grupos funcionais dos corantes reativos estabelecem ligação covalente com tecido de celulose sob condição alcalina em elevada temperatura de vaporização (ZHANG et al., 2020).

A ureia tem a função de manter o teor de umidade durante os processos de estamparia e fixação. Além disso, pode aumentar a solubilidade do corante em água e, assim, elevar o brilho e a intensidade da cor. De fato, graças a esse aditivo, as fibras incham, facilitando assim a penetração capilar da pasta (BEN et al., 2021). O processo de estamparia com fibras de algodão utilizando corantes aniônicos apresentam baixa fixação na fibra. Na prática industrial, não excedendo a 75 %. Os 25 % restantes do corante se hidrolisam e são lançados ao tratamento dos efluentes (EL-SHISHTAWY; NASSAR, 2002). Tudo isso tem um impacto enorme ao meio ambiente, o que torna necessário aumentar a eficiência e melhora a sustentabilidade desses processos para diminuir a carga de resíduos a longo prazo (ARSLAN et al., 2016).

A modificação química das fibras têxteis, a fim de melhorar a fixação dos corantes aniônicos, como corantes reativos, diretos, ácidos e enxofre, tem recebido uma grande atenção nos últimos anos, destacando-se o mecanismo de cationização. A aplicação de um agente catiônico no pré-tratamento, modifica a estrutura das fibras têxteis, aumentando significativamente a afinidade dos corantes reativos na fibra celulósica. Conseqüentemente, reduz-se o procedimento de lavagem posterior aos processos de tingimento e estamparia. Além disso, o agente catiônico auxilia no uso reduzido ou inexistente de eletrólitos, e também resulta em ótimas propriedades de solidez da cor nos substratos tingidos e estampados (REKABY; THALOUTH; EL-SALAM, 2013; WANG; HU; YAN, 2018).

Os agentes cationizantes disponíveis comercialmente, a saber, amina formaldeído, poliamida epícloridrina e poli dimetil dialil cloreto de amônio, em tecido de algodão pelo método de exaustão e avaliaram o desempenho após o processo de estamparia dos tecidos de algodão cationizado usando corantes reativos na ausência e presença de álcali. Com o aumento da concentração de agente cationizante, a propriedade de resistência à luz é afetada. Contudo, o aumento da concentração de agente cationizante, aumenta a força colorística (K/S) de cores claras e médias, enquanto no caso de cores escuras não se obtém nenhuma diferença significativa no rendimento do K/S (CHAVAN et al., 2020).

A aplicação de um agente catiônico no processo de estamparia apresenta inúmeros benefícios, desde o aumento da afinidade do corante com a fibra e redução da quantidade corante empregada no processo; a redução da quantidade de ureia e álcali na pasta; redução das quantidades de lavagens posteriores ao processo de estamparia; redução do tempo de fixação do corante, contribuindo também para a redução de energia no processo. Além disso, quando comparado com a aplicação do agente catiônico do tecido a ser tingido, no processo de estamparia a quantidade de cationizante pode ser reduzida, podendo ser aplicada de forma

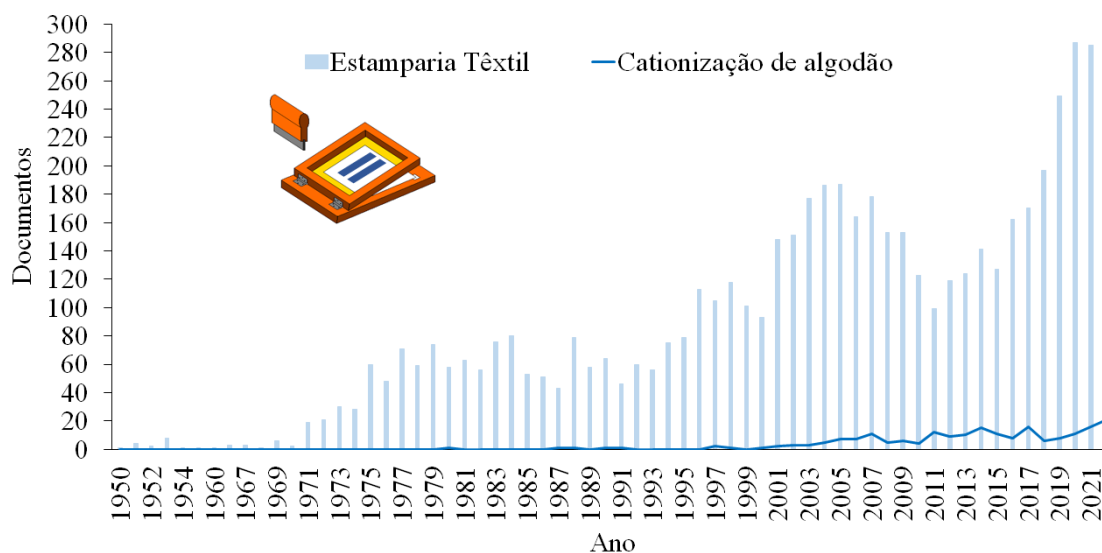
localizada na área em que será a estampa. Alguns estudos iniciais mostram que o uso de substratos têxteis cationizados aplicados ao processo de estampa à quadro e digital tem um potencial considerável em termos de qualidade da estampa (CHEN; ZHAO; WANG, 2004; EL-SHISHTAWY; NASSAR, 2002; REKABY; THALOUTH; EL-SALAM, 2013; SHEN et al., 2014; WANG; HU; YAN, 2018).

A técnica de cationização na estampa ainda requer melhorias para ser aplicada em escala industrial. Para reduzir o impacto ambiental, diminuir o tempo de processo e aumentar a qualidade do produto, é necessário utilizar processos otimizados e produtos químicos avançados. É importante estudar a utilização de agentes catiônicos e otimizar seu uso no processo de estampa, visando obter melhores resultados com o mínimo de recursos, energia, insumos e água, sem prejudicar a qualidade da estampa, o desempenho do processo, nitidez dos desenhos e os índices de solidez das cores nas estampas.

Embora seja amplamente utilizada em outras áreas da indústria têxtil, a cationização na estampa é relativamente inédita. No entanto, essa técnica pode trazer diversos benefícios, como a redução do tempo de fixação de corantes e a melhoria da qualidade da estampa, tornando-a mais nítida e duradoura. Além disso, a técnica pode ajudar a reduzir o desperdício de corantes e outros produtos químicos, tornando o processo mais sustentável. Embora a utilização de agentes catiônicos esteja crescendo no processo de tingimento de fibras de algodão com corante reativos, ainda há uma lacuna nos trabalhos científicos no processo de estampa com corante reativos aplicando os agentes catiônicos. Ainda é necessário otimizar a concentração de agente catiônico, interações entre agente catiônico e pasta de estampa, e pós processo de estampa na vaporização e lavagem dos tecidos tratados.

A quantidade de publicações cresceu consideravelmente nos últimos cinco anos, devido à necessidade de alternativas econômicas e sustentáveis para os processos de estampa têxtil, porém no momento poucos trabalhos de pesquisa foram publicados sobre a estampa com corantes reativos em substratos têxteis catiônicos. A Figura 1 apresenta o crescimento histórico do número de estudos na base Scopus até dezembro de 2022 usando os termos em inglês “*printing textile*” 284 trabalhos na área de estampa têxtil e “*cotton cationization*” 21 trabalhos sobre aplicação agente catiônico em tecido de algodão, na busca de títulos, resumos e palavras-chave de trabalhos científicos.

Figura 1 - Série histórica do número de publicações indexadas pela base Scopus, utilizando “estamparia têxtil” e cationização de algodão” como busca em títulos, resumos e palavras-chaves.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

1.1 OBJETIVOS

Otimizar o processo de estamparia serigráfica com corante reativo vermelho 245 com agente catiônico cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetil amônio (CHPTAC) em substrato de algodão.

Para atingir o objetivo geral, os objetivos específicos são:

- i. Realizar a preparação de tecidos de algodão com agente catiônico.
- ii. Otimizar as concentrações de ureia e álcali na pasta de estamparia e aplicar tecido cationizado.
- iii. Otimizar as concentrações de agente catiônico, ureia e álcali na pasta de estamparia utilizando tecido de algodão.
- iv. Avaliar as propriedades químicas e físicas, por meio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e pela determinação do potencial zeta da pasta de estamparia, do tecido cationizado e do tecido alvejado.
- v. Avaliar estatisticamente a intensidade colorística, a solidez da cor à lavagem doméstica, a fricção à úmido e à seco das estampas em substratos pré-cationizados e com cationização localizada.
- vi. Comparar o processo proposto com de estamparia convencional, quanto a geração de efluentes e propriedades dos produtos têxteis estampados.

- vii. Propor um mecanismo de cationização.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

A tese está estruturada como uma coleção de três manuscritos científicos. Para tanto, o trabalho foi dividido em cinco capítulos: (1) Introdução, (2) Revisão da literatura (Manuscrito 1), (3) Otimização do processo de estamparia serigráfica com corante reativo em tecido de algodão catiônico (Manuscrito 2), (4) Estamparia serigráfica de tecidos de algodão com pasta a base de corante reativo catiônico (Manuscrito 3), (5) Conclusões gerais e sugestões para pesquisas futuras. Uma lista de referências utilizadas neste trabalho é fornecida no final da tese. O Apêndice A contém a imagem da primeira página do artigo de revisão (Manuscrito 1). O Apêndice B contém as imagens de alguns equipamentos utilizados nesta pesquisa.

O manuscrito 1 é uma revisão de literatura, que apresenta uma visão geral do processo de estamparia serigráfica rotativa, pois, atualmente é a mais adotada dentre as existentes. Uma das vantagens da estamparia rotativa é sua excelente versatilidade de aplicação, podendo ser utilizada em qualquer tecido e não tecido, qualquer fibra ou mistura, com alta velocidade de produção, qualidade, solidez de cor à lavagem doméstica e boa definição de desenho. A revisão também destaca os detalhes da aplicação técnica de cada composição de tecido, assim como os cuidados no processo e controle de qualidade.

O manuscrito 2 traz o estudo da otimização dos parâmetros do processo de estamparia com tecidos de algodão alvejados e preparados com agente catiônico. Esses procedimentos podem ser utilizados em processos industriais e variam de acordo com os critérios de qualidade adotados pela empresa. O mecanismo de cationização em substrato de algodão, onde um agente catiônico modifica a estrutura das fibras, aumenta significativamente a afinidade dos corantes aniônicos.

O manuscrito 3 tem como objetivo a utilização da pasta de estamparia contendo agente catiônico (CHPTAC), para facilitar a condução do processo de estamparia serigráfica e melhorar a fixação do corante. Um planejamento Box-Behnken foi usado para investigar o efeito nas concentrações de agente catiônico e carbonato de sódio na viscosidade da pasta, pH da pasta, aspectos colorísticos, concentração de corante nos banhos de lavagem posterior ao processo de estamparia. Além disso, as pastas de estamparia foram caracterizadas por potencial zeta e o mecanismo de cationização foi proposto.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada uma revisão dos seguintes temas: a indústria têxtil, as fibras têxteis, o processo de estamparia no geral destacando o processo por serigrafia, a cationização e estudos relacionados a aplicação de substratos cationizados no processo de estamparia.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil é considerada de grande importância na economia de vários países em termos de investimento, comércio, receita e emprego (SHABBIR; SHEIKH, 2020). Definida por sua heterogeneidade e fragmentação, subdivida em pequenas, médias e grandes empresas, algumas delas fortemente especializadas em etapas do processo de fabricação têxtil como a fiação, malharia, tecelagem, beneficiamento, acabamento e confecção. Entre um dos fatores da indústria têxtil, destaca-se a grande variedade de matérias-primas para produção: fibras naturais, sintéticas e artificiais, utilizadas para a fabricação dos substratos têxteis e os processos produtivos essenciais para obtê-los (BULLON et al., 2017).

No Brasil, em 2020, a indústria têxtil faturou US\$ 161 bilhões, colocando-se como quarto maior produtor de malhas do mundo e contendo 24,6 mil empresas formais em todo o país. O setor é o segundo maior empregador da indústria de transformação brasileira, perdendo apenas para a indústria de bebidas e alimentos juntos (ABIT, 2023).

As preocupações ambientais globais relacionadas à indústria têxtil estão associadas principalmente à poluição da água por descarga de águas residuais não tratadas e ao uso de substâncias potencialmente tóxicas, especialmente durante o processamento de produtos (ROVIRA; DOMINGO, 2019). O processo têxtil utiliza mais de 8 mil insumos químicos, a saber, gomas, soda cáustica, detergentes, sabões, antiespumantes, corantes, cloro, fenóis, emulsões, amaciantes, dispersantes, óleos, resinas, para conferir a qualidade necessária aos substratos. Entretanto, muitos desses insumos danificam e prejudicam o meio ambiente e a saúde humana direta ou indiretamente (KANT, 2012; MADHAV et al., 2018).

Na etapa de beneficiamento que consiste em preparação, tingimento, estamparia e acabamento dos substratos têxteis, também são necessárias grandes quantidades de água. O consumo diário de água de uma fábrica têxtil de médio porte, com uma produção de 8000 kg de tecido por dia pode ser de até 1,6 milhões de litros. Desse total, 16 % são consumido em

tingimento e 8 % no processo de estamparia. O consumo de água no processo de tingimento varia de 30 a 50 litros por kg de tecido, dependendo da classe do corante (KANT, 2012).

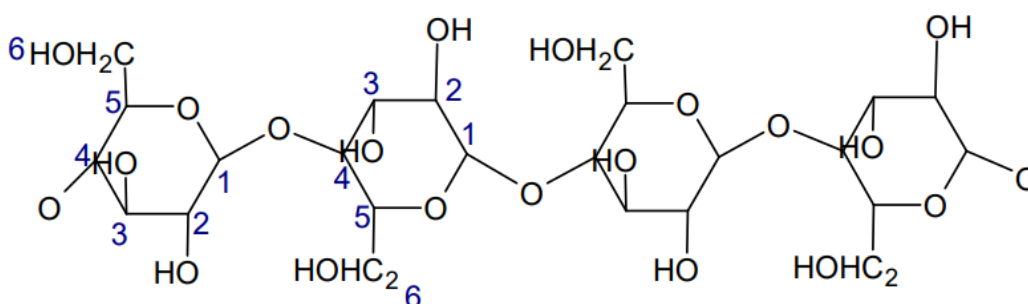
2.2 FIBRAS TÊXTEIS

As fibras usadas nos substratos têxteis são subdivididas em dois principais grupos, fibras naturais e artificiais. As fibras naturais mais usadas são fibras provenientes de sementes como o algodão, fibras provenientes de animais (lã, seda), fibras liberianas (linho), fibras de folhas (sisal) e fibras minerais (amianto). As fibras não naturais são divididas em fibras sintéticas (poliéster, nylon, acrílico) e fibras regeneradas (modal, rayon viscosa e acetato rayon) (BEDEZ UTE; CELIK; UZUMCU, 2019).

O algodão é a fibra mais importante amplamente utilizada na indústria têxtil devido às suas excelentes propriedades, entre elas estão: difusão de calor e umidade, maciez, propriedades antiestáticas, hipoalergênicas e térmicas (JURIČ et al., 2015). As fibras de algodão são compostas por 95 % de celulose após a limpeza mecânica. A celulose é um polissacarídeo composto por β -D glucopiranoses ligadas covalentemente através de ligações 1,4-glicosídicas (FANG, 2018).

Na estrutura química da celulose a cada união de duas moléculas de glicose contém três grupos hidroxila. As hidroxilas primárias presentes na posição C-6 e as hidroxilas secundárias na posição C-2 e C-3 (Figura 2). A hidroxila primária é mais facilmente neutralizada, disponível e com destaque nas reações químicas da celulose. As regiões cristalinas da celulose são responsáveis pela resistência necessária da fibra, e as regiões amorfas são essenciais para a flexibilidade, elasticidade e capacidade de absorver água, corantes e produtos químicos (FANG, 2018).

Figura 2 - Estrutura química da celulose.

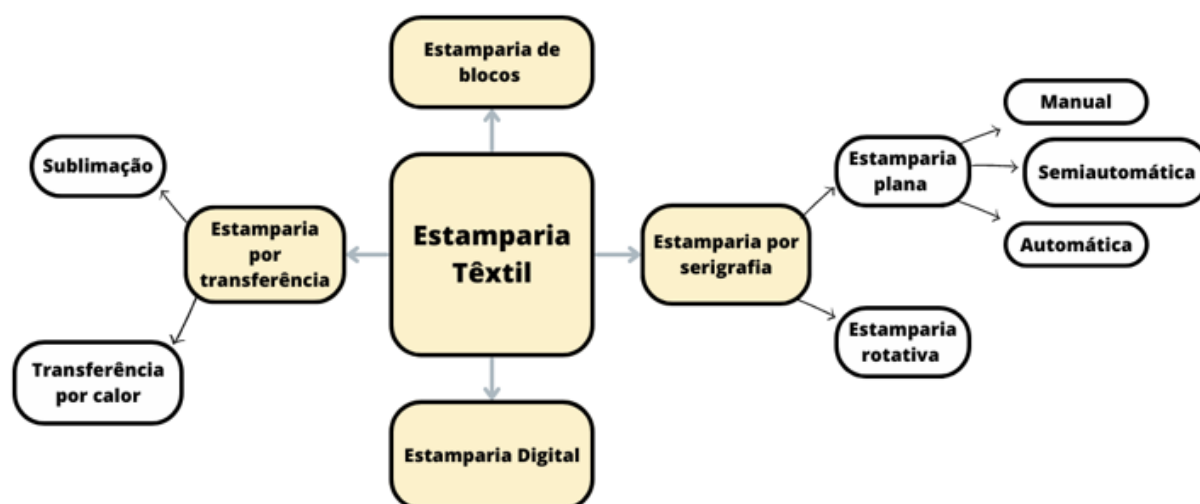


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

2.3 PROCESSO DE ESTAMPARIA

As diversas técnicas de estamparia são usadas pela indústria têxtil para a impressão de cor em tecidos (Figura 3). A estamparia em bloco é uma das técnicas mais simples, consiste no uso de blocos com relevos no formato de ilustrações que recebem uma aplicação de pasta de pigmento, em seguida, são prensados sobre os tecidos. Os blocos podem ser constituídos de metal, madeira, plástico ou outros materiais. Normalmente está associada a produções artesanais ou de baixa escala (RAGAB; OTHMAN; HASSABO, 2022).

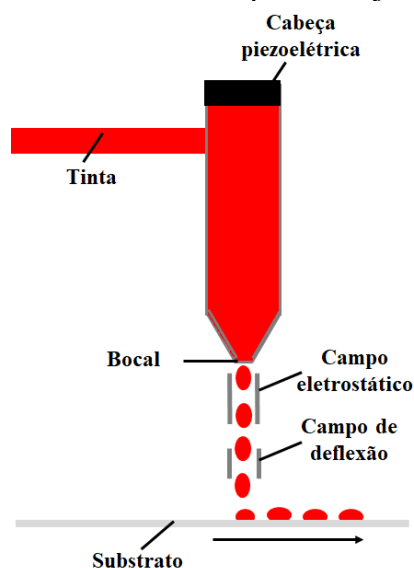
Figura 3 - Diagrama das principais técnicas de estamparia.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Na estamparia digital ou impressora jato de tinta a aplicação da tinta é através de um spray. Os jatos de tinta pulverizam a tinta em forma de gota através de uma cabeça piezoelétrica. A gota é carregada por um campo eletrostático, segue para um campo de deflexão que determina onde a gota cai sobre o substrato (Figura 4). O desenho é limitado pela largura e comprimento do rolo de substrato, em vez de ser pelo do tamanho da tela ou cilindro (CIE, 2015; SOLEIMANI-GORGANI, 2015; UJIIE, 2015a).

Figura 4 - Método de impressão a jato de tinta.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Além disso, no método de estampa digital os bicos da máquina são os componentes mais críticos, e as tintas usadas são os principais materiais consumíveis. O desempenho da tinta determina a estabilidade do processo e o contorno nítido do padrão. A tinta para impressão digital contém componentes tais como: corante, solvente orgânico (polióis, éteres polióis e polissacarídeos), aditivos reguladores de pH, antiespumantes e umectantes. O tipo de corante utilizado é selecionado de acordo com a composição do substrato: corantes reativos são indicados para fibras celulósicas, corantes ácidos para fibras de poliamida, e corante dispersos para fibras de poliéster (GAO et al., 2020).

Utiliza-se também solventes orgânicos melhoram a solubilidade dos corantes; o agente umectante tem a função de manter a umidade impedindo a secagem da tinta no bico; e, os reguladores de pH mantem a tinta neutra e evitam a corrosão do bico. No entanto, para as fibras sintéticas estampadas com corantes dispersos, é preciso ter um cuidado maior com algumas características e propriedades físico-químicas da tinta como: tamanho da partícula, viscosidade, tensão superficial, pH e condutividade (GAO et al., 2020).

As vantagens da aplicação da estampa digital são várias. Entre elas se destacam a redução do tempo do processo, a eliminação do processo de fabricação das telas e cilindros, e a redução dos desperdícios de tinta, tecido e tempo de *setup* (NIMKAR, 2018). A estampa digital reduz o uso de água em até 90 % e o uso de eletricidade em até 30 %, comparado com processo convencional. Os substratos apresentam um excelente nível de nitidez e cor na impressão, combinada com opções de cores e design praticamente ilimitadas (CHOI et al., 2019).

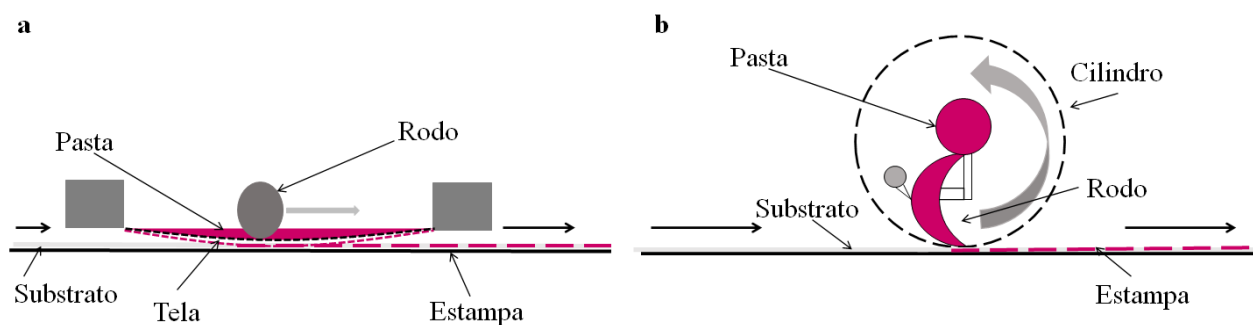
O processo de estampa digital é ideal para tiragens curtas, imagens personalizadas, diferenciação de produtos, individualização e estampas únicas. As taxas de impressão dependem da resolução, do tipo de impressão, das tecnologias dos cabeçotes da impressora. Com base na gama de cores ciano, magenta, amarelo e preto, milhares de cores são impressas sem a necessidade de um desenvolvimento de cores (TYLER, 2005).

Na estampa por transferência é possível imprimir um desenho em um papel específico, em seguida, transferir a tinta do papel para um tecido por meio de pressão e temperatura. Esta tecnologia pode ser classificada em sublimação e transferência por calor, que possuem características distintas. No processo por sublimação os corantes impressos no papel vaporizam por aplicação de temperatura e pressão elevadas. Em seguida, esses vapores dos corantes são absorvidos pelos substratos sintéticos (BROADBENT, 2001; EL-KASHOUTI; ELHADAD; ABDEL-ZAHER, 2019).

No processo de estampa por sublimação ocorre especialmente de tecidos de poliéster por transferência de vapores de corantes dispersos, que sublimam a cerca de 200 °C. A escolha do corante é crítica. Eles devem sublimar no aquecimento, e devem ter resistência à prensagem a quente e à lavagem (BROADBENT, 2001; EL-KASHOUTI; ELHADAD; ABDEL-ZAHER, 2019). No processo de transferência por calor é usado papel como transporte da estampa e pode ser utilizado em vários tipos de fibras. O pigmento e aglutinante derretem pela aplicação de calor enquanto o papel está em contato com o tecido. Desse modo, a estampa é transferida para o tecido e se solidifica no resfriamento, aplicado principalmente em camisetas, crachás e etiquetas (EL-KASHOUTI; ELHADAD; ABDEL-ZAHER, 2019).

A estampa por serigrafia é baseada no princípio de “espremer” a tinta através de pequenas aberturas de um quadro ou de um cilindro. Todas as máquinas de serigrafia são construídas para seguir este princípio básico. Esses equipamentos são classificados de acordo com o nível de automação, podendo ser manuais, semiautomáticos ou automáticos, e de acordo com o número de cores que podem estampas no substrato (NOVAKOVIĆ et al., 2015). A serigrafia é dividida em: serigrafia plana (manual, semiautomática e automática) e serigrafia rotativa (Figura 5).

Figura 5 - Processo de serigrafia plana automática (a) e serigrafia rotativa (b).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os mecanismos de serigrafia plana empregam um substrato esticado sobre uma superfície plana, além disso os processos envolvem a aplicação de uma cor por vez associadas a telas distintas. A estamperia plana consiste em quatro elementos básicos: a tela, o suporte da tela, a pasta (pigmentos, espessante e ligante) e o rodo. Pode ser aplicada em uma ampla variedade de fibras tais como: algodão, seda, sintético puro ou misturas. É usada em tecidos de gramatura baixa ou elevada, nos produtos de cama, mesa e banho, vestuário, entre outros (SHANG, 2013; GRIES; VEIT; WULFHORST, 2015; UJIIE, 2015; NOVAKOVIĆ et al., 2015).

Para a confecção do quadro é utilizado um tecido plano com raport tela, normalmente construído com fio monofilamento de poliéster. Esse tecido é tensionado e colado sobre uma moldura de metal ou madeira. Para obtenção do desenho, a tela é revestida com uma mistura de polímeros, que inicialmente são solúveis em água. Após exposição à luz, esses polímeros se tornam insolúveis devido à auto-reticulação. A área do desenho fica protegida dessa luz, fazendo com que o polímero se mantenha solúvel. Depois disso, é feita uma lavagem para remoção do polímero não reticulado, deixando os orifícios do tecido abertos nesse local. O restante dos orifícios é bloqueado pelo polímero reticulado (SHANG, 2013; GRIES; VEIT; WULFHORST, 2015).

A pasta de estampar é espalhada na largura de uma das extremidades da tela e forçada a passar por suas aberturas (MESH) com o auxílio de um rodo de borracha ou vareta metálica, produzindo um efeito de tingimento localizado. A tela é movida primeiro para a posição sobre a peça de vestuário ou tecido, o rodo é pressionado contra a tela e, em seguida, a tela é levantada para longe da amostra para concluir o processo. Alguns fatores como a composição, tamanho e estrutura do substrato, ângulo, pressão e velocidade do rodo podem influenciar na qualidade da estampa (SHANG, 2013; UJIIE, 2015; NOVAKOVIĆ et al., 2015).

A estamperia plana manual é uma forma mais artesanal de produzir, limitada a baixas produções. A semiautomática está associada ao uso de mesas giratórias com quadros, dispostos na forma de carrossel. Os tecidos são colocados sobre as mesas, em seguida, os quadros descem, e um sistema de rodo automático arrasta a pasta de uma determinada cor na tela. Após isso, se necessário, a mesa gira e uma nova cor é aplicada para compor o desenho que está sendo produzido. A quantidade de rotações da mesa está associada a quantidade de cores que serão aplicadas. A serigrafia plana é utilizada para realizar estamperia em processo contínuo. Dessa forma, são usadas várias telas planas simultaneamente, assim cada tela estampa uma determinada cor em uma seção do tecido que passa embaixo dos quadros sobre a esteira (HORROCKS; ANAND, 2015).

O processo de serigrafia rotativa permite que os substratos sejam estampados continuamente utilizando telas cilíndricas (UJIIE, 2015). O cilindro é composto por uma chapa metálica de uma liga de níquel muito fina, onde os orifícios por onde ocorrerá a passagem da pasta tem forma hexagonal (NOVAKOVIĆ et al., 2015). Nesse caso, o orifício de passagem da pasta tem formato quadrado. Uma máquina de estamperia á quadro geralmente tem 8 a 12 cores, e com cilindro pode ter até 24 cores (SHANG, 2012).

A literatura está repleta de artigos que demonstram o desenvolvimento da aplicação de estamperia por serigrafia, dentre deles: modificações de agentes espessantes (OBELE et al., 2021; SAAD et al., 2021; ZHANG et al., 2022a); uso de aditivo isento de nitrogênio como alternativa à ureia (MIN; DING; HE, 2021; WANG et al., 2022a; XIAN et al., 2021); alternativas de corantes reativos bifuncionais e aplicação de agentes catiônicos (BAKR et al., 2021; CHAVAN et al., 2020; PATEL; TANDEL, 2022; YANG; LI; FU, 2021; ZHANG et al., 2021). A Quadro 1 apresenta vários autores que utilizaram as técnicas de estamperia por serigrafia, digital e por transferência em diferentes aplicações.

Quadro 1 - Aplicações das técnicas de estampa.

Processo	Aplicação	Referencias
Serigrafia	Modificação na pasta	Lin et al. (2008)
	Têxteis inteligentes	Gorjanc et al. (2022)
	Corantes naturais	Yamuna et al. (2021)
	Serigrafia com corantes monorreativos usando diferentes espessantes polissacarídeos	Fijan et al. (2009)
	Células solares sensibilizadas pelo corante	Liu et al. (2019)
	Fibra de lã de alpaca com corante natural	Glogar et al. (2020)
	Nanopartículas de fluoreto de cálcio combinadas com uma pasta base composta por copolímero de acrilato reticulável.	Kumar et al. (2022)
Por transferência	Corantes dispersos modificados com um derivado aquoso de diisocianato de tolueno	Guan et al. (2009)
	Fabricação de micro/nanodispositivos	Carlson et al. (2012)
	Imprimir padrões de grafeno para aplicações eletrônicas.	Song et al. (2009)
	Transistores de canal de alto desempenho	Zumeit et al. (2022)
	Microsupercapacitores têxteis baseados em grafeno	Kwon et al. (2021)
Digital	Tintas capazes de medir temperatura	Ahn et al. (2022)
	Goma carboximetil guar com agente de pré-tratamento	Zhang et al. (2023)
	Dispersões de pigmentos micro encapsulados e modificados na superfície	Leelajariyakul et al. (2008)
	Aglutinante aquoso curável por UV de oligômeros de acrilato de poliuretano	El-Molla (2007)
	Tintas à base de corante ácido perileno	Choi et al. (2019)
	Tecido de lã com pré-tratamento de plasma de ar	Wang et al. (2022b)
	Tintas à base de corantes reativos de vinil sulfona	Li et al. (2023)
Mistura de lã/fibras acrílicas com corantes reativos catiônicos	Xiao et al. (2021)	

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Zhang et al., (2022a) desenvolveram um método enzimático eficiente e ecologicamente correto para sintetizar alginato de sódio-g-poli (ácido acrílico) como um espessante de impressão de alto desempenho via catálise de peroxidase de rábano e peróxido de hidrogênio na presença de acetilacetona. Em comparação com o alginato de sódio nativo, as propriedades de capacidade de absorção de água, estabilidade térmica e reologia foram significativamente melhoradas pelo enxerto de cadeias do alginato de sódio-g-poli. As propriedades reológicas contribuíram para transferir com sucesso a pasta de estampa para o tecido e garantir toques macios e padrões de estampas desejáveis.

Wang et al., (2022b) utilizaram glicerol butanodiol para substituir a ureia na pasta de estampa, e compararam as habilidades de adsorção de umidade, inchaço das fibras e

solubilização de corantes reativos com ureia. O glicerol butanodiol apresentou um desempenho de impressão tão abrangente e excelente quanto a ureia com reativo turquesa K-GL em diferentes tecidos. Além disso, o teor de nitrogênio de nitrogênio total e amônia em águas residuais de estamperia reativa usando glicerol butanodiol como aditivo foi muito menor do que a ureia.

2.4 PROCESSO DE ESTAMPARIA ROTATIVA

A estamperia rotativa é uma técnica derivada da estamperia à quadro, respondendo por cerca de 60 a 70 % da produção de estampados, disputando mercado com a estamperia digital (HOLME, 2016). O processo é mais indicado para a produção de grandes lotes, com velocidades típicas entre 50 e 100 m/min, dependendo da complexidade da estampa. A tela rotativa pode ter uma largura de até 4 m e uma circunferência de até 100 cm, e estampar uma faixa contínua de até 3000 m (NOVAKOVIĆ et al., 2016; SHANG, 2013; UJIIE, 2015).

As máquinas rotativas de cilindro são constituídas por um dispositivo de alimentação, calha para cola, manta rotativa ou tapete, secador e equipamento de fixação. O processo inicia-se pela alimentação do substrato na manta de borracha. À medida que o substrato se movimenta sobre os cilindros, esses giram com o substrato. A pasta é alimentada continuamente no interior do cilindro através de tubulações. Conforme o movimento do cilindro (Figura 5b), o rodo ou a vareta metálica, empurra a pasta através das áreas abertas do cilindro para o substrato (NOVAKOVIĆ et al., 2016; SHANG, 2013; UJIIE, 2015).

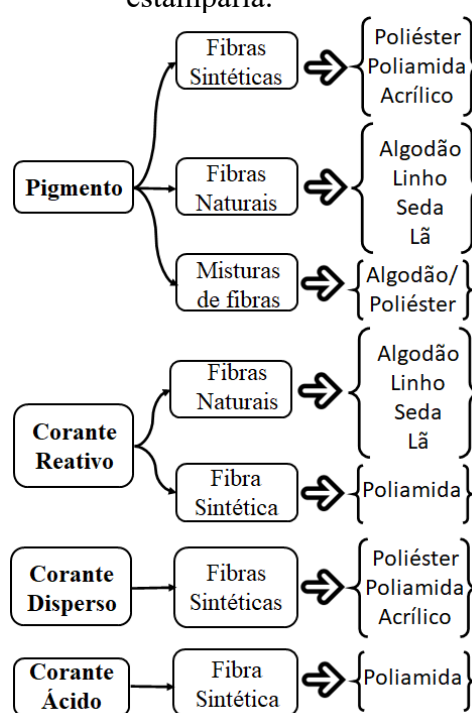
Esta técnica pode ser usada para todos os tipos de estruturas de tecido (malha ou tecido) e não tecidos (UJIIE, 2015). Depois de passar por todos os cilindros, o tecido é desprendido da correia condutora e alimentado diretamente em uma câmara aquecida com calor seco ou vapor. O tempo de permanência do tecido, a temperatura, a saturação do vapor e as condições de circulação do ar são determinados com base na composição do tecido, tipo de pasta aplicada, tipo de efeito desejado, tipo de corante e limitações do maquinário. O processo térmico é necessário para fixar a impressão no substrato por reação direta (corantes-fibras) ou por reação indireta (aglutinantes na pasta para reter os pigmentos) no substrato (BABU, 2019).

Entre as fibras utilizadas no processo de estamperia rotativa com cilindro, as fibras de algodão se destacam, pois cerca de 70 % dos substratos estampados são de fibras celulósicas. A estamperia de substratos celulósicos com corante reativo permanece em alta, principalmente corantes reativos monoclorotriazina. Esse tipo de corante reativo é mais usado

na estampa de substratos celulósicos devido aos tons brilhantes e à sua alta solidez a úmido (AHMED et al., 2006; HEBEISH et al., 2006; XIE et al., 2014).

As formulações das pastas de estampa são específicas e diferentes para cada tipo de pigmento, corante e fibra, devido ao corante não ser substantivo para todas as classes de fibras (Figura 6). Elas consistem principalmente de espessantes, corantes ou pigmentos, surfactantes iônicos ou não iônicos, produtos químicos, auxiliares e água (CHEN; LONG, 2018; MILES, 2003).

Figura 6 - Aplicação dos pigmentos e corantes em relação ao tipo de fibra no processo de estampa.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

2.5 COMPONENTES DA PASTA DE ESTAMPARIA

Um dos fatores cruciais para o processo de estampa com corantes é a estabilidade da pasta-mãe. A pasta-mãe é uma combinação de agentes químicos que visam a aplicação controlada da arte sobre o substrato de forma a garantir a definição do desenho, a qualidade do tecido e a solidez da cor (FIJAN et al., 2009; WILSON, 2001). Para cada classe de corante utilizada, a base pode apresentar uma combinação ou proporção de diferentes componentes; da mesma forma, a pasta de pigmento também tem suas particularidades (HOLME, 2016; WILSON, 2001). Esta seção apresenta alguns dos principais componentes da pasta-mãe.

2.5.1 Corantes e Pigmentos

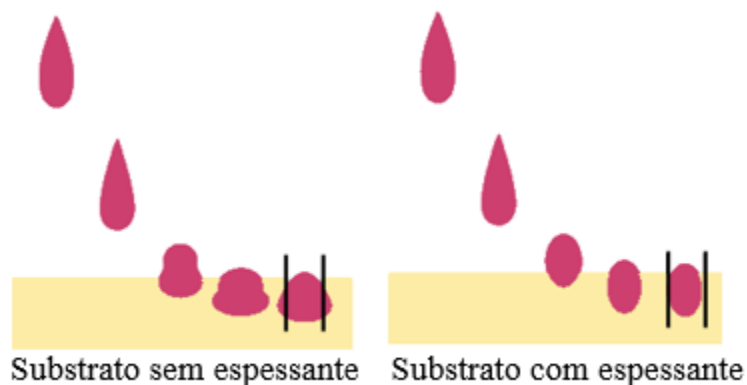
Os corantes e pigmentos são substâncias capazes de conferir cor ao substrato sobre o qual são aplicados, e são classificados como materiais corantes (HOLME, 2016). A diferença entre corantes e pigmentos é que os corantes são sólidos orgânicos que são solúveis a ponto de serem dispersos no nível molecular, enquanto os pigmentos, sendo insolúveis, são dispersos como partículas (UJIIE, 2015). Na aplicação, os corantes são menos estáveis à luz e produzem cores mais brilhantes quando comparados aos pigmentos padrão (HOLME, 2016; MUMBY, 2012).

Os pigmentos são sólidos orgânicos ou inorgânicos insolúveis que podem ser incolores, coloridos ou fluorescentes, pois são quimicamente inertes e não são afetados pelo meio em que são adicionados. Os corantes conferem cor ao substrato por meio da absorção seletiva de luz, e os pigmentos conferem cor ao substrato por dispersão ou absorção seletiva de luz (HOLME, 2016). Os corantes podem ser de origem natural ou sintética, sendo os corantes sintéticos os mais utilizados na indústria têxtil. Dentre os corantes mais utilizados na estamparia têxtil estão: corantes reativos, corantes ácidos, corantes dispersos, corantes diretos e corantes complexos metálicos (UJIIE, 2015).

2.5.2 Agentes espessantes

As propriedades das pastas dependem principalmente das propriedades físico-químicas e reológicas, como: viscosidade, pseudoplastia, e tixotropia, que estão relacionadas à estrutura química do espessante, sua concentração e interação com outros componentes (CHEN; LONG, 2018; ŠOSTAR TURK; SCHNEIDER, 2000). Os espessante têxteis controlam a viscosidade da pasta e são responsáveis por transportar os corantes reativos, produtos químicos e auxiliares para os substratos celulósicos durante o processo de estamparia (Figura 7). São compostos que apresentam alto peso molecular.

Figura 7 - Estampa sem e com espessante.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os agentes espessantes conferem plasticidades e adesividade à pasta de estamparia aplicada sobre os substratos (ABDELRAHMAN et al., 2020; FIJAN et al., 2009). A viscosidade da pasta se reduz após o cisalhamento e se recupera imediatamente após a remoção do cisalhamento, obtendo desenhos claros e nítidos (WANG et al., 2013).

Os espessantes devem ser compatíveis e estáveis com os auxiliares e corantes utilizados na pasta. O uso de um espessante com cargas aniônicas com um corante catiônico provoca alteração na viscosidade e produz complexos insolúveis. O pH da pasta deve ser controlado, a presença de ácidos e álcalis fortes provoca a formação de géis e acelera a hidrólise dos elos da cadeia do polímero (MILES, 2003).

A maioria dos espessantes são polímeros naturais, polissacarídeos vegetais, como: amido e seus derivados, gomas britânicas (ácido poliacrílico), éteres de amido e celulose, goma de alfarroba, goma guar e seus derivados (*Cianapose tetragonolobus*, uma leguminosa), alginatos, goma arábica (casca de acácias); goma de tragacanto (*Astragalus gummifer*), goma de semente de tamarindo (ácido poliacrílico), gomas bio sintéticas, metil e carboximetil celulose e goma xantana (MILES, 2003; SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013).

Os espessantes fornecem nutrientes e condições ideais para o crescimento e reprodução de microrganismos, os quais são responsáveis pela produção de enzimas que quebram o polímero, provocando assim uma rápida queda da viscosidade da pasta. Para evitar uma contaminação adiciona-se um conservante. Os espessantes a base de amido tende a gelificar e formar agregados insolúveis durante um período, devido à associação molecular de unidades lineares de polímero. Essas alterações podem ocorrer aos poucos e não são

imediatamente visíveis, normalmente a pasta de estamperia é estável por uma semana (MILES, 2003).

O alginato de sódio derivado das algas marinhas é o espessante mais aplicado no processo de estamperia, devido à sua estabilidade, mesmo após tratamentos de fixação a elevada temperatura. Outros agentes espessantes, usados em outros processos, são baseados em carboidratos e reagem com os corantes reativos, formando complexos ou reações químicas indesejada (FIJAN et al., 2009; SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013; UJIIE, 2015a).

Devido à ausência de grupos hidroxila primários e à repulsão dos ânions dos corantes pelos grupos carboxila ionizados do polímero em condições alcalinas, o alginato de sódio apresenta uma interação muito pequena com corante. A repulsão permite a migração do corante do espessante para o substrato durante o processo de vaporização, resultando em bons rendimentos de cores. Após a secagem e a fixação do corante no substrato, o alginato de sódio é lavado com facilidade do tecido (MILES, 2003).

A viscosidade da pasta com alginato de sódio depende da concentração, da preparação da pasta e da velocidade de agitação. Altas concentrações de alginato reduzem o comportamento pseudoplástico das pastas de estamperia (MILES, 2003; ŠOSTAR TURK; SCHNEIDER, 2000). Em pH 5,40 o comportamento reológico do alginato de sódio se comporta como pseudoplástico (ZANG et al., 2013). O alginato de sódio forma gradualmente um gel de ácido algínico quando o valor do pH é reduzido; quando o valor do pH é aumentado, o ácido algínico se dissolve e restaura a viscosidade original (GUO et al., 2020).

2.5.3 Ureia (agente de solubilização e desagregação de corantes)

A ureia é um composto orgânico cristalino, incolor, de fórmula $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Ela é necessária para a fixação dos corantes reativos durante a vaporização, pois aumenta a solubilidade do corante reativo e acelera a migração do corante do filme da pasta, saindo do espessante em direção à fibra, atuando como solvente para corante reativo, e assim, facilitando a reação corante e fibra. A ureia também reduz o amarelamento das fibras celulósicas em condições secas, alcalinas e quentes, contribuindo assim na reprodução de cores brilhantes (AHMED et al., 2006; FIJAN et al., 2009).

Para corantes reativos com boa solubilidade 50 g de ureia por kg de pasta já são suficientes. Altas concentrações de ureia provocam um aumento de manchas em fibras de algodão e o rendimento do corante reativo diminui, principalmente corantes do tipo vinil

sulfona (MILES, 2003). No entanto, toda ureia é removida na lavagem após a fixação e pode causar uma série de problemas ambientais devido ao alto teor de nitrogênio no efluente da estamperia (BROADBENT, 2001; ZHANG et al., 2016).

2.5.4 Álcali

O álcali atua na fixação, estabelecendo ligações moleculares entre os corantes reativos e a fibra celulósica. O mais comumente usados é o bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Proporciona pH adequado e estabilidade à pasta. Além disso, o armazenamento é possível sem qualquer risco de hidrólise do corante reativo. Durante o processo de vaporização, o bicarbonato se decompõe em carbonato, um álcali mais forte, que causa uma reação com a celulose. Para corantes com menor reatividade, pastas contendo carbonato de sódio ou hidróxido de sódio garantem melhor fixação e ativam a celulose de forma mais eficaz (BROADBENT, 2001; UJIIE, 2015).

2.5.5 Outros produtos químicos auxiliares

Além dos componentes mencionados acima, outros compostos podem ser adicionados às pastas de estamperia para melhorar seu desempenho durante a aplicação e a qualidade do resultado (SHANG, 2013). Alguns dos produtos utilizados são amaciantes, cuja função melhoram o toque, a maleabilidade e o caimento dos tecidos estampados, tornando-os mais agradáveis de usar e comercialmente atraentes (SONG et al., 2019).

Os antiespumantes são adicionados para evitar a formação de bolhas de ar na pasta durante a preparação e agitação (ELSHEMY; HAGGAGE; EL-SAYED, 2022; WILSON, 2001). Além disso, pode ser utilizado antimofa que impedem o crescimento de microorganismos que se alimentam dos espessantes e corantes presentes na pasta. Os agentes hidrotrópicos podem ser aplicados para evitar a secagem prematura das pastas (WILSON, 2001). Em alguns casos especiais podem ser usados produtos retardadores de chama, essências, entre outras substâncias funcionais, podem ser adicionados para criar produtos diferenciados ou direcionados para aplicações particulares (SONG et al., 2019; TANIA; ALI; AZAM, 2021).

2.6 PROCESSO DE FIXAÇÃO E PÓS-TRATAMENTO

O processo de fixação dos corantes reativos no substrato ocorre geralmente por vaporização; o vapor fornece a umidade e o aquecimento rápido acontecendo a transferência das moléculas do corante do filme de espessante para a fibra. Quando utiliza vapor no processo de fixação, alguns requisitos são essenciais: captação de água suficiente para dilatar o espessante e não ocorrer o espalhamento da estampa; absorção de água pelo substrato de algodão para possibilitar o inchaço da fibra e permitir a penetração do corante; a temperatura ideal de vaporização para acelerar o processo de difusão corante-fibra; e um meio líquido para a solução corante poder se difundir na superfície da fibra (MILES, 2003).

No processo de fixação por ar seco a ureia atua como hidratante, fornecendo uma boa solubilidade ao corante em temperaturas acima do seu ponto de fusão (132°C). A fixação por vapor saturado (100-103 °C) ocorre em 10 minutos, e por vapor superaquecido (130–160 °C), são necessários apenas 30 s a 60 s, e a reatividade do corante também influencia, sendo que quanto maior reatividade, menor tempo de fixação (MILES, 2003; UJIIE, 2015a).

Em seguida, os substratos estampados são submetidos ao processo de lavações para remover a ureia, o agente espessante e o excesso de corante, em uma sequência das cinco lavações: com água fria, com água quente, com um detergente à quente (ensaboamento), com água quente e enxague a frio (MILES, 2003; UJIIE, 2015a; ZHANG et al., 2020).

2.7 ENSAIOS DE CONTROLE DE QUALIDADE

Nos processos têxteis a qualidade do produto deve estar dentro de padrões pré-determinados e normalizados. A qualidade final do produto resulta de vários fatores em controle de todas as etapas intermediárias pelas quais o produto passou. As especificações de qualidade são definidas para rejeição ou aceitação de um produto, e são estabelecidas antes da fabricação (JING; KANG; LI, 2010).

O controle de processo é realizado sensorialmente (tato e visão) e com o auxílio de instrumentos. No processo de estamparia o controle é realizado na viscosidade da pasta; pressão exercida sobre o tecido (quadros ou cilindros); limpeza dos cilindros ou quadros; velocidade de impressão; temperatura (secagem, vaporização, polimerização); densidade do número de fios por centímetro linear (mesh) da matriz; composição do tecido da matriz (PET); cor do tecido da matriz e ângulo do rodo (CAZAC et al., 2018; NOVAKOVIĆ et al., 2015a; SHANG, 2013).

Quando se trata da qualidade do produto estampado é necessário que se avalie a finura dos desenhos, nitidez e contornos, penetração, uniformidade, solidez da cor e o toque do tecido. Esses controles são feitos segundo normas técnicas prescritas por órgãos oficiais, como: a Associação Brasileira De Normas Técnicas (ABNT); a Organização Internacional para Padronização (ISO); a Associação Americana de Química Têxtil e Coloristas (AATCC); a Sociedade Americana de Materiais de Teste (ASTM); a Associação Françoise de Normalização (AFNOR); o Instituto Alemão para Normatização (DIN) e o Instituto Padrão Britânico (BSI) (RUZICIC et al., 2015; SCHINDLER; HAUSER, 2004).

A solidez da cor se compreende como sendo a resistência da cor (alteração e/ou transferência) dos materiais têxteis aos diversos agentes aos quais esses materiais podem ficar expostos durante a fabricação ou durante o uso subsequente. A solidez de cor pode ser avaliada pela alteração da cor da amostra ou pela capacidade de transferir cor a um tecido testemunha que não possui corante (CHAKRABORTY, 2011).

O controle de qualidade não deve ser realizado apenas no produto têxtil acabado, é essencial que os materiais químicos auxiliares usados no processo de estamparia sejam avaliados quanto às suas características, evitando assim, o uso de produtos fora de especificação, uma vez que existe uma grande variedade de produtos e fornecedores. Os comportamentos reológicos das pastas de estamparia têm impactos diretos na qualidade da serigrafia de alta precisão (LIN et al., 2008).

Os principais testes realizados para avaliar a qualidade dos auxiliares químicos utilizados na estamparia, são: concentração, pH, caráter iônico, densidade, cor, odor, solubilidade e viscosidade. O pH é um fator importante da pasta de estamparia e pode afetar significativamente a solubilidade dos vários componentes e a estabilidade dos pigmentos dispersos. O efeito de solubilidade é observado quando a tinta contém um aglutinante polimérico como resina acrílica, que é insolúvel em pH baixo. Além disso, a presença de eletrólitos pode causar sérios problemas de estabilidade durante o armazenamento prolongado, devido à compressão das duplas camadas elétricas das partículas, que podem causar floculação (TAWIAH; HOWARD; ASINYO, 2016).

2.8 PROCESSO DE CATIONIZAÇÃO

As fibras celulósicas quando imersas em água produzem um potencial zeta negativo e a maioria dos corantes usados em substratos celulósicos são de natureza aniônica. A carga negativa da fibra repele os íons dos corantes aniônicos limitando a fixação de corante no

substrato (REKABY; THALOUTH; EL-SALAM, 2013). No processo de estamparia o rendimento dos corantes reativos com as fibras celulósicas é relativamente baixo, apenas cerca de 60-70 % são fixados, uma quantidade considerável de efluente surge da lavagem dos substratos estampados (KANIK; HAUSER, 2002; KANIK; HAUSER, 2003).

A modificação química das fibras celulósicas com grupos catiônicos na forma de resíduos amino quaternários, terciários ou secundários auxiliam na fixação dos corantes reativos, reduzindo o tempo de fixação, o número de processos de lavagem, bem como, minimizam ou extinguem o uso de eletrólitos, mantendo os valores de solidez da estampa à lavagem equivalentes com as obtidas em fibras celulósicas não tratadas (KANIK; HAUSER, 2002).

O processo de cationização antes do tingimento das fibras de algodão com corantes reativos resulta em valores mais elevados de rendimento de cor e menores ciclos de enxágue após o tingimento. Além disso, a pré-cationização do algodão é útil no tingimento reativo com algodão com pouco ou sem eletrólito (HUSSAIN; WAHAB, 2018).

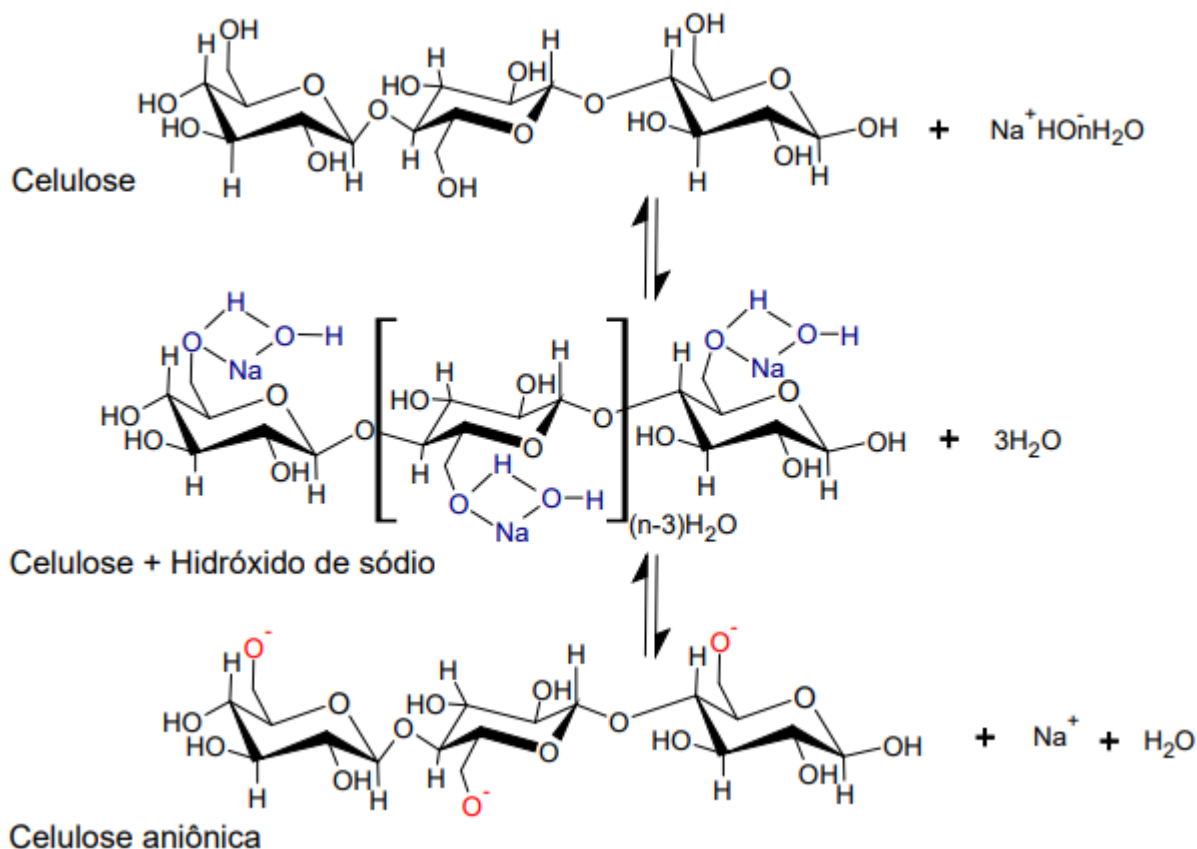
Os agentes catiônicos podem ser agrupados em agentes comerciais, agentes poliméricos e não poliméricos. Entre eles se destacam: quitosana (KITKULNUMCHAI; AJAVAKOM; SUKWATTANASINITT, 2008), hidrolisado de queratina (ARIVITHAMANI et al., 2014), proteína derivada das penas de galinhas (WANG; LIU, 2014), compostos de amônio quaternário de poli-(4-vinilpiridina), cloreto de glicidiltrimetil-amônio (Glytac), compostos quaternários à base de epiclorotrombina, compostos quaternários do tipo cloreto de colol, N-metilolacrilamida, cloreto de N,N'-dimetilazetidínio, 2,4-dicloro-6-(2-piridino-etilamino)-s-triazina (CHATTOPADHYAY, 2001).

Entre todos os agentes catiônicos o cloreto de 3-cloro 2-hidroxipropil trimetilamônio está disponível comercialmente em solução 65 % e tem sido amplamente utilizado para cationização de fibras celulósicas (ARIVITHAMANI; DEV, 2017; HASHEM; HAUSER; SMITH, 2016). O CHPTAC é não-tóxico, não irrita a pele e, é amplamente utilizado na modificação de fibras de algodão. À medida que a reação do CHPTAC com o tecido de algodão progride, o potencial zeta do tecido de algodão se torna positivo, o que, por sua vez, contribui para a afinidade dos corantes reativos e a reação dos corantes reativos ao tecido de algodão (WANG; HU; YAN, 2018).

O processo de cationização envolve uma reação de eterificação entre o grupo hidroxila do tecido celulósico com o grupo epóxido do agente catiônico CHPTAC. A fibra celulósica (algodão) não reage com agente catiônico sem a adição de um catalisador durante a

cationização. O hidróxido de sódio (NaOH) é usado para essa função (Figura 8 (ARIVITHAMANI; DEV, 2017)).

Figura 8 - Reação da fibra de algodão com hidróxido de sódio.

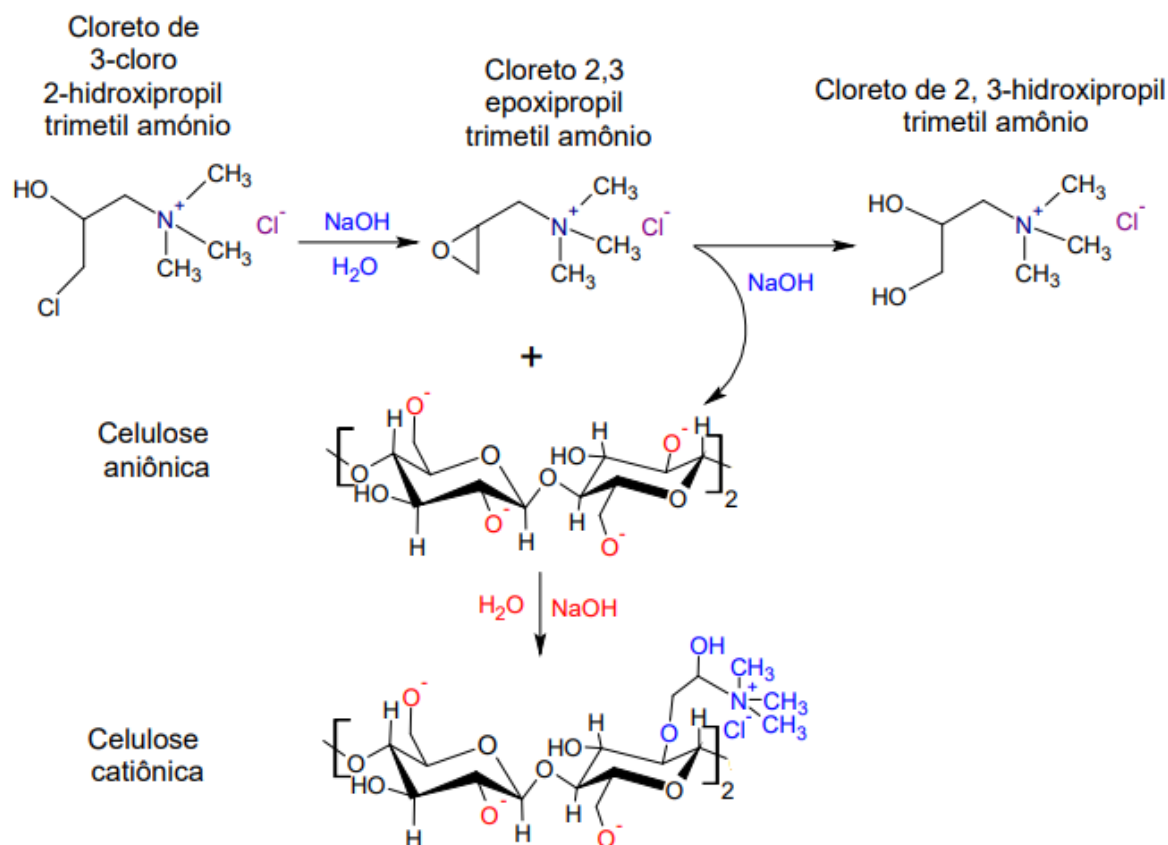


Fonte: Adaptado de Arivithamani e Dev (2017).

O agente catiônico, como cloreto de 3-cloro 2-hidroxipropil trimetil amônio, é convertido em cloreto de 2,3-epoxipropil trimetil amônio (EPTAC) como um produto intermediário do anel epóxido. A reação é continuada em um meio alcalino durante o qual as espécies iônicas de catalisador abrem o anel epóxido do EPTAC e permitem o intercâmbio com um próton do grupo alcoólico da fibra celulósica para formar um éter hidroxílico primário e secundário do tecido celulósico chamado algodão catiônico (Figura 2.8) (ARIVITHAMANI; DEV, 2017).

Como o processo de cationização é realizado em meio alcalino aquoso, ocorre uma reação competitiva entre um anel epóxido intermediário com o grupo hidroxila celulósico e com os grupos hidroxila da água, bem como a hidrólise direta do intermediário EPTAC, resultando na formação um subproduto, o cloreto de 2,3-di-hidroxipropil trimetil amônio (diol). (Figura 9) (ARIVITHAMANI; DEV, 2017).

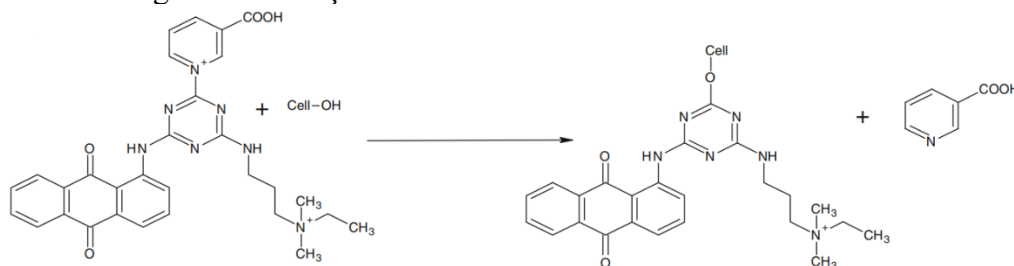
Figura 9 - Mecanismo de reação da formação da fibra cationizada e do subproduto.



Fonte: Adaptado de Arivithamani e Dev (2017).

Zhang e Zhang (2015) comprovaram que o uso de um corante reativo catiônico que possui estrutura integrada de grupos solúveis catiônicos e um grupo reativo de triazina quaternária de ácido nicotínico fornece um alto nível de fixação do corante na fibra de algodão sem a adição de álcalis e eletrólitos. O subproduto que gera após a reação com a fibra é o ácido nicotínico, uma substância natural e solúvel em água, sem efeitos colaterais poluentes ou nocivos ao meio ambiente (Figura 10).

Figura 10 - Reação do corante reativo catiônico com a fibra.



Fonte: Zhang e Zhang (2015).

2.8.1 Cationização na estamperia

A literatura está repleta de artigos que demonstram a excelente capacidade de agentes cationizantes no processo de tingimento, que possam atuar no aumento do rendimento da cor sem o uso de álcali. Ao contrário do tingimento, até o momento apenas alguns trabalhos de pesquisa foram publicados sobre a estamperia de substratos têxteis catiônicos.

Kanik e Hauser (2002) avaliaram as propriedades de tecidos de algodão pré cationizados com cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio no processo de estamperia com corante reativo. A cationização demonstrou um aumento significativo no rendimento das cores, principalmente em concentrações médias de corante, o tempo de vaporização pôde ser reduzido pela metade e os processos de lavações foram reduzidos significativamente.

Kanik e Hauser (2003) investigaram a possibilidade de melhorar a estamperia a jato de tinta com corante reativo, empregando tecidos de algodão cationizados com cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio. A cationização aumenta a intensidade da cor das amostras estampadas com corantes reativos. O tempo de vaporização para tecidos não tratados foi de 10 minutos e para tecidos cationizados de 6 minutos. O procedimento de lavações do algodão cationizado foi reduzido de 5 lavações para 3 lavações.

Chen, Zhao e Wang (2004) demonstram que o rendimento de cores no processo de estamperia digital com tintas reativas no substrato de algodão modificado com poliepicloroidrina-dimetilamina (PECH-amina) é maior que o substrato não cationizado. O mecanismo se dá pela introdução de cargas positivas que aumenta a afinidade e a fixação do corante no substrato cationizado. Porém, a modificação catiônica com amina PECH diminui a solidez da estampa à fricção, mas aumenta a solidez à lavagem nas estampas do algodão tratado.

Kanik e Hauser (2004) modificaram as propriedades de substratos de algodão com o agente catiônico cloreto de 2,3-epoxipropil trimetil amônio no processo de estamperia com corante direto. A estamperia com corante direto apresenta alguns problemas na prática como baixa solidez da estampa à lavagem e migração de corante para as áreas não estampadas. O agente catiônico aumentou a afinidade entre o corante e fibra, melhorando as propriedades de solidez da cor das estampas com corantes diretos.

Wang e Zhang (2007) estudaram o comportamento da estamperia localizada utilizando pigmento, em substrato de algodão, modificado com agente catiônico CIBAFIX ECO. O método de cura por termofixação, usando calor seco, é mais adequado para estamperia de pigmentos do que o processo de vaporização. As propriedades de solidez à

lavagem da estampa são aceitáveis quando o tecido estampado é tratado com apenas 4 % do agente catiônico. No entanto, os pré-tratamentos catiônicos apresentaram amostras levemente amareladas.

Rekaby, Abd-El Thalouth e Abd El-Salam (2013) submeteram amostras de tecido de linho à cationização usando diferentes agentes cationizantes: brometo de dodecil trimetil amônio (DTAB), hidróxido de tetra metil amônio (TMAH) e cloreto de N- (3-cloro-2-hidroxiopropil) trimetil amônio (Quat-188). O valor de intensidade da cor (K/S) das amostras cationizadas segue a ordem: Quat-188 > TMAH > DTAB. A cationização do linho seguida pelo processo de estampa digital usando corantes reativos tiveram um efeito notável nas propriedades gerais de solidez à lavagem doméstica da cor.

Shen et al. (2014) relataram a modificação de tecidos de seda pelo método de espuma para melhorar o desempenho da impressão a jato de tinta. No tratamento com espuma, o Tween 80 foi usado como agente de formação de espuma e o agente cloreto de etileno-base de octadecil-dimetil-amônio (EBODAC) como modificador catiônico. Os tecidos de seda tratados com EBODAC exibiram cores mais profundas e mais vivas em comparação com tecidos de seda não tratados. O tratamento catiônico via método de formação de espuma melhora o desempenho no processo de impressão dos tecidos de seda (SHEN *et al.*, 2014).

Wang, Hu e Yan (2018) estudaram duas aplicações no processo de estampa digital. Primeiramente, avaliaram a aplicação de uma solução de corante reativo diluído sem agente catiônico e com CHPTAC, estampadas simultaneamente no substrato de algodão. Em seguida, avaliaram a aplicação do agente catiônico no substrato de algodão estampando com corante reativo. O corante reativo e o corante com CHPTAC apresentaram uma relação competitiva, ambos reagem com o substrato de algodão no processo de estampa a jato de tinta. À medida que a reação progride entre o corante reativo e algodão cationizado com CHPTAC o potencial zeta se torna positivo, que por sua vez, contribui para a afinidade dos corantes reativos ao substrato de algodão.

Faisal et al. (2021) otimizaram os parâmetros de concentração de espessante, ureia e álcali da pasta de estampa digital na aplicação em tecidos de algodão cationizados. A impressão digital no tecido de algodão cationizado mostrou uma cor uniforme e brilhante em grande escala usando parâmetros do processo ótimos. Os níveis ótimos dos fatores, ou seja, concentração de espessante, ureia e álcali foram de 200 g/L, 125 g/L e 10 g/L, respectivamente. Além disso, o tecido de algodão tratado com agente catiônico apresentou excelente solidez da cor à lavagem.

A aplicação de um agente catiônico no processo de estamparia apresenta inúmeros ganhos, desde o aumento da afinidade do corante com a fibra, pela redução de corantes hidrolisados, redução das quantidades de lavações posteriores ao processo de estamparia, redução do tempo de fixação do corante, contribuindo para redução de energia e de água no processo. Além disso, quando comparada a aplicação do agente catiônico com o processo de tingimento, no processo de estamparia a quantidade de cationizante pode ser reduzida até mais que a metade, podendo ser aplicada apenas no local onde será estampado.

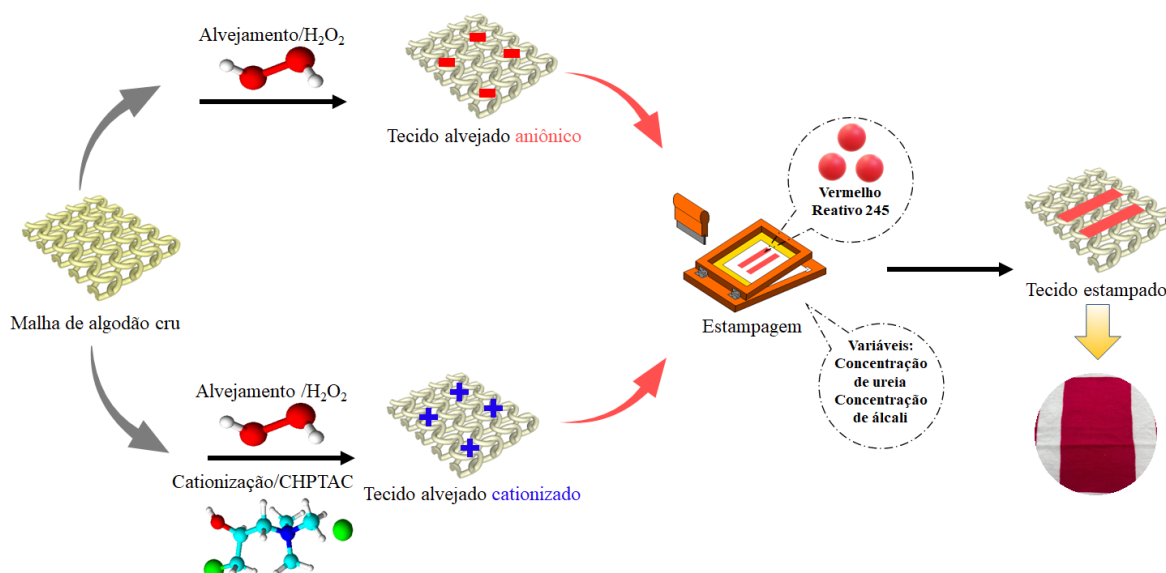
A utilização de agentes catiônico é crescendo no processo de tingimento de fibras de algodão com corante reativos, por outro lado existe uma lacuna nos trabalhos científicos no processo de estamparia com corante reativos aplicando os agentes catiônicos, devido a forma de aplicação, a otimização da concentração de agente catiônico, interações entre agente catiônico e pasta de estamparia, e pós processo de estamparia na vaporização e lavagem dos tecidos tratados.

3 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ESTAMPARIA SERIGRÁFICA COM CORANTE REATIVO EM TECIDO DE ALGODÃO CATIONIZADO

RESUMO: A modificação química das fibras têxteis, a fim de melhorar a fixação dos corantes, tem recebido uma grande atenção nos últimos anos. Destacando-se o mecanismo de cationização em substrato de algodão, onde um agente catiônico modifica a estrutura das fibras, aumentando significativamente a afinidade dos corantes aniônicos. Esse estudo teve como objetivo otimizar a formulação da pasta de estamparia reativa utilizando tecidos de algodão previamente preparados com agente catiônico cloreto de 3-cloro 2-hidroxi-propil trimetilamônio. Assim, as variáveis do processo foram selecionadas usando a abordagem de um fator por vez para selecionar regiões experimentais ótimas. Um planejamento fatorial de delineamento composto central foi usado para investigar o efeito combinado dos fatores, concentração de ureia (64,75-135,25 g/L) e de álcali (15,9-44,1 g/L) sobre a viscosidade da pasta, intensidade da cor e concentração de corante nos banhos de lavagem posterior ao processo de estamparia em tecidos de algodão catiônicos e não catiônicos. Os modelos significativos mostraram excelente ajuste dos dados. Os níveis ótimos dos fatores de concentração de ureia e álcali foram 100 g/L e 30 g/L, respectivamente. Os resultados obtidos demonstraram que o tecido cationizado apresentou valores máximos de rendimento da cor superiores aos do tecido alvejado, alcançando 32,12. Além disso, as estampas produzidas apresentaram bordas mais nítidas sob essas condições experimentais. A análise de FTIR confirmou a presença do grupo amônia quaternária, proveniente do agente cationizador, que resultou em um novo pico no algodão cationizado. É importante destacar também que a solidez da cor foi significativamente maior nos tecidos cationizados. Esses resultados reforçam a importância do processo de cationização na melhoria da qualidade das estampas em tecidos.

Palavras-chave: Agente cationizante, Cloreto de 3-cloro 2-hidroxi-propil trimetilamônio, Estamparia localizada, Corante aniônico.

RESUMO GRÁFICO



3.1 INTRODUÇÃO

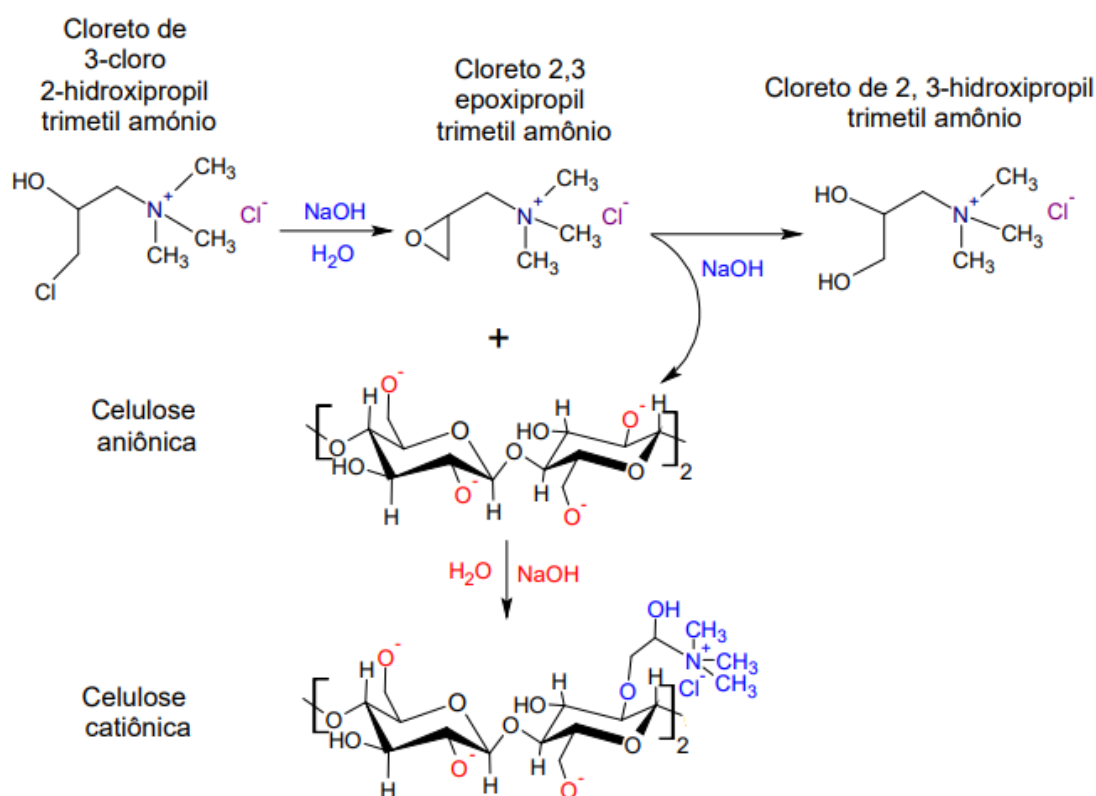
As fibras celulósicas têm sido amplamente utilizadas na industrial têxtil há séculos devido ao seu conforto único, biodegradabilidade, facilidade de produção, boa capacidade de tingimento, e custo relativamente baixo (SONG et al., 2020). Quando imersas em água, cargas negativas se acumulam na superfície da fibra celulósica devido à ionização parcial dos grupos hidroxila da celulose. A maioria dos corantes usados em substratos celulósicos são de natureza aniônica (CORREIA et al., 2020). A carga negativa da fibra repele os íons dos corantes aniônicos limitando a fixação de corante no substrato (REKABY; THALOUTH; EL-SALAM, 2013). No processo de estamparia o rendimento dos corantes reativos com as fibras celulósicas é relativamente baixo, apenas cerca de 60 % a 70 % são fixados, gerando uma quantidade considerável de efluente da lavagem dos substratos estampados (KANIK; HAUSER, 2002, 2003).

A modificação química das fibras celulósicas com grupos catiônicos na forma de resíduos amino quaternários, terciários ou secundários auxiliam na fixação dos corantes reativos, reduzindo o tempo de fixação, a quantidade de processos de lavagem, bem como, minimizando ou extinguindo o uso de eletrólitos, mantendo as notas de solidez da estampa à lavagem equivalentes com as obtidas em fibras celulósicas não tratadas (KANIK; HAUSER, 2002). O processo de cationização antes do tingimento das fibras de algodão com corantes reativos, resulta em valores mais altos de rendimento de cor e menores ciclos de enxágue após o tingimento. Além disso, a cationização do algodão é útil no tingimento reativo com algodão por necessitar pouco ou nenhum eletrólito (HUSSAIN; WAHAB, 2018)

Os agentes catiônicos podem ser agrupados em agentes comerciais, agentes poliméricos e não poliméricos. Entre todos os agentes catiônicos o cloreto de 3-cloro 2-hidroxipropil trimetilamônio (CHPTAC) está disponível comercialmente em solução com concentração de 65 % e tem sido amplamente utilizado para cationização de fibras celulósicas (HASHEM; HAUSER; SMITH, 2016; NALLATHAMBI; RENGASWAMI, 2016). O CHPTAC é relativamente não-tóxico, não irrita a pele e, é amplamente utilizado na modificação de fibras de algodão. À medida que a reação do CHPTAC ao tecido de algodão progride, o potencial zeta do tecido de algodão se torna positivo, o que, por sua vez, contribui para a aproximação dos corantes reativos ao algodão com subsequente reação química entre ambos (WANG; HU; YAN, 2018b).

A reação do agente catiônico CHPTAC com o tecido de algodão é representada como na Figura 11. O processo de cationização o CHPTAC é convertido em cloreto de 2,3-epoxipropil trimetil amônio (EPTAC), e o epóxi reage com a fibra celulósica e as converte na celulose cationizada. Além disso, ocorre uma reação competitiva entre um anel epóxido intermediário com o grupo hidroxila celulósico e com os grupos hidroxila da água, bem como a hidrólise direta do intermediário EPTAC, resultando na formação um subproduto, o cloreto de 2,3-di-hidroxi-propil trimetil amônio (diol) (ARIVITHAMANI; DEV, 2017; CORREIA et al., 2021b).

Figura 11 - Mecanismo de reação da formação da celulose catiônica.



Fonte: Adaptado de Arivithamani e Dev (2017).

A literatura está repleta de artigos que demonstram a excelente capacidade de agentes cationizantes no processo de tingimento, que possam atuar no aumento do rendimento da cor sem o uso de álcali no tingimento (RISTIĆ; RISTIĆ, 2012; YANG et al., 2018; ZHAI et al., 2022; ZHANG et al., 2022b, 2021). Ao contrário do tingimento, até o momento poucos trabalhos de pesquisa foram publicados sobre a estamparia com corantes reativos em substratos têxteis carionizados. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo, avaliar a modificação química prévia com agente catiônico CHPTAC em tecido de malha 100 % algodão, para posterior aplicação no processo de estamparia com corante reativo, variando as

concentrações de ureia e carbonato de sódio na pasta de estamparia. A ureia desempenha um papel fundamental no processo de estamparia com fibras de algodão, e é adicionada à pasta de corante reativo como um agente solubilizador de corante e um agente de expansão para fibra de celulose durante a vaporização (ZHANG et al., 2016). O álcali inorgânico, carbonato de sódio, auxilia na fixação da ligação corante-fibra (AYSHA et al., 2022).

3.2 MATERIAIS E METÓDOS

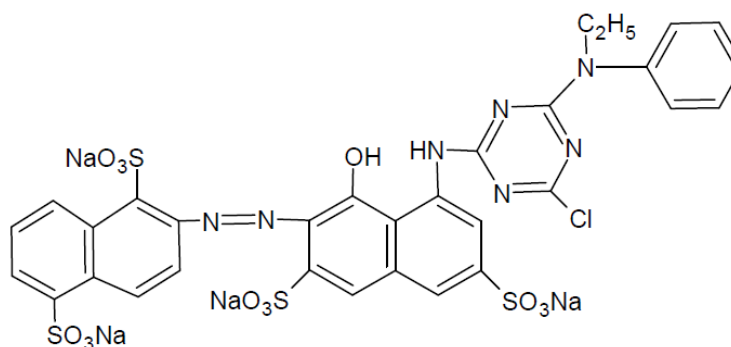
Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na aplicação da cationização do tecido de algodão, no processo de estamparia e controle da qualidade da pasta de estamparia e das estampas.

3.2.1 Materiais

A solução comercial de CHPTAC (65 % em massa em H₂O), o detergente não iônico (Ecodyeing A 230) e o estabilizador de peróxido de hidrogênio (Stabplex EP 243) foram fornecidos pela Werken Química Brasil. As amostras de tecidos de malha 100% algodão com gramatura média de 151,75 g/m², utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo Instituto Federal de Santa Catarina IFSC. O corante CI Reactive Red 245 (Figura 12) foi fornecido pela empresa Color Química do Brasil.

Para as pastas de estamparia foram utilizados um espessante natural (Alginato de sódio, Êxodo científica), um agente anti-retudor (Baseprint OX 58, Werken Química, Brazil), e um agente de pós-lavagem (Ecodyeing A 230, Werken Química, Brazil). Outros produtos químicos usados neste estudo foram hidróxido de sódio P.A, peróxido de hidrogênio (200 volumes) carbonato de sódio, ureia, ácido fórmico 85 % e ácido acético 97 %.

Figura 12 - Estrutura química do corante reativo red 245.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

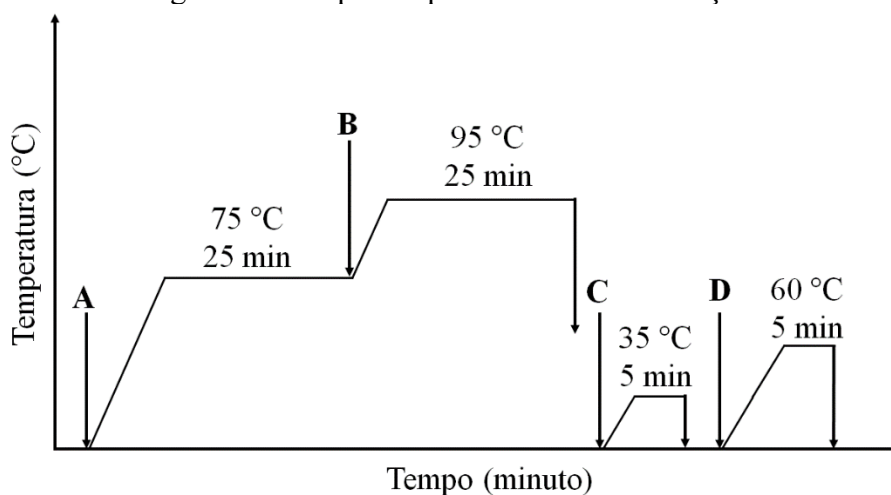
3.2.2 Cationização

As amostras de tecido de malha 100 % algodão com $25,0 \pm 0,05$ gramas foram cationizadas e branqueadas pelo método de exaustão (CORREIA et al., 2021b), utilizando uma máquina de tingimento de laboratório AT1-SW (Kimak, Brasil). A Figura 13 apresenta o processo de cationização e as letras A, B, C e D representam as etapas do processo.

Na etapa A foi adicionado 20 g/L de CHPTAC 65 %, 10,7 g/L de hidróxido de sódio P.A (NaOH) e 2 g/L de detergente não iônico, levado à máquina HT por 25 minutos a 75 °C (gradiente de 3 °C/min). Na etapa B foi adicionado 6,7 mL/L de peróxido de hidrogênio 200 volumes (H_2O_2) e 1 g/L de estabilizador de peróxido, levado à máquina HT por 25 minutos a 95 °C (gradiente de 3 °C/min). Em seguida, o banho foi resfriado a 60 °C para descarga.

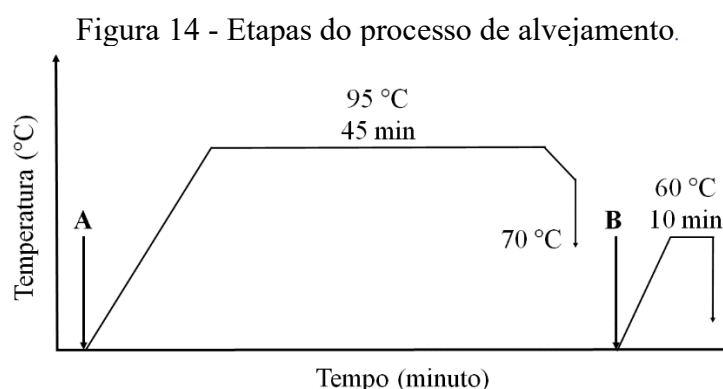
Na etapa C as amostras foram neutralizadas com uma solução de 0,5 g/L de ácido fórmico 85%, durante 5 minutos a 35 °C. Na etapa D, foram lavadas com água destilada e 0,5 g/L de detergente não iônico, durante 5 minutos a 60 °C. Após a lavagem, as amostras foram secas em temperatura ambiente por 24 horas. A relação de banho foi de 1:10 para todos os experimentos e a agitação do banho foi mantida a 40 rpm durante todo o processo. O processo de cationização ocorreu antes do branqueamento para evitar a hidrólise do CHPTAC (HASHEM, 2006).

Figura 13 - Etapas do processo de Cationização.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O processo de alvejamento convencional foi realizado nas amostras para comparação com as amostras previamente cationizadas (Figura 14). A relação de banho foi de 1:10 para todos os experimentos e a agitação do banho foi mantida a 40 rpm durante todo o processo. O tecido de meia malha com $25,0 \pm 0,05$ gramas foi submetido a uma solução de 1 g/L de detergente não iônico, 8,5 g/L de NaOH P.A, 1 g/L de estabilizador de peróxido e 6,7 mL/L de solução de H_2O_2 200 volumes. O banho foi colocado no equipamento, e aquecido a uma taxa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 95°C . Foi mantido nesta temperatura por 45 min (etapa A). Em seguida, as amostras foram lavadas com 1 g/L de solução de detergente não iônico a 60°C por 10 min (etapa B), e secas em temperatura ambiente por 24 horas.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.2.3 Processo de estamparia

A pasta de estamparia foi preparada com base num planejamento fatorial de delineamento composto central rotacional nas concentrações de ureia e carbonato de sódio, com quatro repetições no ponto central (Tabela 1). A formulação da pasta foi realizada de acordo com a seguinte concentração: ureia, álcali (carbonato de sódio), 30 g/kg de anti-redutor, 30 g/kg de alginato de sódio, 40 g/kg de corante reativo red 245 representando uma cor média produzida na industrial têxtil e água para completar 1000 g/kg.

Tabela 1- Variáveis e níveis estudados com base no delineamento composto central.

Fator	Código	Unidade de medida	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Concentração de ureia	X_1	g/kg	64,75	75	100	125	135,25
Concentração de álcali	X_2	g/kg	15,90	20	30	40	44,10

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Para a análise estatística desse planejamento foi utilizado o Statistica 10.0, aplicando a análise de variância (ANOVA), obtendo assim para a viscosidade da pasta e para o rendimento da cor das estampas uma equação de segundo grau (Equação (1)) (BAŞ; BOYACI, 2007).

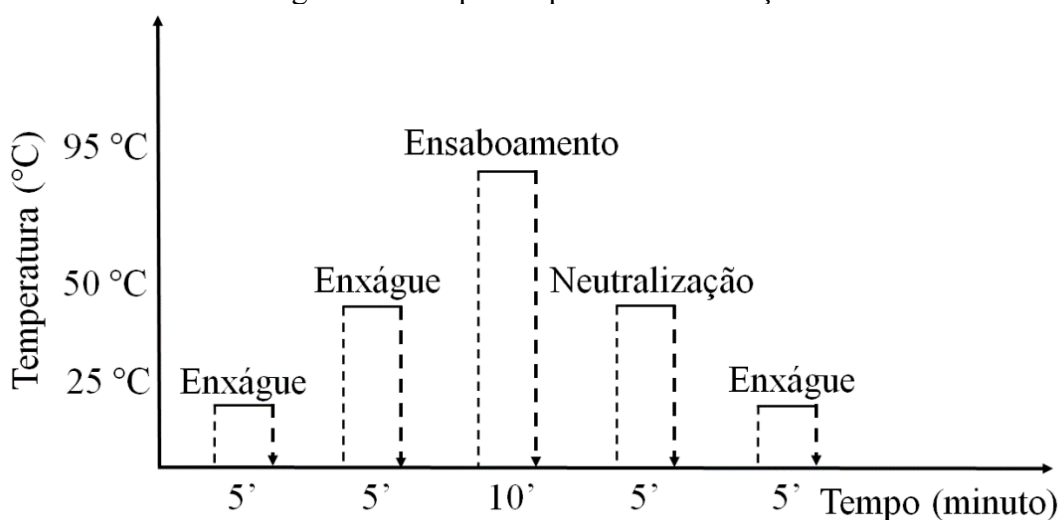
$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 \quad (1)$$

onde β_0 é o coeficiente de intercessão, β_1 e β_2 são coeficientes linear, β_{12} é coeficiente da interação, β_{11} e β_{22} são coeficientes quadráticos e X_1 e X_2 são as variáveis independentes usadas (concentração de ureia e concentração de álcali), respectivamente. Este método é uma técnica de regressão múltipla para ajustamento de um modelo matemático de um conjunto de dados experimentais. Ele produz a soma minimizada das diferenças ao quadrado entre os dados reais e os preditos (BAŞ; BOYACI, 2007).

Um tratamento controle foi realizado com as amostras alvejadas, para todas as concentrações de pasta. Os processos de estamparia foram realizados em uma máquina de estampagem SILK-480-B (Mathis, Brasil), utilizando uma tela plana de poliéster monofilamento com 77 fios/cm, diâmetro do fio 55 micron, pressão 10 bar e velocidade 1 m/min. As amostras estampadas foram secas na rama de laboratório LTE-B (Mathis, Brasil) a 110 °C, 1000 rpm, 1 minuto e 10 segundos, em seguida vaporizadas, em vaporizador de laboratório GD-B (Mathis, Brasil) a 102 °C durante 12 min.

Após, as amostras foram submetidas a uma sequência de enxágues com água, ensaboamento e neutralização para remover os produtos auxiliares presentes na pasta, ou seja, espessante, ureia, anti-redutor e carbonato de sódio, e o corante não fixado (Figura 15), conforme proposto por Kanik, Hauser (2002), Shang (2013), Xie, Liu, Wang (2009) e Zhang et al. (2020). Para o ensaboamento foi utilizado 2 g/L de detergente não iônico, e para a neutralização, 0,5 g/L de ácido acético, com relação de banho 1:10. Após todo o processo de lavagem, as amostras foram secas em temperatura ambiente por 24 horas.

Figura 15 - Etapas do processo de lavação.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.2.4 Determinação de Grupos Funcionais da Superfície (FTIR)

A análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizado no Laboratório de Análise Instrumental III da Universidade Regional de Blumenau, utilizando-se o espectrofotômetro Bruker modelo Vertex 70. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, na faixa espectral de 400 a 4.000 cm^{-1} . Foram identificados os grupos funcionais da superfície do tecido cationizado e não cationizado.

3.2.5 Viscosidade e pH da pasta

Os valores de viscosidade da pasta foram medidos utilizando-se um viscosímetro rotativo (QUIMIS Q860M), com as condições de velocidade de 15 rpm, spindle 4 (diâmetro de 46,9 mm) e temperatura de $25 \text{ °C} \pm 0,2 \text{ °C}$. O pH foi determinado pelo método potenciométrico (medidor de pH).

3.2.6 Análises colorísticas

As medições das amostras estampadas foram realizadas em um espectrofotômetro de refletância ULTRASCAN VIS da HunterLab, com iluminante D65 e observador padrão de 10° . Para a medição, as amostras de tecido foram dobradas quatro vezes e uma média de quatro leituras por amostra foi realizada. A intensidade da cor (K/S) foi medida usando a Equação (2) de Kubelka-Munk.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{R} \quad (2)$$

onde R é o valor da refletância, K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de espalhamento. O valor final foi calculado por uma soma de intervalos de 10 nm do comprimento de onda de 360–700 nm. A intensidade da cor do algodão estampado foi expressa em K/S (WANG; HU; YAN, 2018b).

As coordenadas do CIE Lab (L^* , a^* , b^*) foram analisadas entre as amostras estampadas sem e com agente cationizante. O valor ΔE foi utilizado para caracterizar o rendimento das cores das amostras, calculado através dos valores medidos da diferença CIELAB de acordo com a Equação (3). O padrão de comparação das amostras analisadas foi para cada condição do respectivo tratamento do planejamento.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (3)$$

onde ΔL , Δa e Δb correspondem à diferença de claro-escuro, vermelho-verde e amarelo-azul nos parâmetros de cor das amostras estampadas, respectivamente. O valor ΔE menor que 1,0 indica uma boa propriedade de nivelamento das amostras estampadas (ZHANG et al., 2020).

As concentrações do corante dos banhos das lavações pós o processo de estamparia em fase líquida foram medidas com um espectrofotômetro de transmitância Spectroquant Plaro 300 M, com uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm. A varredura para verificar o comprimento de onda de absorção máxima na região do UV-Visível do corante foi realizada, seguida da criação de uma curva de calibração para conversão de absorbância em concentração. O valor do pico máximo do corante reativo red 245 foi de 544 nm.

3.2.7 Análise de solidez

As propriedades de solidez da cor das estampas foram analisadas de acordo com métodos padrões da Associação Brasileira De Normas Técnicas (ABNT). A solidez da cor à lavagem foi realizada de acordo com a norma NBR ISO 105-C06 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010), procedimento C1S. As amostras de tecido foram lavadas na máquina de tingimento de laboratório AT1-SW (Kimak, Brasil).

A resistência à fricção foi testada de acordo com a norma NBR ISO 105-E04 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2016), usando um crockmeter modelo CA-11 (Kimak). O desbotamento e a coloração devido à lavagem e fricção foram classificados de acordo com a escala de cinza. A classificação da escala de cinza representa uma diferença na cor que ilustram as variações perceptíveis de cor ocorridas durante os ensaios correspondentes aos índices de solidez. A escala consiste em nove graus de campos cinzas padrões (1, 1/2, 2, 2/3, 3, 3/4, 4, 4/5 e 5), com o grau 5 representando a melhor solidez da cor e o grau 1 representando a pior solidez a cor. Os níveis intermediários são avaliados como meio grau: grau 3/4, grau 4 e grau 4/5 (KUMPIKAITĚ et al., 2022).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de malha de algodão foram classificadas quanto ao tratamento de beneficiamento primário e a receita da pasta de estamparia. A amostra não catiônica foi pré tratada apenas por alveijamento, que é considerado o processo convencional. As seções a seguir apresentam as propriedades dos tecidos estampados e dos banhos de lavação após o processo de estamparia.

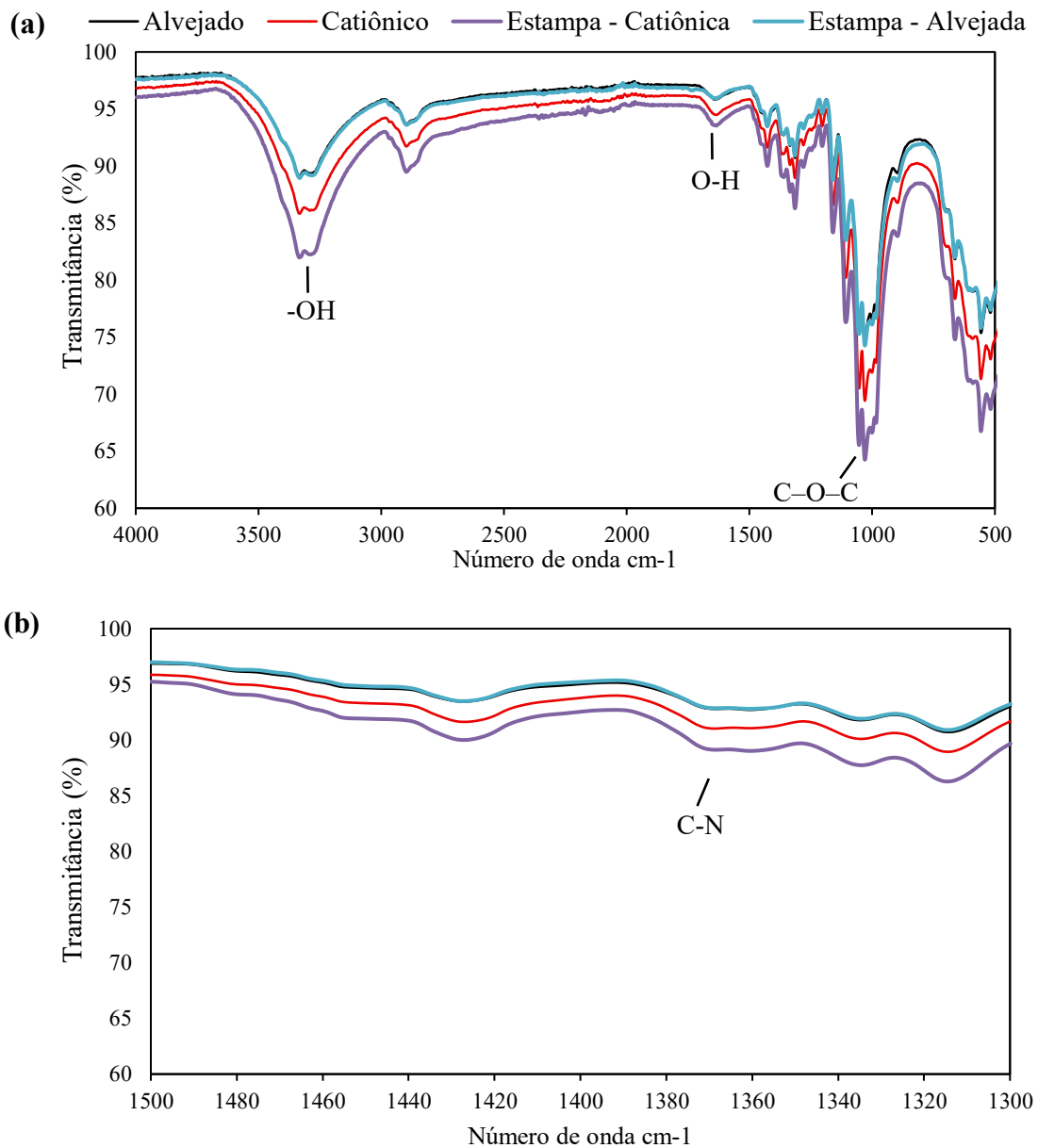
3.3.1 Análise FTIR do tecido de algodão

Na Figura 16 são observados os espectros de infravermelho do tecido de algodão catiônico e alvejado os quais apresentam pequenas diferenças entre si, devido a massa de tecido ser maior em relação a concentração de agente catiônico. O agente catiônico possui grupos funcionais que não estão na celulose. Algumas bandas podem ter se sobreposto às pertencentes à celulose. Os picos em 3335 cm^{-1} e 2898 cm^{-1} são atribuídos aos picos característicos de vibração de estiramento dos grupos hidroxila (-OH) e ligações carbono-hidrogênio (C-H), respectivamente (WU et al., 2022). Os picos 1635 cm^{-1} no algodão catiônico e 1644 cm^{-1} não catiônico são geralmente atribuídas a vibrações O-H ($1650\text{-}1633\text{ cm}^{-1}$) da água adsorvida (CHUNG; LEE; CHOE, 2004). Os picos em torno de 1160 cm^{-1} , 1108 cm^{-1} e o pico largo na região $1030\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos a vibrações de alongamento C-O-C (CORREIA et al., 2021a).

Comparado com o algodão alvejado, o algodão catiônico teve um novo pico em 1369 cm^{-1} (C-N, $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) o qual deve ser atribuída ao grupo amônia quaternária (SHATERI KHALIL-ABAD; YAZDANSHENAS; NATEGHI, 2009). Um gráfico ampliado

nesta região de número de onda é dado na Figura 16 b para uma investigação detalhada. Pode-se observar que existe uma pequena protuberância em torno de 1369 cm^{-1} para as amostras tratadas com o agente catiônico, o que indica que o agente catiônico foi depositado com sucesso na superfície têxtil. Alterações semelhantes no pico do agente catiônico CHPTAC já foram relatadas em trabalhos anteriores (CORREIA et al., 2021b; SHATERI KHALIL-ABAD; YAZDANSHENAS; NATEGHI, 2009; WANG; HU; YAN, 2018b).

Figura 16 - Espectro de infravermelho do tecido de algodão catiônico e alvejado com e sem estampa.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.3.2 Influência das concentrações de ureia e álcali na viscosidade das pastas de estamaria

A viscosidade da pasta está vinculada aos parâmetros do processo de estamaria, como uma ferramenta de controle de qualidade, para tentar reduzir os defeitos das estampas associados ao processo. A influência da concentração de ureia e álcali sobre a pasta de estamaria foi estudada através de um delineamento composto central, para determinação das condições ideais da pasta de estamaria. Na Tabela 2 são mostrados os resultados experimentais e preditos pelo planejamento experimental.

Tabela 2 - Delineamento composto central (DCC) e os valores de resposta da viscosidade da pasta de estamaria.

Tratamento	Variáveis independentes		Resposta: viscosidade da pasta		
	X ₁ (g/kg)	X ₂ (g/kg)	Experimental	Predito	Resíduo
1	75	20	12760,00	11862,98	897,02
2	125	20	14080,00	14454,29	-374,29
3	75	40	18680,00	16508,84	2171,16
4	125	40	21880,00	20980,15	899,85
5	64,75	30	10600,00	12424,85	-1824,85
6	135,25	30	17360,00	17368,69	-8,69
7	100	15,9	13120,00	13126,67	-6,67
8	100	44,1	19120,00	20946,87	-1826,87
9	100	30	17840,00	16711,91	1128,09
10	100	30	16360,00	16711,91	-351,91
11	100	30	16361,00	16711,91	-350,91
12	100	30	16360,00	16711,91	-351,91

Variáveis independentes: X₁ = concentração de ureia e X₂ = concentração de álcali.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A análise de variância ANOVA (Tabela 3) subdivide a variação total dos resultados em dois componentes: variação associada ao erro experimental e variação associada ao modelo, mostrando se a variação do modelo é significativa ou não quando comparada com as associadas ao erro residual (SANTOS; BOAVENTURA, 2008). O valor do teste de Fischer (valor F) foi deduzido da razão entre os valores da média dos quadrados (MS), que denota principalmente o fator mais influente do modelo (HOSSAIN et al., 2021).

A concentração de álcali tem uma influência maior na viscosidade da pasta devido a um alto valor F de 112,87 e um valor p de 0,002 (significativo). O álcali aumenta a capacidade de dilatação do espessante quanto ao grau de neutralização de seus grupos

carboxila livres, ou seja, maior viscosidade (IBRAHIM et al., 2006). O coeficiente de regressão (R^2) avalia quantitativamente a correlação entre os dados experimentais e as respostas previstas. O valor de R^2 obtido sugere bons ajustes aos resultados experimentais, pois indica que 86,34 % da variabilidade na resposta pode ser explicada pelo modelo (Tabela 3).

Além disso, analisando a variância residual, o teste de falta de ajuste não foi significativo ($p > 0,05$) para o modelo predito, indicando que os dados experimentais foram bem ajustados. O R^2 ajustado avalia a adequação do modelo com base no número de termos utilizados no modelo, este reflete na variação percentual apenas das variáveis independentes que afetam a resposta, R^2 ajustado foi de 75,96 % para a viscosidade da pasta indicando uma boa correlação entre dados ajustados e experimentais.

Tabela 3 - Análise de variância (ANOVA) obtido pelo programa Statistic 10.0 para viscosidade da pasta de estamparia.

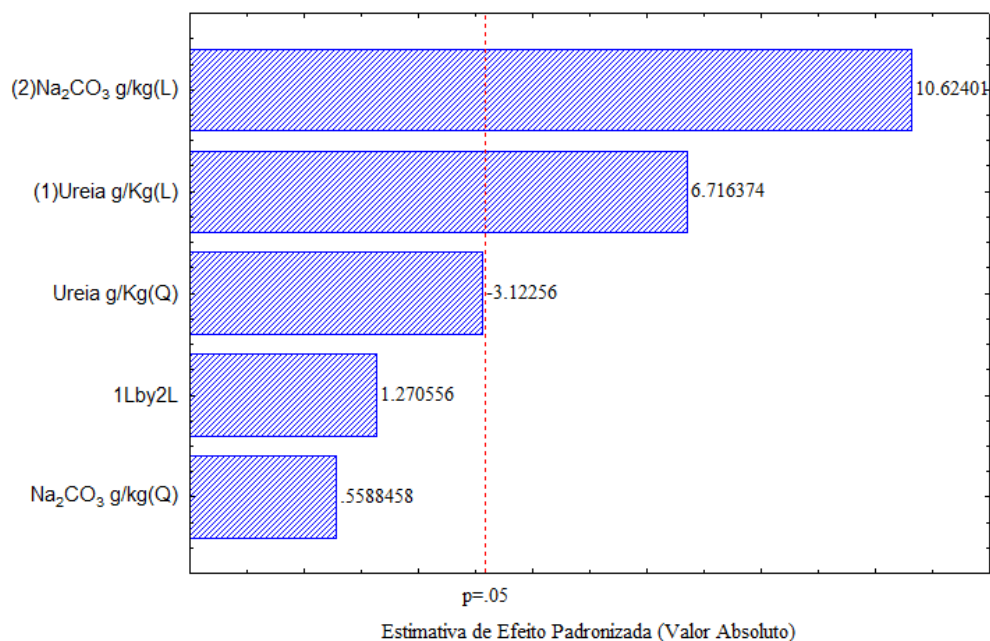
	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Valor de F	Valor de p
(1) Ureia g/kg (L)	24690941	1	24690941	45,110	0,007*
Ureia g/kg (Q)	5336916	1	5336916	9,750	0,052
(2) Na₂CO₃ g/kg (L)	61779596	1	61779596	112,870	0,002*
Na₂CO₃ g/kg (Q)	170943	1	170943	0,312	0,615
1L X 2L	883600	1	883600	1,614	0,293
Falta de ajuste	13137433	3	4379144	8,001	0,061
Erro Puro	1642061	3	547354		
Total	108224701	11			

(L) = coeficiente linear; (Q) = coeficiente quadrático; * $p < 0,05$ com um intervalo de confiança de 95%.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A tabela ANOVA mostra que das variáveis estudadas, os termos lineares (L) de concentração de ureia e álcali foram significativos sobre a resposta, tendo valor de $p < 0,05$ com um intervalo de confiança de 95% (Tabela 3). O diagrama de Pareto (Figura 17) apresenta a dimensão dos efeitos das variáveis concentração de ureia e álcali em relação à resposta da viscosidade da pasta. Os efeitos lineares das concentrações de ureia e álcali exercem efeito positivo sobre a viscosidade da pasta de estamparia, ou seja, com aumento das concentrações de ureia e álcali a viscosidade da pasta aumenta.

Figura 17- Gráfico de Pareto para o efeito padronizado de fatores selecionados na viscosidade da pasta, com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).



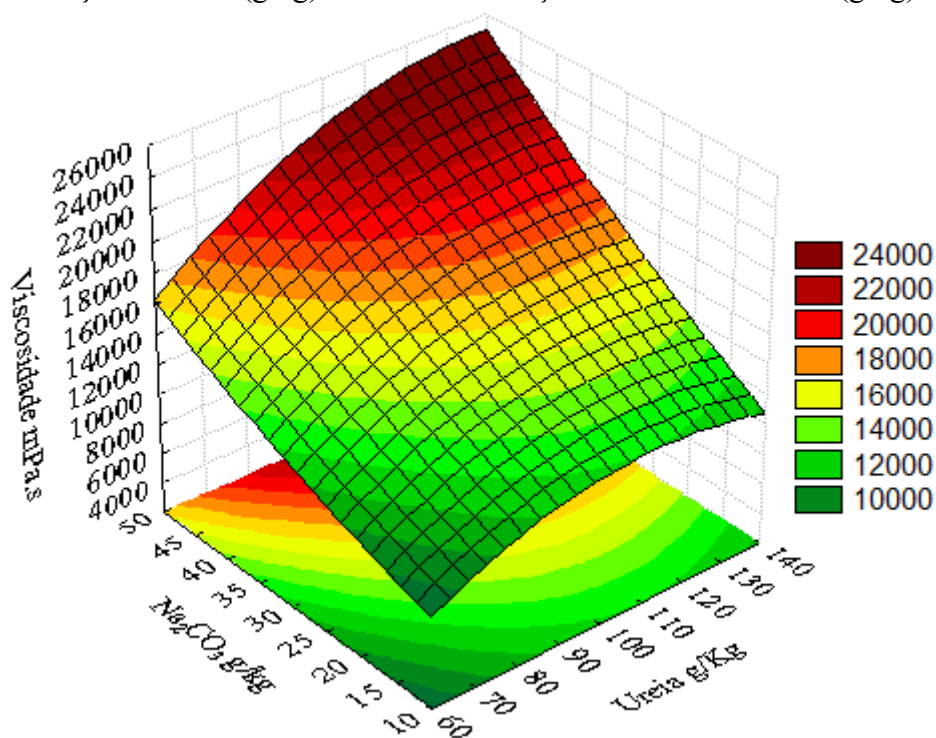
L: efeito linear. Q: efeito quadrático. Os valores das barras representam efeitos padronizados.
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Obteve-se um modelo de regressão simplificado (fatores não codificados) excluindo os coeficientes de regressão não significativos, para a viscosidade da pasta de estampanaria (Equação 4). As respostas previstas também são apresentadas na Tabela 2. Nota-se uma boa concordância entre os dados experimentais e previstos (baixos valores de resíduo).

$$\text{Viscosidade (mPa.s)} = -6415,31 + 310,58X_1 - 1,48X_1^2 - 8,15X_2 + 1,66X_2^2 + 1,88 X_1X_2 \quad R^2 = 0,8634 \quad (4)$$

Onde X_1 representa a concentração de ureia e X_2 concentração de álcali na pasta de estampanaria. A superfície de resposta representa o efeito de dois fatores independentes na resposta prevista, colocando o terceiro fator em seu nível central, permitindo analisar a relação entre variáveis independentes e dependentes. A interação entre concentração de ureia e de álcali para viscosidade da pasta de estampanaria (Figura 18) indica que os maiores valores de viscosidade da pasta foram em experimentos com a maior concentração de ureia e álcali.

Figura 18 - Gráfico de superfície de resposta referente a viscosidade da pasta, o qual relaciona a concentração de ureia (g/kg) com a concentração carbonato de sódio (g/kg).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O aumento da concentração de ureia pode causar um impacto negativo na profundidade das estampas, devido a uma interação lateral com o corante reativo, minimizando assim a extensão da fixação do corante e uma interação lateral com alginato de sódio, alterando assim suas propriedades reológicas e facilitando a penetração indevida das moléculas de corante dentro da estrutura de celulose altamente inchada. A concentração elevada de álcali melhora a acessibilidade e reatividade da estrutura da celulose, promovendo assim a interação e fixação corante na fibra de algodão (IBRAHIM et al., 2006).

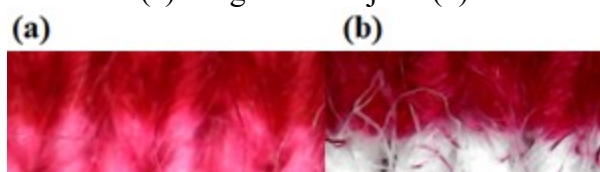
A viscosidade da pasta de estamperia em substrato de algodão com corantes reativos na indústria têxtil é de 17.000 a 20.000 mPa.s. Alguns padrões requerem uma viscosidade mais baixa devido à maior cobertura da estampa. Em relação aos contornos, se a viscosidade for muito baixa aparecem borrões (INCORPORATED, 2007).

O espessante alginato de sódio serve como um inibidor de migração, controlando a nitidez das bordas. Durante o processo de vaporização, o vapor condensa na película de alginato de sódio que incha e forma algo similar à um banho de tingimento em miniatura na superfície da fibra. O corante reativo então se dissolve e se difunde através do filme do espessante inchado para a superfície da fibra. Embora o vapor condensado possa causar

sangramento devido à presença de ureia na pasta, o alginato de sódio pode neutralizar o efeito (YUEN et al., 2004).

Por outro lado, o alginato de sódio pode restringir a penetração do corante no tecido. Quando a concentração de alginato de sódio é muito alta, a fixação é reduzida, possivelmente porque um filme espesso pode atuar como uma barreira de difusão para o corante, e assim, menos corante fica fixado na própria fibra (YUEN et al., 2004). A Figura 19 apresenta a nitidez do corte estampa sobre o algodão catiônico (a) e o algodão alvejado (b).

Figura 19 - As micrografias ópticas das linhas das estampas em tecido de algodão cationizado (a) e algodão alvejado (b).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os valores de viscosidade foram adequados para resultar em bordas mais nítidas, porém na superfície do algodão catiônico, após o primeiro enxague, o corante hidrolisado migra para superfície branca do algodão catiônico, resultando em uma tonalidade inferior da estampa. A cationização da fibra de algodão aumentou a substantividade do corante aniônico devido à presença de cargas positivas transmitidas em toda a superfície da fibra (ROY CHOUDHURY, 2014).

3.3.3 Influência da concentração de ureia e álcali no valor de K/S do tecido de algodão

Os resultados experimentais e preditos usando a Equação (5) e (6) para intensidade da cor para cada ensaio experimental do algodão cationizado e alvejado, respectivamente, são apresentados na Tabela 4. Um modelo polinomial de segunda ordem foi ajustado aos resultados experimentais de intensidade de cor por meio da aplicação do Statistic 10.0 para prever o ponto ótimo dentro das restrições experimentais. A intensidade da cor da estampa sobre o tecido de algodão cationizado foi maior que o obtido no tecido alvejado, isso segue a tendência esperada, pois o tratamento com agente catiônico conduz a um aumento da afinidade do corante pela fibra.

$$K/S_{\text{cationizado}} = -25,1001 + 0,9129 X_1 - 0,0048 X_1^2 + 0,7716 X_2 - 0,0121 X_2^2 + 0,0003X_1X_2 \quad R^2 = 0,9348 \quad (5)$$

$$K/S_{\text{alvejado}} = 14,6505 + 0,2765 X_1 - 0,0009 X_1^2 - 0,2721 X_2 + 0,0106 X_2^2 - 0,003525 X_1 X_2 \quad R^2 = 0,7970 \quad (6)$$

onde X_1 representa a concentração de ureia e X_2 a concentração de álcali na pasta de estamparia. Os valores de K/S demonstram claramente que a cationização aumentou o rendimento da cor dos corantes reativos nas amostras estampadas. O pré-tratamento com agente catiônico introduz cargas superficiais positivas no algodão, melhorando assim a substantividade e reatividade do corante na fibra (CORREIA et al., 2020; KANIK; HAUSER, 2002).

A significância do modelo de regressão foi avaliada pelo coeficiente de determinação, R^2 . A falta de ajuste também foi testada para avaliar a significância. A análise estatística mostra que a correlação entre os valores experimentais e preditos é alta com valores R^2 de 0,9348 para as estampas em algodão cationizado e de 0,7970 para as amostras alvejadas. Isso significa que 93,48% e 79,70% das variáveis concentração de ureia e álcali influenciaram na resposta dos tecidos cationizados e alvejados, respectivamente.

Tabela 4 - Delineamento composto central (DCC) e os valores de resposta sobre a intensidade da cor (K/S) nas estampas.

Tratamento	Variáveis independentes		Resposta: K/S no algodão cationizado			Resposta: K/S no algodão alvejado		
	X_1 (g/kg)	X_2 (g/kg)	Experimental	Predito	Resíduo	Experimental	Predito	Resíduo
1	75	20	26.94	27.55	-0.61	24.26	23.88	0.38
2	125	20	25.61	25.66	-0.05	24.92	24.76	0.16
3	75	40	28.25	28.98	-0.73	26.48	26.32	0.16
4	125	40	27.26	27.43	-0.17	23.89	23.96	-0.07
5	64,75	30	27.74	26.94	0.80	23.28	23.60	-0.32
6	135,25	30	30.45	24.04	6.41	24.39	22.66	1.73
7	100	15,9	28.42	28.11	0.31	25.46	25.78	-0.32
8	100	44,1	30.85	30.36	0.49	23.64	26.37	-2.73
9	100	30	27.42	31.35	-3.93	24.01	24.27	-0.26
10	100	30	32.12	31.61	0.51	24.52	24.27	0.25
11	100	30	31.06	31.61	-0.55	25.05	24.27	0.78
12	100	30	26.48	31.35	-4.87	23.52	24.27	-0.75

Variáveis independentes: X_1 = concentração de ureia e X_2 = concentração de álcali.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A tabela ANOVA (Tabela 5) mostra que o efeito do termo quadrático da concentração da ureia foi significativo ao nível de 10% de significância nas estampas em tecidos de algodão cationizados. O efeito do termo quadrático da concentração de álcali e a interação linear entre as concentrações de ureia e álcali foram significativas ao nível de 10% de significância nas

estampas em tecidos de algodão alvejados. O termo quadrático da concentração de ureia teve uma influência maior na intensidade da cor das estampas em algodão cationizado devido a um alto valor F de 50,28 e um valor p de 0,0892 (significativo).

Tabela 5 - Análise de variância (ANOVA) obtido pelo programa Statistica 10.0 para K/S das estampas do algodão alvejado e cationizado.

	K/S - Estampas com algodão alvejado					K/S - Estampas com algodão catiônico				
	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Valor de F	Valor de p	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Valor de F	Valor de p
(1) Ureia g/kg (L)	0,0065	1	0,0065	0,0150	0,9103	0,604	1	0,6035	1,0742	0,4886
Ureia g/kg (Q)	1,2058	1	1,2058	2,7807	0,1940	28,250	1	28,2497	50,2842	0,0892*
(2) Na₂CO₃ g/kg (L)	0,1147	1	0,1147	0,2646	0,6425	4,537	1	4,5371	8,0761	0,2154
Na₂CO₃ g/kg (Q)	3,7176	1	3,7176	8,5731	0,0611*	6,179	1	6,1786	10,9979	0,1864
1L X 2L	2,6406	1	2,6406	6,0895	0,0902*	0,029	1	0,0289	0,0514	0,8580
Falta de ajuste	0,4090	1	0,4090	0,9431	0,4031	1,904	2	0,9518	1,6942	0,4774
Erro Puro	1,3009	3	0,4336			0,562	1	0,5618		
Total	8,4247	9				37,810	8			

(L) = coeficiente linear; (Q) = coeficiente quadrático; * p < 0,10 com um intervalo de confiança de 90%.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

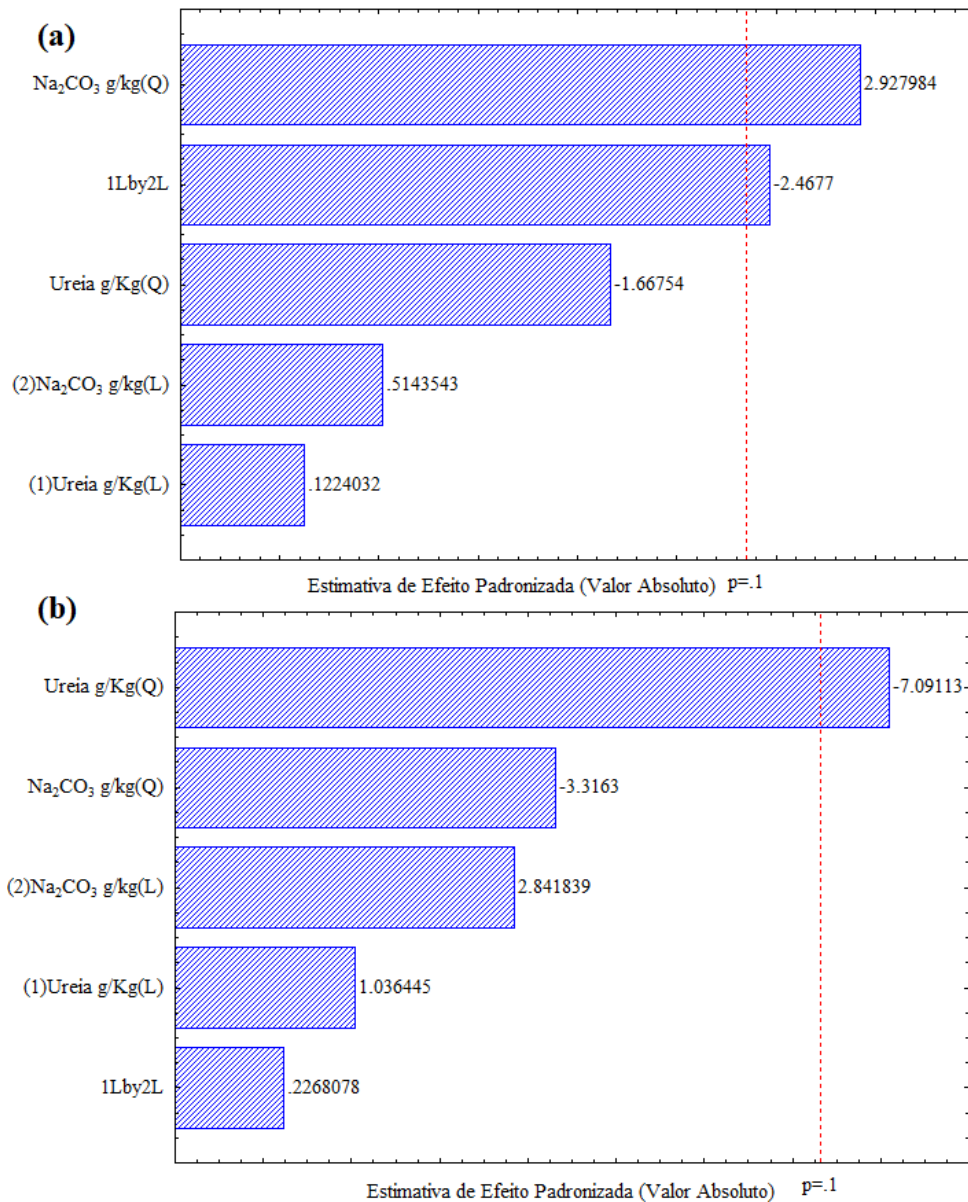
Os valores absolutos dos efeitos, dos fatores principais e a interação dos fatores são fornecidos no gráfico de Pareto (Figura 20). A concentração de álcali exerceu efeito positivo sobre o valor K/S. O ambiente alcalino foi necessário para a reação entre o corante reativo e a fibra de algodão. A dissociação dos grupos hidroxila celulósicos acessíveis nas fibras de algodão desempenha um papel crucial na fixação reativa do corante (ZHANG et al., 2023a). Além disso, os valores de pH da pasta de estamparia se mantiveram em condições alcalinas, favorecendo a ionização dos grupos hidroxila acessíveis a celulose, auxiliando na interação corante-fibra no processo de fixação.

As interações lineares dos termos de concentração de ureia e álcali exerceram efeito negativo sobre o valor de rendimento das amostras estampas em algodão alvejado. As principais funções da ureia durante a aplicação de corante reativo são o aumento da solubilidade do corante no meio de reação, manter umidade durante o processo de vaporização e o provocar o inchaço do algodão, facilitando assim a reação corante-fibra (AHMED et al., 2006). No processo de vaporização, a molécula de água compartilha o mesmo centro reativo que a celulose, dessa forma a hidrólise reativa do corante compete com a fixação do corante. Os corantes reativos hidrolisados perdem sua reatividade, o que reduz as quantidades de corantes reagidos com as fibras de algodão (ZHANG et al., 2017).

Se a dosagem de álcali for muito baixa, tanto a dissociação dos grupos hidroxila da celulose de algodão quanto a ativação dos corantes reativos não poderia ser conduzida, assim a reação da ligação covalente corante-fibra seria insuficiente. Em contraste, se a quantidade de Na_2CO_3 for excessiva, a hidrólise reativa do corante seria acelerada no processo de vaporização; mesmo a ligação corante-fibra pode ser rompida para regenerar o sistema reativo insaturado, que é submetido à hidrólise alcalina (ZHANG et al., 2017). Tanto a hidrólise direta do corante ativo quanto a hidrólise do corante fixo provocariam a diminuição nos valores de K/S nos tecidos estampados.

Nas estampas em algodão cationizado a concentração de ureia exerceu efeito negativo sobre o rendimento da cor, ou seja, aumentando a concentração de ureia, o rendimento da cor diminuiu. A ureia foi utilizada para inchar o espessante e dissolver o corante durante o processo de vaporização (ZHANG et al., 2023a). O processo de cationização introduz sítios carregados positivamente permitindo a formação de uma atração eletrostática entre a fibra e as moléculas de corante carregadas negativamente (ACHARYA et al., 2014). Diminuindo a concentração de ureia no processo de estamparia e aumentando o esgotamento do corante e o rendimento da cor do tecido.

Figura 20 - Gráfico de Pareto para o efeito padronizado de fatores selecionados a intensidade da cor (K/S) nas estampas sobre tecido alvejado (a) e tecido cationizado (b), com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).



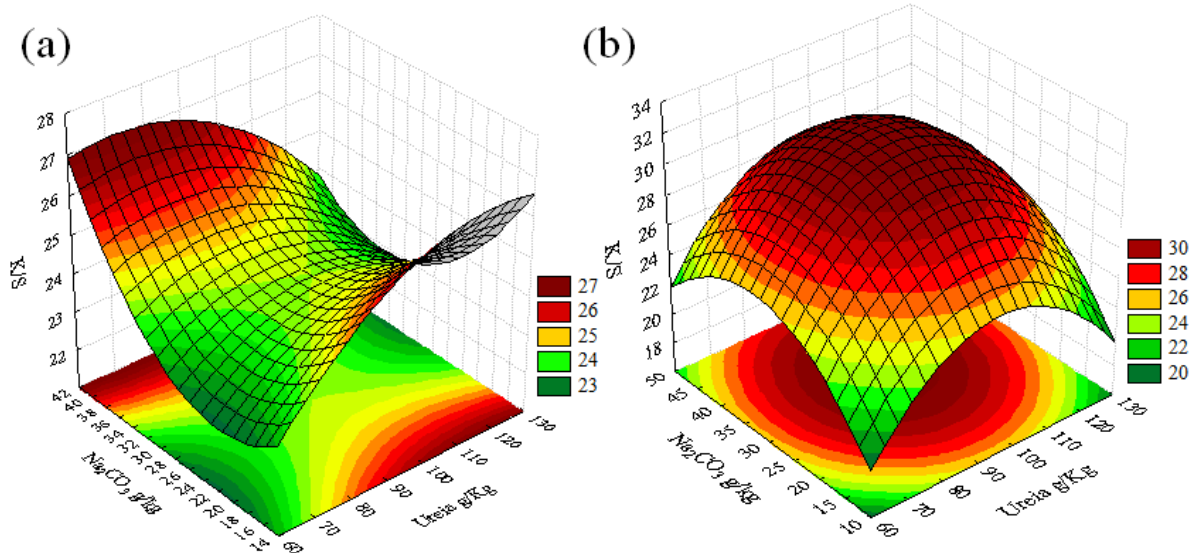
L: efeito linear. Q: efeito quadrático. Os valores das barras representam efeitos padronizados.
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O gráfico de superfície de resposta mostra o efeito das concentrações de ureia e álcali na pasta de estamparia na intensidade da cor de amostras estampadas em tecidos alvejados (Figura 21 (a)) e cationizados (Figura 21 (b)). Na Figura 21 (a) para alcançar maiores valores de intensidade de cor deve-se manter a pasta de estamparia em elevadas concentrações de álcali para baixas de ureia, e para elevadas concentrações de ureia e baixas de álcali. A concentração de ureia e álcali é um item importante na receita da pasta com corantes reativos, pois ambos auxiliam na reação corante fibra. A ureia aumenta a solubilidade do corante

reativo e acelera a migração do corante do filme, saindo do espessante em direção à fibra, atuando como solvente para corante reativo, e assim, facilitando a reação corante e fibra. O álcali é essencial para produzir ionização de grupos hidroxila de celulose acessíveis, que pode então reagir com o corante reativo (MILES, 2003).

No gráfico de superfície de resposta das amostras em tecido cationizado (Figura 21b) as curvas de contorno representam números infinitos de combinações das duas variáveis. Em uma interação perfeita entre as variáveis independentes pode-se obter um contorno elíptico e a menor elipse no centro representa o valor máximo predito. A máxima intensidade de cor foi obtida no ponto de interseção dos eixos maior e menor da elipse. O desempenho do K/S pode ser explicado pela superfície de resposta onde o rendimento da cor aumenta com a diminuição ou aumento de ambos os parâmetros. As estampas em tecidos cationizados conferem carga positiva na superfície da fibra, melhorando assim a interação com o corante reativo aniônico red 245, e conseqüente aumentando o rendimento da cor das estampas.

Figura 21 - Gráfico de superfície de resposta referente ao K/S do tecido alvejado (a) e para tecido cationizado (b), o qual relaciona a concentração de ureia (g/kg) com a concentração carbonato de sódio (g/kg).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

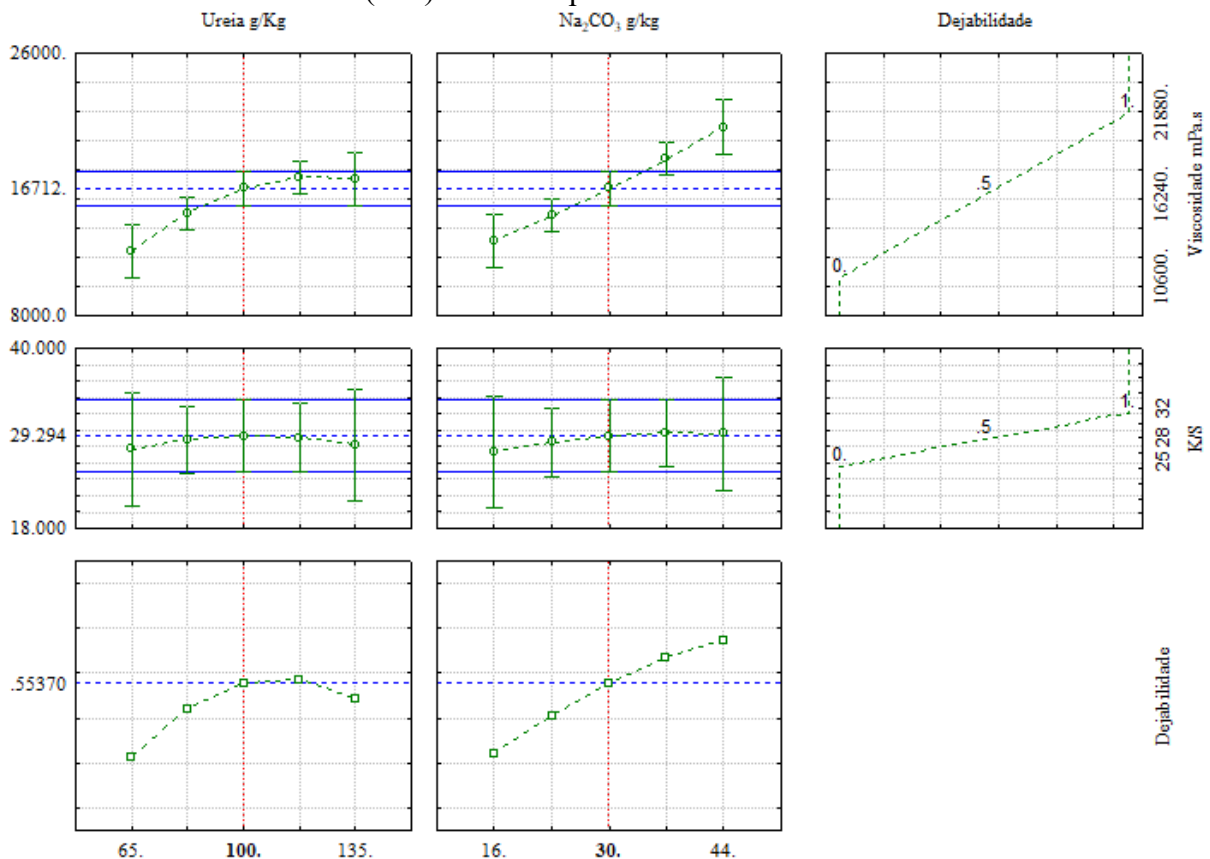
FAISAL et al. (2021) estudaram a aplicação do planejamento Box-Behnken na investigação do efeito no processo de estampa digital, combinando os fatores de concentração de espessante, ureia e álcali no rendimento da cor em tecidos de algodão cationizados com CHPTAC. No estudo evidenciaram um comportamento similar na otimização das concentrações de ureia e álcali no processo de estampa digital, aonde o

valor K/S aumenta com o aumento da quantidade de álcali e com a diminuição da quantidade de ureia.

3.3.4 Condições ótimas e verificação do modelo

O otimizador de resposta fornece uma solução ideal para as combinações de variáveis de entrada (Figura 22). As condições experimentais ótimas são concentração de ureia e álcali igual a 100 g/kg e 30 g/kg, os valores máximos de viscosidade da pasta de 21 880 mPa.s e de rendimento da cor para estampas no tecido cationizado de 32,12, com uma desejabilidade global de 0,5537.

Figura 22 - Otimização de resposta para os parâmetros de viscosidade da pasta e o rendimento de cor (K/S) das estampas dos tecidos cationizados.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Em teoria, o valor ótimo de rendimento de cor (K/S) das estampas dos tecidos cationizados nas condições ótimas foi de 31,48, enquanto o valor experimental obtido foi de 29,27. A viscosidade da pasta nas condições ótimas foi de 16.711,91 mPa.s, o valor

experimental foi de 16.730,25 mPa.s. Comparando o valor médio da qualidade da estampa obtida com o valor predito, ficou demonstrado que o resultado experimental está bastante próximo do ótimo teórico pelo que existe uma adequação dos modelos quadráticos desenvolvidos. Assim, esse modelo é adequado para o processo de estamparia com substratos cationizados.

3.3.5 Características da cor e solidez da cor de tecidos de algodão

As amostras do tecido cationizado foram comparadas visualmente e mostraram uma notável diferença de tonalidade em relação as amostras alvejadas. Para comparar a diferença de tonalidade entre os tecidos de algodão cationizado e alvejado, a diferença de cor (ΔE) foi calculada usando os valores medidos no espectrofotômetro de refletância considerando as coordenadas L^* , a^* e b^* . A migração do corante nas estampas cationizadas resultou em manchas nas áreas brancas dos tecidos. Esse fenômeno ocorreu devido a superfície inteira do algodão estar carregada positivamente, no primeiro enxague com água o corante hidrolisado reagiu com as partes brancas disponíveis na superfície do tecido positiva. A introdução dos grupos catiônicos no algodão faz com que o corante reativo seja facilmente absorvido no algodão catiônico, facilitando a reação entre o corante reativo e o grupo hidroxila do algodão.

O espaço de cores L^* , a^* e b^* foi desenvolvido pela CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) para definir em termos de valores numéricos. O ΔE muda para a cor do tecido e depende das coordenadas (L^* , a^* e b^*). A coordenada a^* indica posição entre vermelho (valores positivos) e verde (valores negativos); um a^* positivo indica um tom mais vermelho na amostra, enquanto um valor a^* negativo indica o tom mais verde. A b^* indica posição entre amarelo (valores positivos) e azul (valores negativos). A luminosidade (L^*) indica a posição de leveza das amostras, quanto maior o valor, mais clara a tonalidade (VENKATRAMAN; LIAUW, 2019).

As diferenças de cor entre as estampas em tecido cationizado e alvejado por dados colorimétricos obtidos para cada tratamento são mostradas na Tabela 6. A comparação de duas cores pode ser distinguida opticamente pelo observador humano se $\Delta E \geq 1$. O desvio de cor das estampas em tecido cationizado mudou substancialmente quando comparado com estampas em tecido alvejado (CORREIA et al., 2021b; VIK, 2017).

A incorporação de uma dose elevada de reagente cationizante pode alcançar um grau de cationização notável no algodão, além de maximizar a exaustão do corante e a porcentagem de força colorística do corante no algodão catiônico. Como apresentado na

Tabela 6, à medida que a concentração de CHPTAC foi aumentada de 2,0 % (p/p) para 4,0 % (p/p), o percentual de força apresenta que a cationização fornece eficientemente sítios catiônicos aumentados no algodão com o aumento da concentração de reagente catiônico (WANG et al., 2009).

Os valores de L^* das estampas dos tecidos de algodão cationizados são menores do que os dos tecidos alvejados, indicando que a cor mais escura foi obtida para os tecidos cationizados, resultando em maior intensidade da cor. O grupo catiônico aplicado na fibra de algodão tem uma carga positiva muito alta e pode, assim, levar à formação de ligações iônicas com o grupo aniônico do corante carregado negativamente (HASHIM et al., 2010). Ao contrário da migração nos tecidos cationizados que obteve valores de luminosidade maiores, indicando tons claros, característicos das imagens das amostras apresentadas. As coordenadas a^* e b^* das estampas em tecidos cationizados são valores positivos absolutos e são maiores do que os em tecidos de algodão alvejado, significando que a estampa da cor do tecido cationizado tornou-se mais avermelhada e amarelada.

Tabela 6 - Valores médios de coordenada CIELab e ΔE das estampas dos tecidos de algodão alvejado e cationizado.

Tratamentos	Concentração de ureia (g/kg)	Concentração de álcali (g/kg)	L*			a*			b*			ΔE	% Força colorística
			Alvejado	Cationizado		Alvejado	Cationizado		Alvejado	Cationizado			
				Mancha	Estampa		Mancha	Estampa		Mancha	Estampa		
1	75	20	37,28	61,68	36,71	59,24	47,88	59,76	10,11	-8,62	10,89	0,75	110,84
2	125	20	36,75	58,18	35,82	58,93	51,95	57,48	10,40	-8,44	10,90	2,01	103,02
3	75	40	36,55	59,59	35,45	59,60	48,96	58,37	12,57	-8,90	12,50	1,91	106,66
4	125	40	37,21	59,63	36,29	59,24	50,34	59,35	10,59	-8,19	11,66	0,95	114,24
5	64,75	30	36,72	61,78	35,86	57,73	46,04	58,80	8,96	-9,52	11,97	1,94	119,24
6	135,25	30	36,39	59,65	35,26	58,03	51,53	59,07	9,15	-7,47	13,89	2,65	124,60
7	100	15,9	37,50	59,73	35,55	60,17	50,19	58,78	11,57	-8,12	12,83	2,71	111,71
8	100	44,1	36,71	60,14	36,37	57,82	51,37	61,54	9,34	-7,80	17,07	5,53	133,14
Ponto Central	100	30	36,70	60,33	36,73	58,23	49,78	60,75	9,16	-8,23	12,89	3,51	121,04

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A Tabela 7 apresenta as notas de solidez da cor das estampas em tecido de algodão cationizado e alvejado. A solidez da cor à lavagem a 60°C das estampas em tecido cationizado são maiores ou iguais as estampas em tecido alvejado, e a solidez à fricção a seco e a úmido é próxima das estampas alvejadas. A nota 5 da escala de cinza representando a melhor solidez da cor e a nota 1 representando a pior solidez a cor. Os níveis intermediários são avaliados como bom: nota 3/4, 4 e 4/5 (KUMPIKAITĖ et al., 2022). A excelente solidez da cor dos tecidos cationizados pode ser atribuído à difusão adequada e distribuição uniforme das moléculas de corante.

Tabela 7 - Valores de solidez da cor das estampas em tecido de algodão alvejado e cationizado.

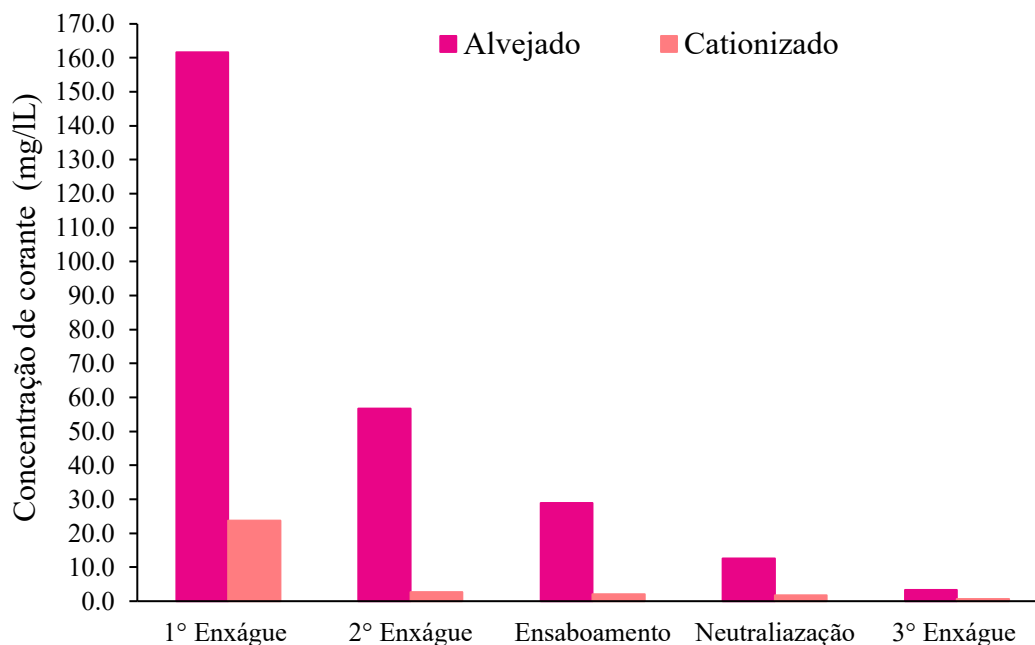
Tratamentos	Concentração de ureia (g/kg)	Concentração de álcali (g/kg)	Solidez da cor à lavagem		Solidez da cor à fricção			
					Seco		Úmido	
			Alvejado	Cationizado	Alvejado	Cationizado	Alvejado	Cationizado
1	75	20	5	4/5	4	5	3/4	3/4
2	125	20	4/5	4/5	4	4/5	3	3/4
3	75	40	4/5	4/5	4	4	3	4
4	125	40	4/5	4/5	4	4/5	3	3/4
5	64,75	30	4/5	4/5	4	4/5	3	3/4
6	135,25	30	4/5	4/5	4	4/5	3	3/4
7	100	15,9	4/5	4/5	4	5	3	3/4
8	100	44,1	5	4/5	4	5	3	3/4
Ponto Central	100	30	4/5	5	4	5	3/4	4

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.3.6 Concentração de corante nas lavagens

A Figura 23 apresenta as concentrações de corante reativo red 245 presentes nas águas residuais dos banhos de lavagens (Figura 15), realizados após o processo de estamparia, utilizando as condições experimentais ótimas da receita da pasta, 100 g/kg de ureia e 30 g/kg de álcali. No primeiro enxágue teve uma redução de 85% da concentração de corante da lavagem da estampa em tecido cationizado comparado com o tecido alvejado, diminui 60 % da quantidade de água necessária no processo de lavagem.

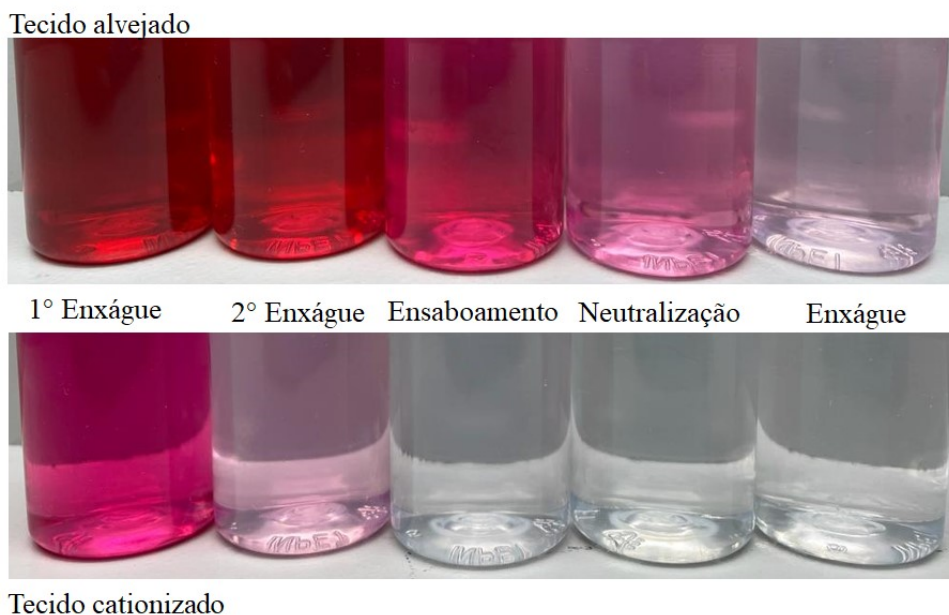
Figura 23 - Concentração de corante nos banhos de lavação do tecido de algodão tratado com CHPTAC e alvejado.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os banhos de lavagem da estampa em algodão cationizado foram quase sem cor, enquanto os três primeiros banhos da lavagem das estampas alvejadas foram profundamente coloridos (Figura 24). Isso significa que, se a concentração do reagente catiônico for apropriada para a concentração do corante, pode ser alcançada 100% de fixação do corante estampado. Deve-se ressaltar que o fundo branco da amostra alvejada não foi tão manchado quanto o da estampa em tecido cationizado. A modificação química do algodão pela introdução de sítios catiônicos na fibra usando agente catiônico CHPTAC, aumentou assim a reatividade e a substantividade da fibra em relação ao corante reativo hidrolisado (NALLATHAMBI; VENKATESHWARAPURAM RENGASWAMI, 2016).

Figura 24 - Banho das lavações da estampa em tecido alvejado e cationizado.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Kanik e Hauser (2002) avaliaram parâmetros de aplicação do agente catiônico CHPTAC na superfície de tecidos de algodão com a finalidade de aumentar o rendimento de vários corantes reativos no processo de estamparia localizada. Foi demonstrado que o pré-tratamento do algodão cationizado é possível de ser usado para melhorar as propriedades da estampa e o procedimento de lavagem pode ser reduzido significativamente, nos tecidos tratados houve uma migração para as áreas brancas.

3.4 CONCLUSÕES

A otimização da concentração de ureia e álcali na formulação da pasta de estamparia mostrou-se uma ótima alternativa para auxiliar no aumento do rendimento da cor das estampas. A viscosidade da pasta em condições experimentais ótimas, nas concentrações de 100 g/kg de ureia e 30 g/kg de álcali, apresentou com valores máximos de viscosidade da pasta de 21 880 mPa.s, para o processo de estamparia. Os valores máximos de rendimento da cor para estampas em tecido alvejado e cationizado foi de 26,48 e 32,12, respectivamente. As estampas resultaram em bordas mais nítidas nessas condições experimentais. O FTIR

comprovou a atribuição de um novo pico no algodão cationizado, o grupo amônia quaternária, que são provenientes do agente cationizador.

Os valores de luminosidade são menores nas estampas dos tecidos de algodão cationizados, indicando a cor mais escura, resultando essa forma em uma maior intensidade da cor. As notas de solidez da cor à fricção a seco e a úmido das estampas em tecidos cationizados foram próximas das estampas alvejadas, e a solidez da cor à lavagem dos tecidos cationizados foi melhor. Os banhos das lavações após o processo de estamparia foram quase sem cor para a estampa em algodão cationizado, enquanto os banhos da lavagem das estampas alvejadas apresentaram uma maior intensidade de cor. Esses resultados fornecem informações importantes ao processo de estamparia com corante reativos, em relação ao uso de agente catiônico na preparação dos tecidos e a concentração dos auxiliares, ureia e álcali, na pasta de estamparia.

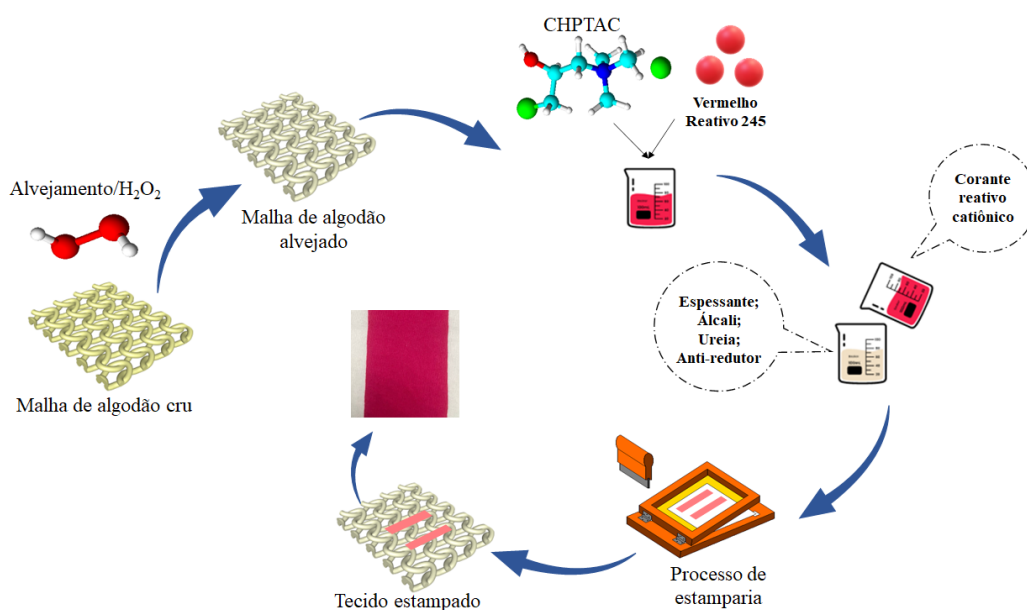
No entanto, o tecido de algodão estava num todo carregado positivamente, facilitando dessa forma a migração do corante não fixado para as áreas brancas, durante o processo de lavagem. Para otimizar a estamparia em substrato de algodão utilizando a modificação catiônica, são necessárias mais pesquisas investigando o uso e aplicação do processo de cationização no processo de estamparia, de uma forma mais simples, com a diminuição de tempo e água no processo.

4 ESTAMPARIA SERIGRÁFICA DE TECIDOS DE ALGODÃO COM PASTA A BASE DE CORANTE REATIVO CATIÔNICO

RESUMO: No processo de estamparia serigráfica com substratos celulósicos, os corantes reativos se destacam por apresentarem tonalidades brilhantes, excelentes propriedades de solidez e toque suave. No entanto, os corantes reativos apresentam baixa afinidade com a celulose. Diante disso, esse estudo teve como objetivo a aplicação do agente catiônico cloreto de 3-cloro 2-hidroxipropil trimetilamônio (CHPTAC) no preparo da solução do corante reativo red 245, para facilitar a condução do processo de estamparia serigráfica e melhorar a fixação do corante à fibra. Neste processo, um planejamento Box-Behnken foi usado para investigar o efeito nas concentrações de agente catiônico (40, 60 e 80 g/kg), de ureia (75, 100, 125 g/kg) e carbonato de sódio (20, 30 e 40 g/kg). O estudo analisou o pH, a viscosidade e o potencial zeta da pasta, a intensidade da cor, % penetração das estampas e a concentração de corante nos banhos de lavagem posterior ao processo de estamparia. Os níveis ótimos dos fatores, ou seja, quantidade de agente catiônico, ureia e álcali foram de 60 g/L, 100 g/L e 30 g/L respectivamente. Os valores máximos de K/S e percentual de penetração de 24,59 e 42,40%, respectivamente, para as estampas com agente catiônico. O potencial zeta das pastas de estamparia aumento com a adição de CHPTAC na pasta, contribuiu para reduzir a repulsão eletrostática entre o tecido de algodão e o corante, melhorando a afinidade do corante com o tecido. A otimização da pasta de estamparia mostrou-se uma ótima alternativa para auxiliar no rendimento da cor e porcentagem de penetração das estampas, minimizando o uso de ureia, álcali e agente catiônico nas pastas de estamparia.

Palavras-chave: Corante Red 245, Otimização, Cloreto de 3-cloro 2-hidroxipropil trimetilamônio, Ureia, Álcali, Estamparia localizada, Celulose.

RESUMO GRÁFICO



4.1 INTRODUÇÃO

A serigrafia é uma técnica de estamperia muito rápida, simples e eficiente que pode produzir um grande volume de padrões idênticos em um único processo, a baixo custo e em condições normais. Além das vantagens da produção em massa, baixa custo da tecnologia tradicional e baixo investimento inicial, essa técnica pode ser aplicada a vários substratos (GONG et al., 2022). Os corantes reativos se destacam no processo de serigrafia com substratos celulósicos, por apresentarem tonalidades brilhantes e ótimas propriedades de uniformização e excelentes propriedades de solidez (AHMED et al., 2006; KAMEL, 2023). No entanto, os corantes reativos tem baixa afinidade com tecidos de algodão (CORREIA et al., 2020).

A cationização é um processo químico alternativo utilizado no pré-tratamento de tecidos de algodão, que fornece sítios catiônicos às fibras de celulose. Após o tratamento, a fibra torna-se carregada positivamente, melhorando assim a interação entre corantes reativos e o substrato (CORREIA et al., 2020; FAISAL et al., 2021). O agente catiônico cloreto de 3-cloro 2-hidroxiopropil trimetilamônio (CHPTAC) tem baixa toxicidade para o ser humano e para o meio ambiente e é amplamente utilizado na cationização de tecidos de algodão. Mais importante ainda, o CHPTAC é um modificador catiônico de tamanho pequeno e não causa a precipitação de corantes reativos (WANG et al., 2020).

Alguns pesquisadores aplicaram a modificação catiônica na serigrafia, com a finalidade de aumentar a intensidade da cor e a taxa de fixação dos corantes, bem como reduzir a quantidade de águas (EL-SHISHTAWY; NASSAR, 2002; HAKEIM et al., 2017; KANIK; HAUSER, 2002, 2004; WANG; ZHANG, 2007). Os substratos celulósicos são modificados com agente catiônicos pelo processo de exaustão, seguido da neutralização e secagem. Após a modificação catiônica, as amostras são submetidas ao processo de estamperia tradicional. A modificação catiônica aumentou a afinidade da fibra com o corante, favorecendo o aumento de rendimento da cor.

Nesse método de aplicação foram encontradas desvantagens: o tempo gasto e quantidade de água consumida no processo com agente catiônico. Além disso, o substrato está todo catiônico, carregado positivamente, facilitando dessa forma a migração do corante não fixado para as áreas brancas, não estampadas, durante o processo de lavagem (KANIK; HAUSER, 2002; WANG et al., 2020). Se o processo de estamperia e aplicação do agente catiônico forem conduzidas ao mesmo tempo, o processo será mais simples e economizará

significativamente água, produtos químicos e tempo (WANG; HU; YAN, 2018b; XIAO et al., 2017).

Diante das desvantagens da aplicação do agente catiônico no substrato de algodão, este trabalho tem como objetivo preparar o corante reativo red 245 em uma pasta serigráfica contendo agente catiônico (CHPTAC), para facilitar a condução do processo de estampa e melhorar a fixação do corante. Para este processo, foram investigadas as concentrações de CHPTAC, ureia e carbonato de sódio (Na_2CO_3) sobre o processo de obtenção de pasta de estampa contendo corante reativo cationizado com uma avaliação do desempenho da estampa em malha de algodão. A ureia aumenta a solubilidade dos corantes reativos, facilita a migração dos corantes da pasta e atua auxiliando na fixação dos corantes reativos no processo de vaporização. O agente alcalino estabelece ligações moleculares entre a fibra e corante reativo durante o processo de fixação (AHMED et al., 2006; FIJAN et al., 2009).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na preparação da pasta e processo de estampa, e os procedimentos de controle da qualidade da pasta de estampa e dos tecidos estampados.

4.2.1 Materiais

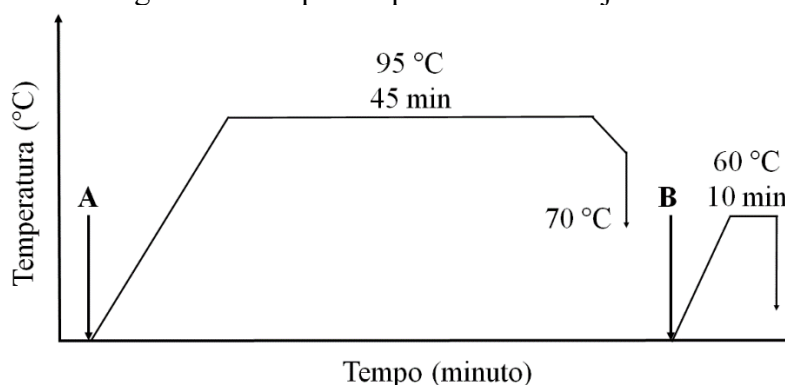
A solução comercial de CHPTAC (65 % em peso em H_2O), o detergente não iônico (Ecodyeing A 230) e o estabilizador de peróxido de hidrogênio (Stabplex EP 243) foram fornecidos pela empresa Werken Química (Brasil). As amostras de tecidos de malha 100 % algodão com gramatura média de $151,75 \text{ g/m}^2$, utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC). O corante reativo Red 245 e Dietilenoglicol (DEG) (pureza $\geq 98\%$) foram fornecidos pela indústria Color Química do Brasil.

Para as pastas de estampa foi utilizado um espessante natural, Alginato de sódio (Êxodo científica), um agente anti-retudor (Baseprint OX 58, Werken Química, Brazil), e um detergente não iônico. Outros produtos químicos usados nesse estudo foram hidróxido de sódio P.A, peróxido de hidrogênio (200 volumes) carbonato de sódio (Na_2CO_3), ureia e ácido acético (97 %).

4.2.2 Processo de alvejamento

As amostras de tecido em meia malha com $25,0 \pm 0,05$ g foram alvejadas pelo método de exaustão, utilizando uma máquina de tingimento de laboratório AT1-SW (Kimak, Brasil). A relação de banho foi de 1:10 para todos os experimentos e a agitação dos canecos foi mantida a 40 rpm durante todo o processo. Nesse processo (Figura 25), utilizou-se no banho uma solução de 1 g/L de detergente não iônico, 8,5 g/L de NaOH P.A, 1 g/L de estabilizador de peróxido e 6,7 mL/L de solução de H₂O₂ 200 volumes. O banho foi colocado no equipamento com aquecimento a uma taxa de 2°C/min até 95°C e foi mantido nesta temperatura por 45 min (etapa A). Em seguida, as amostras foram lavadas com 1 g/L de solução de detergente não iônico a 60 °C por 10 min (etapa B), e secas em temperatura ambiente por 24 horas.

Figura 25 - Etapas do processo de alvejamento.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.2.3 Preparação do corante catiônico

O corante catiônico foi dissolvido em água destilada, em seguida, adicionado o DEG para dissolver o corante, e por fim o agente catiônico CHPTAC, em concentrações diferentes (Tabela 8). Para o corante reativo sem CHPTAC, foi dissolvido em água destilada, seguido pela adição do DEG, no lugar do agente catiônico foi adicionado água destilada para manter as concentrações dos tratamentos iguais. A concentração de agente catiônico foi estudada em três níveis juntamente com as concentrações de ureia e carbonato de sódio que compunham a pasta de estamparia. A Tabela 9 apresenta a formulação do corante catiônico.

Tabela 8 - Formulação do corante catiônico.

Corante Reativo Red 245 (g/kg)	Dietilenoglicol (DEG) (g/kg)	Cloreto de 3-cloro 2-hidroxiopropil trimetilamônio (CHPTAC) (g/kg)	Água destilada (g/kg)
30	10	40, 60 e 80	50

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.2.4 Processo de estamperia

A pasta de estamperia foi preparada com base num planejamento Box-Behnken utilizando como variáveis as concentrações de agente catiônico, de ureia e carbonato de sódio, com três repetições no ponto central (Tabela 9). A formulação da pasta foi realizada de acordo com a seguinte concentração: ureia, álcali (carbonato de sódio), corante, 30 g/kg de anti-reductor, 30 g/kg de alginato de sódio, água para completar 1000 g/kg. O mesmo planejamento foi realizado sem o agente catiônico nas mesmas condições, e considerado controle.

Tabela 9 - Variáveis e níveis estudados com base no delineamento Box-Behnken.

Fator	Código	Unidade de medida	-1	0	+1
Concentração de ureia	X ₁	g/kg	75	100	125
Concentração de álcali	X ₂	g/kg	20	30	40
Concentração de agente catiônico	X ₃	g/kg	40	60	80

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Para a análise estatística desse planejamento foi utilizado o Statistica 10.0, aplicando a análise de variância (ANOVA), obtendo assim para a viscosidade da pasta, para o rendimento da cor e porcentagem de penetração das estampas uma equação de segundo grau (Equação (7)) (BAŞ; BOYACI, 2007).

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (7)$$

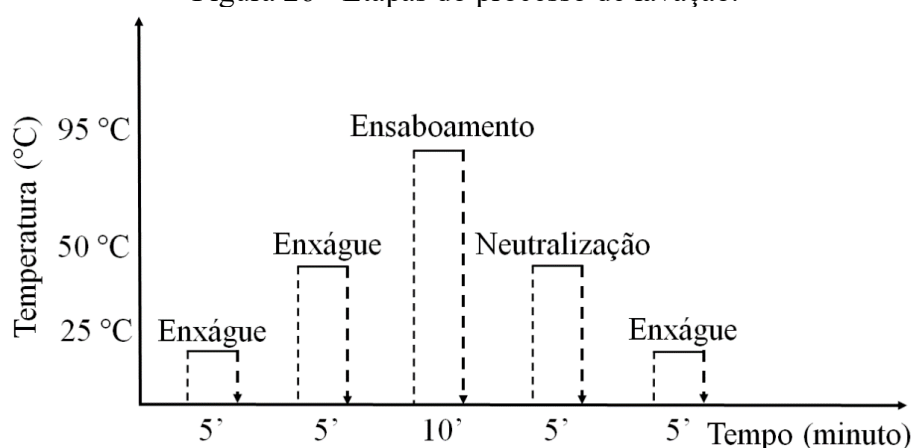
onde β_0 é o coeficiente de intercessão, β_1, β_2 e β_3 são coeficientes linear, β_{12}, β_{13} e β_{23} são coeficientes da interação, β_{11}, β_{22} e β_{33} são coeficientes quadráticos e X_1, X_2 e X_3 são as variáveis independentes usadas (concentração de ureia, concentração de álcali e concentração de agente catiônico), respectivamente. Este método é uma técnica de regressão múltipla para ajustamento de um modelo matemático de um conjunto de dados experimentais. Ele produz a

soma minimizada das diferenças ao quadrado entre os dados reais e os preditos (BAŞ; BOYACI, 2007).

Um tratamento controle foi realizado com as amostras alvejadas, para todas as concentrações de pasta. Os processos de estamparia foram realizados em uma máquina de estampagem (Color Química do Brasil), utilizando uma tela plana de poliéster monofilamento com 77 fios/cm, com diâmetro do fio de 55 micron, pressão 5 bar e velocidade 5 m/min da rasqueta. As amostras estampadas foram secas na rama de laboratório (Kimak, Brasil) a 160 °C, durante 1 minuto e 30 segundos e vaporizadas em vaporizador de laboratório (Color Química do Brasil) a 100 °C durante 12 min.

Após, as amostras foram submetidas a uma sequência de enxágues com água, ensaboamento e neutralização para remover os produtos auxiliares presentes na pasta e o corante não fixado (Figura 26), conforme proposto por Kanik, Hauser (2002), Shang (2013), Xie, Liu, Wang (2009) e Zhang et al. (2020). Para o ensaboamento foi utilizado 2 g/L de detergente não iônico, e para a neutralização, 0,5 g/L de ácido acético (97 %), com relação de banho 1:10. Após todo o processo de lavação, as amostras foram secas em temperatura ambiente por 24 horas.

Figura 26 - Etapas do processo de lavação.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.2.5 Viscosidade da pasta

Os valores de viscosidade da pasta foram medidos utilizando-se um viscosímetro rotativo (IKA ROTAVISC me-vi), com as condições de velocidade 15 rpm, spindle 7 (diâmetro de 46,9 mm) e temperatura de 25 °C ± 0,2 °C.

4.2.6 Análises colorísticas

As medições das amostras estampadas foram realizadas em um espectrofotômetro de refletância ULTRASCAN VIS da HunterLab, com iluminante D65 e observador padrão de 10 °. Para a medição, as amostras de tecido foram dobradas quatro vezes e uma média de quatro leituras por amostra foi realizada. A intensidade da cor (K/S) foi determinado usando a Equação (8) de Kubelka-Munk.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{R} \quad (8)$$

onde R é o valor da refletância, K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de espalhamento. O valor final foi calculado por uma soma de intervalos de 10 nm do comprimento de onda de 360–700 nm. A intensidade da cor do algodão estampado será expressa em K/S (WANG; HU; YAN, 2018b). A penetração do corante (% P) será calculada usando a Equação 9.

$$\%P = \frac{(K/S)_r}{(K/S)_f} \quad (9)$$

onde (K/S)_r e (K/S)_f são os valores de intensidade da cor frente e verso das amostras estampadas, respectivamente (KANIK; HAUSER, 2002). As coordenadas do CIE Lab (L*, a*, b *) foram analisadas entre as amostras estampadas sem e com cationizante. O valor ΔE foi utilizado para caracterizar o rendimento das cores das amostras, calculado através dos valores medidos da diferença CIELAB de acordo com a Equação 10.

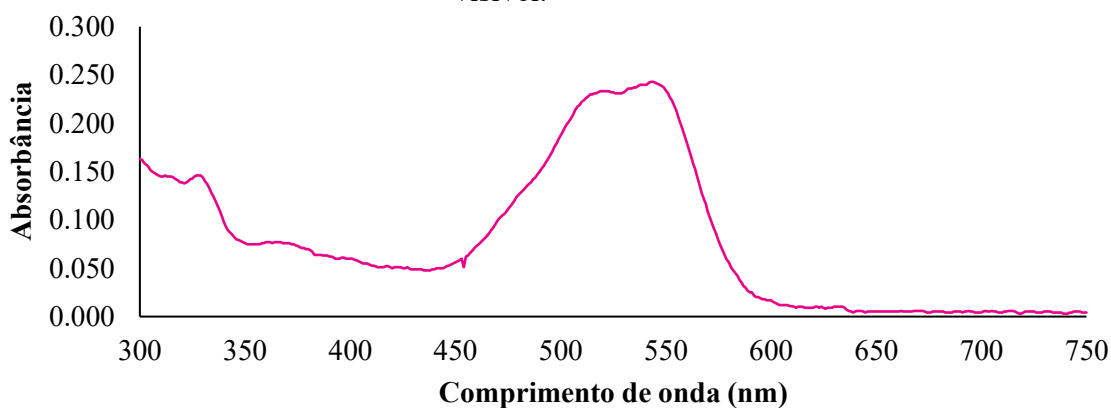
$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (10)$$

onde ΔL, Δa e Δb correspondem à diferença de claro-escuro, vermelho-verde e amarelo-azul nos parâmetros de cor das amostras estampadas, respectivamente. O valor ΔE menor que 1,0 indica uma boa propriedade de nivelamento das amostras estampadas (ZHANG et al., 2020).

As concentrações do corante dos banhos das lavações pós estampagem em fase líquida foram medidas com um espectrofotômetro de transmitância Spectroquant Plaro 300 M, com uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm. A varredura para verificar o comprimento de onda de absorção máxima na região do UV-Visível do corante foi realizada,

seguida da criação de uma curva de calibração para conversão de absorbância em concentração. Na Figura 27 é apresentado o perfil de absorbância realizado pelo espectrofotômetro de varredura UV-Vis da solução de corante reativo vermelho 245, onde observa-se que o comprimento de onda de máxima absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$) na região do UV-visível foi de $\lambda_{\text{máx}}$ 544 nm.

Figura 27 - Espectro de varredura da solução de corante reativo red 245 na região do UV-visível.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.2.7 Análise de solidez

As propriedades de solidez da cor das estampas foram testadas de acordo com métodos padrões da Associação Brasileira De Normas Técnicas (ABNT). A solidez da cor à lavagem foi realizada de acordo com a norma NBR ISO 105-C06 (ABNT, 2010), procedimento C1S. As amostras de tecido foram lavadas na máquina de tingimento de laboratório AT1-SW (Kimak, Brasil), com 50 ml de solução do detergente (4 g/L) de referência para análise de solidez (Testfabrics Inc., West Pittston, USA), 25 esferas de aço, durante 30 minutos à 60°C e o pH ajustado para $10,5 \pm 0,1$.

A resistência à fricção foi testada de acordo com a norma NBR ISO 105-X12 (ABNT, 2016), usando um crockmeter modelo CA-11 (Kimak). O desbotamento e a coloração devido à lavagem e fricção foram classificados de acordo com a escala de cinza. A classificação da escala de cinza representa uma diferença na cor que ilustram as variações perceptíveis de cor ocorridas durante os ensaios correspondentes aos índices de solidez. A escala consiste em nove graus de campos cinzas padrões (1, 1/2, 2, 2/3, 3, 3/4, 4, 4/5 e 5), com

o grau 5 representando a melhor solidez da cor e o grau 1 representando a pior solidez a cor. Os níveis intermediários são avaliados como meio grau: grau 3/4, grau 4 e grau 4/5 (KUMPIKAITĖ et al., 2022).

4.2.8 Análise de potencial zeta

Os valores de potenciais zeta são frequentemente usados como um parâmetro importante na análise da interação eletrostática da superfície na afinidade. Um analisador eletrocinético Litesizer 500 (Anton Paar) foi usado para medir os potenciais zeta da solução de corante com agente catiônico, da pasta de estamparia com corante catiônico e da pasta de estamparia sem agente catiônico. As amostras das pastas foram diluídas 6000 vezes em água destilada e mantida sob agitação magnética até total homogeneização. Após atingir a uniformidade da solução, a agitação magnética foi mantida e uma alíquota de cada amostra foi transferida para a célula de medição e a análise foi realizada em triplicata. Todo o procedimento foi realizado pelo equipamento em temperatura constante de 25 °C.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As seções a seguir apresentam as propriedades das pastas de estamparia, dos tecidos estampados e dos banhos de lavagem pós processo de estamparia.

4.3.1 Potencial zeta

O potencial zeta do corante tem grande influência nas propriedades estamparia. A fibra de algodão tem potencial zeta negativo no estado úmido, e a repulsão eletrostática entre o tecido de algodão e o corante reativo (potencial zeta negativo) impedirá a afinidade dos corantes reativos no tecido (WANG et al., 2020). O potencial zeta do corante contendo 6% (p/p) de agente catiônico CHPTAC, 3% (p/p) de corante reativo e 1% (p/p) de dietilenoglicol exibiu uma carga positiva de 5,0 mV. Na comparação do potencial zeta das pastas de estamparia contendo corante reativo sem e com agente catiônico passou de -2,9 mV e 1,9 mV, respectivamente. Portanto, a adição de CHPTAC no corante reativo contribuiu para reduzir a repulsão eletrostática entre o tecido de algodão e o corante reativo, melhorando o valor de intensidade de cor e a afinidade do corante, conforme demonstrado no item 4.3.3.

4.3.2 Influência das concentrações da ureia, álcali e agente catiônico na viscosidade da pasta de estamparia

Além dos parâmetros do processo de estamparia e da produção da tela, os comportamentos reológicos das pastas de estamparia tem impactos ligados diretamente na qualidade da serigrafia de alta precisão (LIN et al., 2008). A influência da concentração de ureia, álcali e agente catiônico sobre a pasta de estamparia foi estudada através de um delineamento Box-Behnken, para determinação das condições ideais da pasta de estamparia. A Tabela 10 mostra os resultados preditos e experimentais realizados pelo planejamento experimental Box-Behnken.

Tabela 10 - Delineamento Box-Behnken e os valores de resposta da viscosidade da pasta de estamparia.

Tratamento	Variáveis independentes			Resposta: viscosidade da pasta		
	X ₁ (g/kg)	X ₂ (g/kg)	X ₃ (g/kg)	Experimental	Predito	Resíduo
1	75	20	60	21867,00	30166,88	-8299,9
2	125	20	60	26667,00	28833,63	-2166,6
3	75	40	60	94400,00	90766,88	3633,1
4	125	40	60	96267,00	89433,63	6833,4
5	75	30	40	28267,00	40567,00	-12300,0
6	125	30	40	33067,00	39233,75	-6166,7
7	75	30	80	71200,00	54233,25	16966,8
8	125	30	80	54400,00	52900,00	1500,0
9	100	20	40	18667,00	12333,62	6333,4
10	100	40	40	85067,00	72933,62	12133,4
11	100	20	80	30133,00	25999,87	4133,1
12	100	40	80	64000,00	86599,87	-22599,9
13	100	30	60	46665,00	46661,67	3,3
14	100	30	60	46700,00	46661,67	38,3
15	100	30	60	46620,00	46661,67	-41,7

Variáveis independentes: X₁ = concentração de ureia, X₂ = concentração de álcali e X₃ = concentração de agente catiônico.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A variância ANOVA (Tabela 11) subdivide a variação total dos resultados em dois componentes: variação associada ao modelo e variação associada ao erro experimental, mostrando se a variação do modelo é ou não significativa quando comparada com as associadas ao erro residual (SANTOS; BOAVENTURA, 2008). O valor do teste de Fischer (valor F) foi deduzido da razão entre os valores da média dos quadrados (MS), que denota

principalmente o fator mais influente do modelo (HOSSAIN et al., 2021). Os resultados mostram que concentração de ureia e agente cationizante afetam significativamente o desempenho da viscosidade da pasta, e que a concentração do álcali é o parâmetro mais significativo.

A concentração de álcali tem uma influência maior na viscosidade da pasta devido a um alto valor F de 4566665 e um valor p de 0,000001 (significativo). O álcali tem a função de aumentar a capacidade de dilatação do espessante quanto o grau de neutralização de seus grupos carboxila livres, ou seja, aumentar o valor de viscosidade (IBRAHIM et al., 2006). O coeficiente de regressão (R^2) avalia quantitativamente a correlação entre os dados experimentais e as respostas previstas. O valor de R^2 obtido sugere ajustes bons aos resultados experimentais, pois indica que 86,01 % da variabilidade na resposta que pode ser explicada pelo modelo (Tabela 10).

A falta de ajuste é um teste de diagnóstico para adequação de um modelo que compara o erro puro, baseado nas medidas replicadas e no desempenho do modelo (SANTOS; BOAVENTURA, 2008). O teste de falta de ajuste foi significativo, indicando que o modelo teve uma boa correlação entre os dados ajustados e experimentais. O R^2 ajustado tem a função de avaliar a adequação do modelo com base no número de termos utilizados no modelo, para a viscosidade da pasta foi de 75,53 %, refletindo na variação das variáveis independentes que afetam a resposta, indicando uma boa correlação entre dados ajustados e experimentais.

Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) obtido pelo programa Statistic 10.0 para viscosidade da pasta de estamperia.

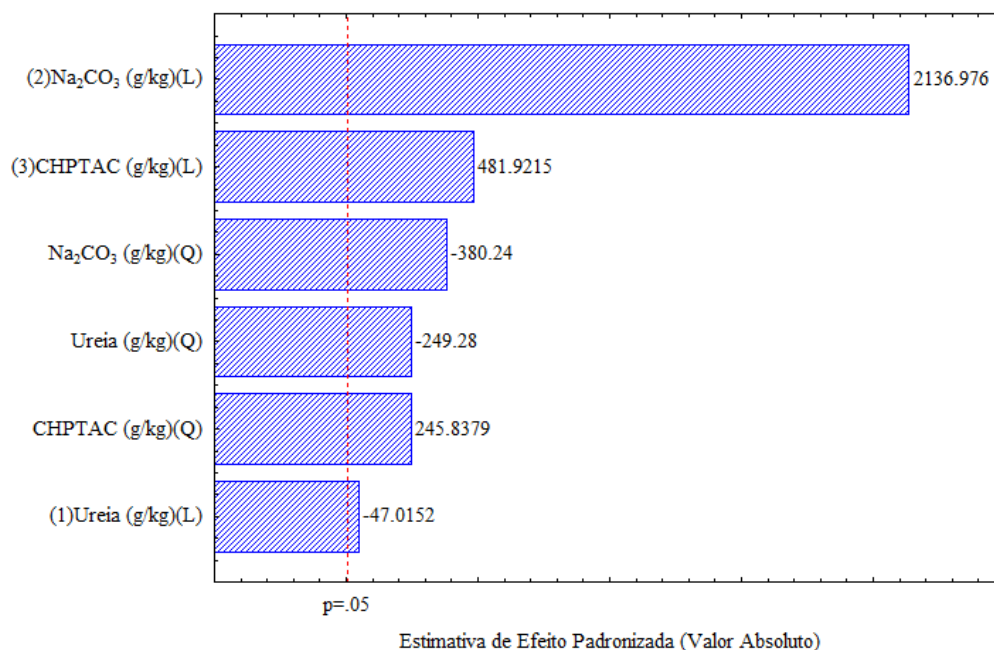
	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Valor de F	Valor de p
(1) Ureia g/kg (L)	3,555E+06	1	3,555E+06	2210	0,000452*
Ureia g/kg (Q)	9,994E+07	1	9,994E+07	62140	0,000016*
(2) Na₂CO₃ g/kg (L)	7,344E+09	1	7,344E+09	4566665	0,000001*
Na₂CO₃ g/kg (Q)	2,325E+08	1	2,325E+08	144583	0,000007*
(3) CHPTAC (g/kg) (L)	3,735E+08	1	3,735E+08	232248	0,000004*
CHPTAC (g/kg) (Q)	9,720E+07	1	9,720E+07	60436	0,000017*
Falta de ajuste	1,328E+09	6	2,213E+08	137625	0,000007*
Erro Puro	3,216E+03	2	1,608E+03		
Total	9,498E+09	14			

(L) = coeficiente linear; (Q) = coeficiente quadrático; * p < 0,05 com um intervalo de confiança de 95%.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O diagrama de Pareto (Figura 28) apresenta a dimensão dos efeitos das variáveis concentração de ureia, álcali e agente catiônico em relação à resposta da viscosidade da pasta. Os efeitos lineares das concentrações de álcali e agente catiônico exercem efeito positivo e a concentração de ureia efeito negativo sobre a viscosidade da pasta de estamperia. Os efeitos quadráticos da concentração de álcali e ureia exercem efeito negativo e a concentração de agente catiônico efeito positivo.

Figura 28 - Gráfico de Pareto para o efeito padronizado de fatores selecionados na viscosidade da pasta, com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).



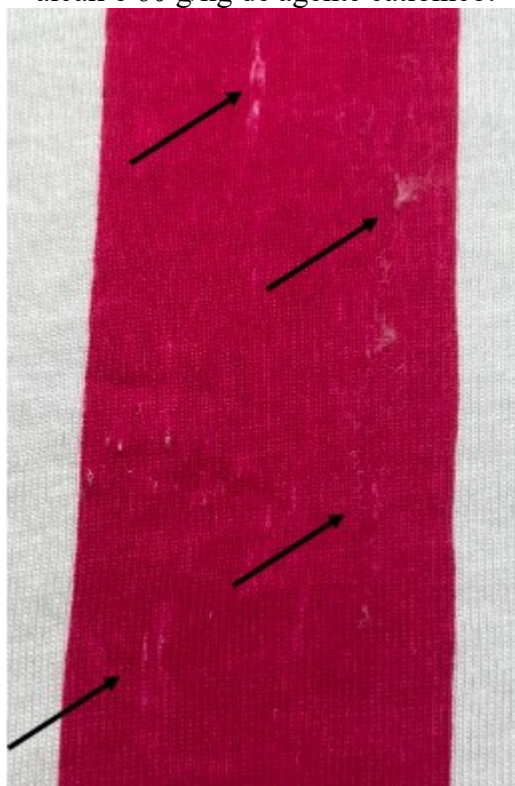
L: efeito linear. Q: efeito quadrático. Os valores das barras representam efeitos padronizados.
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O aumento da concentração de ureia pode causar um impacto negativo na uniformidade das estampas, devido a uma interação com alginato de sódio, alterando as propriedades reológicas da pasta e facilitando a penetração indevida das moléculas de corante dentro da estrutura de celulose altamente inchada e a uma interação com o corante reativo, minimizando a extensão da fixação do corante (IBRAHIM et al., 2006). O efeito positivo da concentração de agente catiônico sobre a viscosidade da pasta deve-se pelas mudanças na flexibilidade das cadeias poliméricas na pasta e pelas interações eletrostáticas, incluindo pontes de hidrogênio, que são intensificadas pela introdução de cargas positivas na pasta de estamperia (MORAL; AGUADO; TIJERO, 2016).

As pastas de estamperia dos tratamentos 1, 2, 5 e 9 apresentaram viscosidade conforme recomendado para processos de serigrafia, em torno de 20.000 mPa.s (HONG; HU;

YAN, 2020). Se a viscosidade for muito baixa aparecem borrões, e se viscosidade for muito alta não tem condições de realizar uma estampa uniforme, conforme o tratamento 4 (Figura 29).

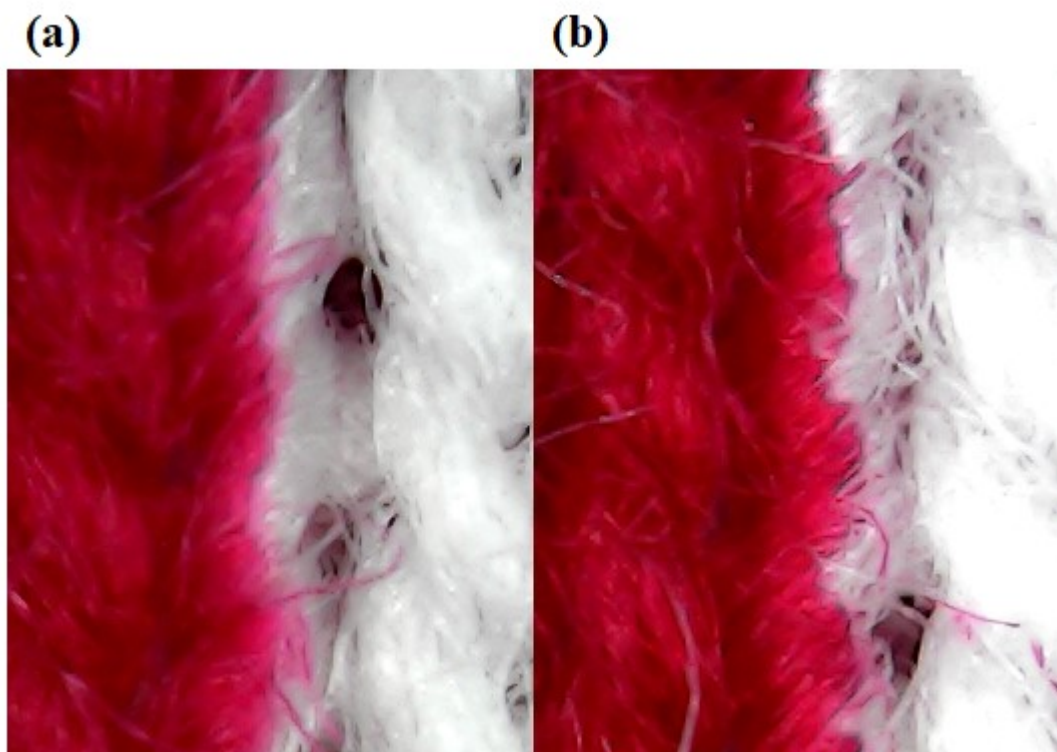
Figura 29 - Estampa do tratamento com as concentrações de 125 g/kg de ureia, 40 g/kg de álcali e 60 g/kg de agente catiônico.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A Figura 30 apresenta a nitidez do corte da estampa com pasta de corante catiônico (a) e com pasta tradicional (b). Os valores de viscosidade resultaram em bordas mais nítidas e na superfície do algodão das amostras estampadas com corante catiônico não houve manchas. Com a aplicação apenas na região da estampa, o agente catiônico aumentou a substantividade do corante devido à presença de cargas positivas transmitidas para superfície do tecido (ROY CHOUDHURY, 2014). O espessante alginato de sódio serve como um inibidor de migração, controlando a nitidez das bordas. Durante o processo de vaporização, o vapor condensa na película de alginato de sódio que incha e forma uma espécie de banho de tingimento em miniatura na superfície da fibra. O corante reativo então se dissolve e se difunde através do filme do espessante inchado para a superfície da fibra (YUEN et al., 2004).

Figura 30 - As micrografias ópticas das linhas das estampas com pasta catiônica (a) e pasta tradicional (b).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.3.3 Influência das concentrações da ureia, álcali e agente catiônico no valor da intensidade da cor e da porcentagem de penetração nas estampas

A intensidade da cor (K/S) é um índice importante para avaliar o desempenho da estampa. Sob certas condições, quanto maior o valor de K/S, mais escura a cor da superfície do tecido estampado, maior a concentração de corante e melhor o desempenho de tingimento do corante (WANG et al., 2023). Os resultados de rendimento da cor foram registrados como valores experimentais e, as funções de aproximação obtidas a partir dos resultados experimentais foram usadas para gerar valores preditos por meio do software Statística 10.0, apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Delineamento Box-Behnken e os valores de resposta do K/S das estampas com corante sem agente catiônico e com agente catiônico.

Tratamento	Variáveis independentes			Resposta: K/S das estampas com corante sem agente catiônico			Resposta: K/S das estampas com corante catiônico		
	X ₁ (g/kg)	X ₂ (g/kg)	X ₃ (g/kg)	Experimental	Predito	Resíduo	Experimental	Predito	Resíduo
1	75	20	60	24,08	24,85	-0,77	15,80	15,31	0,49
2	125	20	60	19,55	21,52	-1,97	19,65	19,27	0,38
3	75	40	60	21,03	19,06	1,97	23,74	24,12	-0,38
4	125	40	60	24,10	23,33	0,77	22,27	22,76	-0,49
5	75	30	40	24,07	25,27	-1,20	19,41	21,29	-1,88
6	125	30	40	26,91	26,92	-0,01	20,62	22,39	-1,77
7	75	30	80	25,20	25,19	0,01	23,73	21,97	1,76
8	125	30	80	25,68	24,48	1,20	25,34	23,47	1,87
9	100	20	40	29,44	27,47	1,97	19,24	17,86	1,39
10	100	40	40	27,41	28,18	-0,77	22,13	19,88	2,26
11	100	20	80	29,68	28,91	0,77	12,35	14,61	-2,25
12	100	40	80	22,24	24,22	-1,98	23,50	24,89	-1,38
13	100	30	60	27,12	25,41	1,71	19,99	22,10	-2,11
14	100	30	60	24,02	25,41	-1,39	24,59	22,10	2,49
15	100	30	60	25,08	25,41	-0,33	21,72	22,10	-0,38

Variáveis independentes: X₁ = concentração de ureia, X₂ = concentração de álcali e X₃ = concentração de agente catiônico.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Observou-se que os valores experimentais e preditos para o rendimento da cor estavam próximos um do outro. Os modelos matemáticos gerados a partir dos valores experimentais podem ser usados para prever o rendimento da cor das estampas com corante reativo e corante com agente catiônico, uma vez que os valores experimentais e preditos estão intimamente relacionados. As funções de aproximação obtidas a partir dos resultados experimentais para rendimento da cor são dados nas Equações (11) e (12).

$$K/S_{\text{reativo}} = 9,418 + 0,643 X_1 - 0,004 X_1^2 - 0,007 X_2 - 0,007 X_2^2 - 0,469 X_3 + 0,006 X_3^2 + 0,007 X_1X_2 - 0,002 X_1X_3 - 0,067 X_2X_3 \quad R^2 = 0,7710 \quad (11)$$

$$K/S_{\text{catiônico}} = -2,495 - 0,024 X_1 + 0,001 X_1^2 + 1,631 X_2 - 0,023 X_2^2 - 0,175X_3 - 0,001 X_3^2 - 0,005 X_1X_2 + 0,002 X_1X_3 + 0,010 X_2X_3 \quad R^2 = 0,767 \quad (12)$$

onde X_1 representa a concentração de ureia, X_2 a concentração de álcali na pasta de estamparia e X_3 a concentração de agente catiônico. Os valores K/S das amostras estampadas com corante reativo demonstraram valores próximos ao estampado com corante catiônico. O agente catiônico introduziu cargas positivas na pasta, podendo dessa forma competir com o meio da pasta e com a superfície da celulose. Um aumento de K/S pode ser causado por falta de penetração (normalmente associada a maior viscosidade), maior quantidade aplicada (associada a menor viscosidade) ou maior fixação (KUMBASAR; BIDE, 2000).

A análise estatística mostra que o R^2 entre os valores experimentais e preditos foi boa com valores de 0,7671 para as estampas com pasta contendo agente catiônico e de 0,7710 para amostras com pasta tradicional. Isso significa que 77,10% das variáveis concentração de ureia e álcali influenciam na resposta das estampas com pasta tradicional e 76,71% das variáveis, a concentração de ureia, álcali e agente catiônico influenciam na resposta em estampas com a pasta contendo agente catiônico.

A Tabela 13 ANOVA mostra que o efeito do termo linear da concentração de álcali é significativo ao nível de 10% de significância nas estampas em tecidos de algodão com a pasta contendo agente catiônico. A fixação entre os corantes reativos e a fibra de celulose ocorrem em condições alcalinas. O carbonato de sódio é um composto importante para a fixação de estampas em tecido de algodão (XIE et al., 2014).

Pode-se observar que o K/S dos corantes reativos catiônicos aumentaram com o aumento da concentração de álcali. Além disso, os valores de pH da pasta de estamparia se

mantiveram em condições alcalinas, favorecendo a interação corante-fibra no processo de fixação, auxiliando na ionização dos grupos hidroxila acessíveis a celulose. A falta de ajuste apresenta valores $p > 0,1$ considerados insignificantes. Assim, esse modelo é considerado adequado para a predição dentro da faixa de variáveis experimentais examinadas (FAISAL et al., 2021).

Tabela 13 - Resultado de análise de variância (ANOVA) obtido pelo programa Statistica 10.0 para K/S das amostras estampadas com corante catiônico.

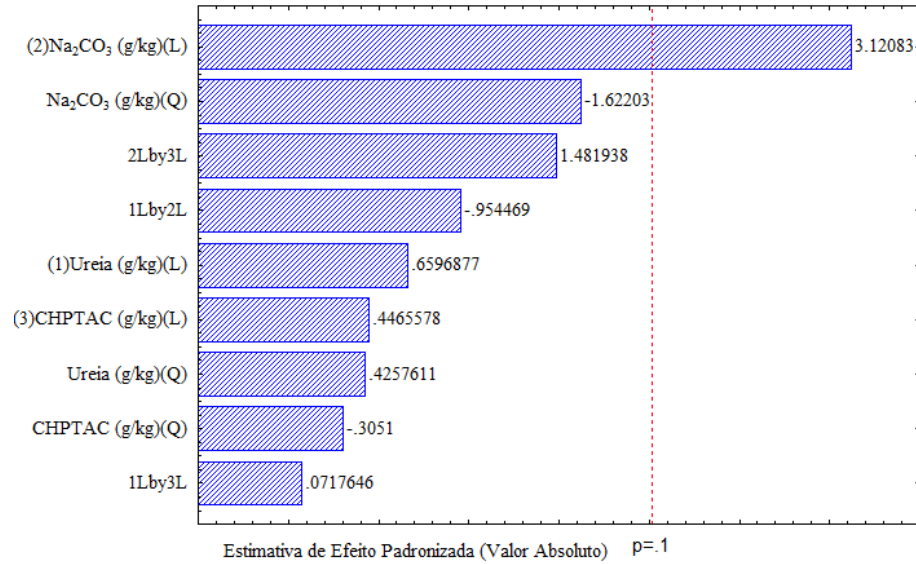
	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Valor de F	Valor de p
(1) Ureia g/kg (L)	3,3800	1	3,38000	0,62612	0,511716
Ureia g/kg (Q)	1,4079	1	1,40790	0,26080	0,660354
(2) Na₂CO₃ g/kg (L)	75,6450	1	75,64500	14,01274	0,064532*
Na₂CO₃ g/kg (Q)	20,4342	1	20,43418	3,78530	0,191114
(3) CHPTAC (g/kg) (L)	1,5488	1	1,54880	0,28691	0,645803
CHPTAC (g/kg) (Q)	0,7230	1	0,72298	0,13393	0,749479
1L X 2L	7,0756	1	7,07560	1,31071	0,370794
1L X 3L	0,0400	1	0,04000	0,00741	0,939245
2L X 3L	17,0569	1	17,05690	3,15968	0,217453
Erro Puro	28,0372	3	9,34573	1,73124	0,386539
Falta de ajuste	10,7966	2	5,39830		
Total	166,7612	14			

(L) = coeficiente linear; (Q) = coeficiente quadrático; * $p < 0,10$ com um intervalo de confiança de 90%.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 31, fornece uma visão clara da magnitude dos efeitos das variáveis concentração de ureia, álcali e agente catiônico em relação à resposta do K/S. É importante notar que o efeito linear das concentrações de álcali exerce um impacto positivo significativo na intensidade da cor, quanto maior a concentração de álcali maior o valor da intensidade. Esta análise detalhada oferece uma base sólida para a tomada de decisões informadas e estratégias de otimização eficazes. O álcali é considerado um fator essencial para a fixação de corantes reativos em fibras celulósicas (KAIMOUIZ; WARDMAN; CHRISTIE, 2010).

Figura 31 - Gráfico de Pareto para o efeito padronizado de fatores selecionados no rendimento de cor, com nível de confiança de 90% ($p < 0,10$).



L: efeito linear. Q: efeito quadrático. Os valores das barras representam efeitos padronizados.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A penetração do corante depende da composição da pasta de estamperia e a falta de penetração pode resultar em desnivelamento (AHMED et al., 2006). Os valores preditos usando equações modelo da porcentagem de penetração das estampas (Equação (13) e (14)) foram comparados com o resultado experimental para ambos.

$$\%P_{\text{reativo}} = -170,609 + 4,309 X_1 - 0,021 X_1^2 + 2,825 X_2 - 0,009 X_2^2 - 0,1281 X_3 + 0,037 X_3^2 + 0,017 X_1 X_2 - 0,011 X_1 X_3 - 0,069 X_2 X_3 \quad R^2 = 0,8034 \quad (13)$$

$$\%P_{\text{catiônico}} = 246,819 - 2,660 X_1 + 0,019 X_1^2 - 5,304 X_2 + 0,113 X_2^2 - 0,845 X_3 + 0,020 X_3^2 - 0,005 X_1 X_2 - 0,019 X_1 X_3 + 0,010 X_2 X_3 \quad R^2 = 0,8911 \quad (14)$$

Tabela 14 - Delineamento Box-Behnken e os valores de resposta da porcentagem de penetração das estampas com corante sem agente catiônico e com agente catiônico.

Variáveis independentes				Resposta: %P das estampas com corante sem agente catiônico			Resposta: %P das estampas com corante catiônico		
Tratamento	X ₁ (g/kg)	X ₂ (g/kg)	X ₃ (g/kg)	Experimental	Predito	Resíduo	Experimental	Predito	Resíduo
1	75	20	60	38,22	38,68	-0,46	29,26	36,07	-6,81
2	125	20	60	24,44	28,96	-4,53	34,47	36,99	-2,51
3	75	40	60	31,39	26,86	4,53	71,94	69,43	2,51
4	125	40	60	34,93	34,47	0,46	71,84	65,03	6,81
5	75	30	40	35,93	42,58	-6,65	37,33	41,02	-3,69
6	125	30	40	49,83	52,42	-2,59	50,29	58,28	-7,99
7	75	30	80	57,27	54,69	2,59	65,92	57,93	7,99
8	125	30	80	49,38	42,73	6,65	40,87	37,18	3,69
9	100	20	40	54,52	47,41	7,11	45,81	35,31	10,50
10	100	40	40	74,08	71,96	2,13	63,23	62,05	1,18
11	100	20	80	74,20	76,33	-2,13	28,07	29,25	-1,18
12	100	40	80	38,34	45,46	-7,11	53,41	63,91	-10,50
13	100	30	60	45,20	46,29	-1,09	16,39	28,32	-11,93
14	100	30	60	41,41	46,29	-4,87	42,40	28,32	14,08
15	100	30	60	52,25	46,29	5,96	26,17	28,32	-2,15

Variáveis independentes: X₁ = concentração de ureia, X₂ = concentração de álcali e X₃ = concentração de agente catiônico.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os tratamentos 3 e 4 apresentaram valores altos de porcentagem de corante na estampa com corante reativo catiônico, quando comparado com as estampas com pasta tradicional. Correlacionando com os valores de intensidade de cor, esses tratamentos não obtiverem valores diferenciados quando comparadas entres os tipos de pastas (Tabela 14).

Nesse caso, o agente catiônico influenciou na penetração, auxiliando na afinidade do corante com a fibra. Pode ser explicado por que o CHPTAC no corante reativo reduziu a repulsão eletrostática entre o algodão carregado negativamente e o corante reativo (WANG et al., 2020), resultando em uma maior fixação dos corantes reativos ao algodão. Os dados experimentais obtidos foram validados por análise de variância (ANOVA) conforme registrado na Tabela 15. Além disso, os valores estatísticos preditos e experimentais foram encontrados alinhados entre si e apresentaram um valor de coeficiente de correlação (R^2) de 80,34 % para porcentagem de penetração nas estampas com corante catiônico e de 89,11% para as estampas com pasta sem agente catiônico.

Tabela 15 - Resultado de análise de variância (ANOVA) obtido pelo programa Statistica 10.0 para %P das amostras estampadas com corante catiônico.

	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Valor de F	Valor de p
(1) Ureia g/kg (L)	6,066	1	6,066	0,03514	0,868592
Ureia g/kg (Q)	555,612	1	555,612	3,21892	0,214647
(2) Na₂CO₃ g/kg (L)	1885,137	1	1885,137	10,92150	0,080642*
Na₂CO₃ g/kg (Q)	470,969	1	470,969	2,72855	0,240370
(3) CHPTAC (g/kg) (L)	8,805	1	8,805	0,05101	0,842294
CHPTAC (g/kg) (Q)	237,374	1	237,374	1,37522	0,361685
1L X 2L	7,063	1	7,063	0,04092	0,858408
1L X 3L	361,218	1	361,218	2,09271	0,284929
2L X 3L	15,689	1	15,689	0,09089	0,791502
Erro Puro	483,674	3	161,225	0,93405	0,554257
Falta de ajuste	345,216	2	172,608		
Total	4216,223	14			

(L) = coeficiente linear; (Q) = coeficiente quadrático; * p < 0,10 com um intervalo de confiança de 90%.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

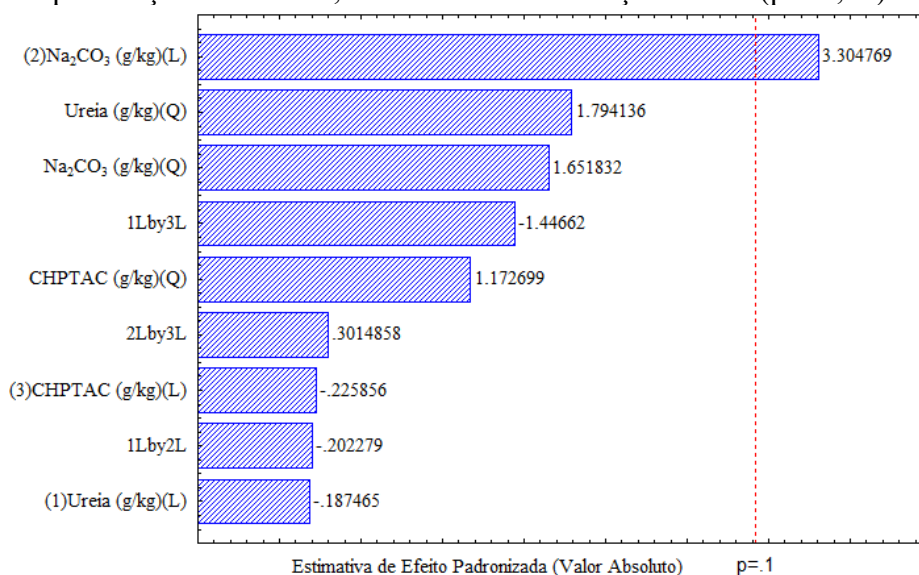
O coeficiente do efeito linear da concentração de álcali foi significativo ao nível de 10% de significância nas estampas com a pasta contendo agente catiônico. De acordo com a ANOVA, os valores de F para a regressão linear da concentração de álcali foi maior. O grande valor de F indica que a maior parte da variação na resposta pode ser explicada pela equação de regressão. Os corantes reativos têm maior reatividade em condições alcalinas,

para ajudar as fibras de algodão a reagir com corantes reativos para formar ligações covalentes (QIAO et al., 2023).

Se a concentração de álcali for deficiente, tanto a dissociação dos grupos hidroxila da celulose de algodão quanto ativação dos corantes reativos não poderia ser conduzida, a reação da ligação covalente corante-fibra seria insuficiente. Em contraste, se a quantidade de álcali for excessiva, a hidrólise reativa do corante seria acelerada no processo de vaporização; mesmo a ligação corante-fibra pode ser rompida para regenerar o sistema reativo insaturado, que é submetido à hidrólise alcalina (ZHANG et al., 2017). Tanto a hidrólise direta do corante ativo quanto a hidrólise do corante fixo provocariam a diminuição nos valores de porcentagem de penetração dos corantes nos tecidos estampados.

O gráfico de Pareto (Figura 20) apresenta os valores absolutos dos efeitos dos fatores principais e da interação entre eles. Foi observado que a concentração de álcali teve um efeito positivo sobre o percentual de penetração do corante na fibra de algodão, indicando que um ambiente alcalino é necessário para a reação entre o corante reativo e a fibra de algodão. Além disso, a dissociação dos grupos hidroxila celulósicos acessíveis nas fibras de algodão desempenha um papel crucial na fixação reativa do corante. Essas informações são fundamentais para entendermos o processo de fixação do corante e garantir a qualidade do produto (ZHANG et al., 2023a).

Figura 32 - Gráfico de Pareto para o efeito padronizado de fatores selecionados percentual de penetração do corante, com nível de confiança de 90% ($p < 0,10$).



L: efeito linear. Q: efeito quadrático. Os valores das barras representam efeitos padronizados.

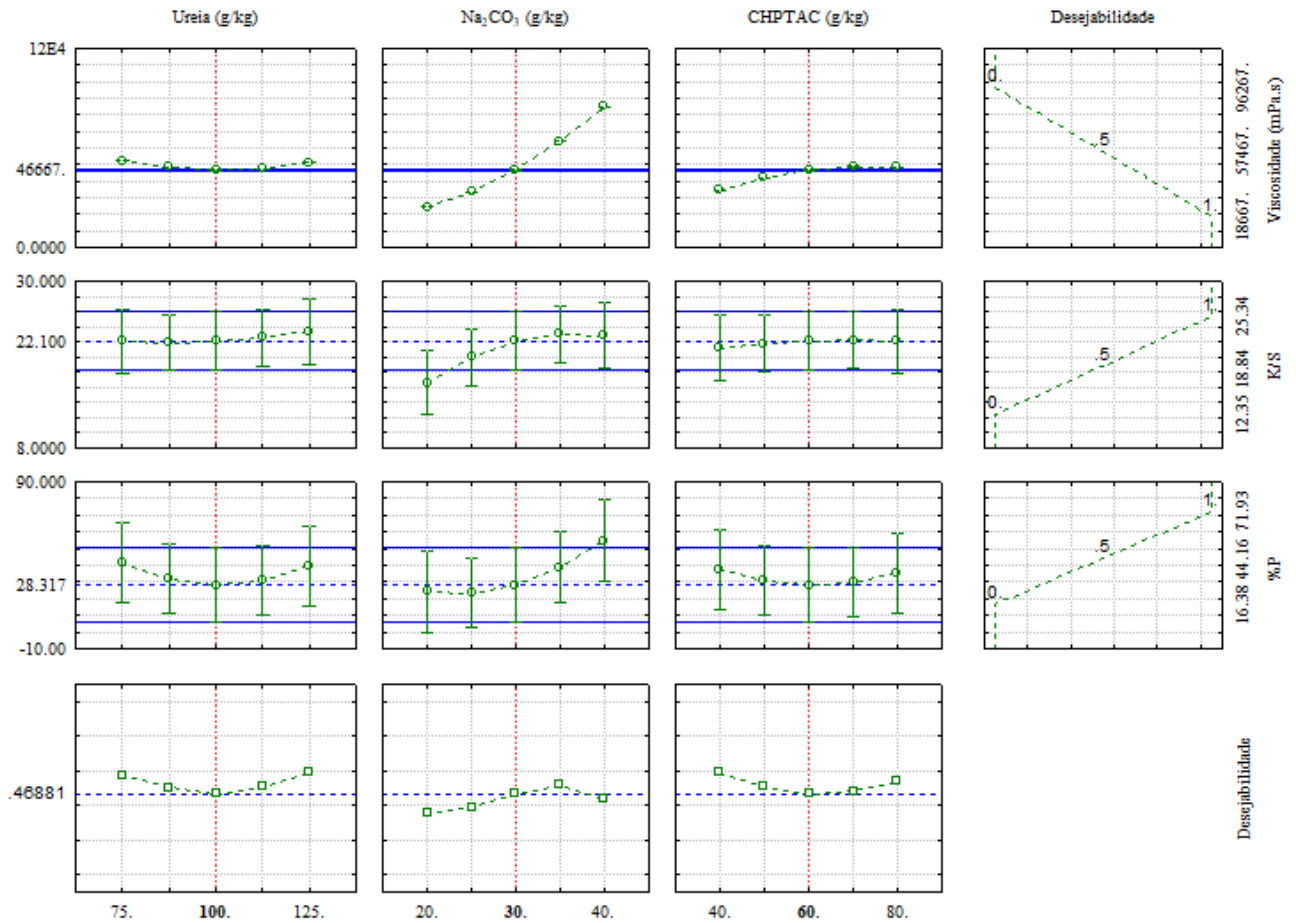
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.3.3 Otimização

Para otimizar simultaneamente as três respostas, ou seja, viscosidade, K/S e %P nas amostras estampadas com pasta contendo na solução de corante agente catiônico foi utilizado o método da função de desejabilidade de Derringer. Esse método envolve duas etapas: encontrar os níveis das variáveis independentes que produzem simultaneamente as respostas previstas mais desejáveis nas variáveis dependentes e maximizar a desejabilidade geral em relação aos fatores controláveis (KALANTZI; KEKOS; MAMMA, 2019).

Entre as respostas, a viscosidade foi definida para ser minimizado, K/S e %P foram definidos para serem maximizados, com igual importância foram dados a todas as respostas. Aplicando a metodologia da função desejada, encontrou-se o nível ótimo dos parâmetros de concentração, que são de 100g/kg de ureia, 30 g/kg de álcali e 60 g/kg de agente catiônico na pasta de estampa (Figura 31) com o valor de desejabilidade (D) correspondente de 0,468.

Figura 33- Otimização de resposta para os parâmetros de viscosidade da pasta, rendimento de cor (K/S) e porcentagem de penetração (%P) das estampas com pasta catiônica.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.3.4 Características da cor e solidez da cor de tecidos de algodão

A luminosidade (L^*) assume um valor entre 0 e 100, onde o valor de 0 indica preto e 100 indica branco, quanto maior o valor, mais clara a tonalidade. Os valores das coordenadas a^* e b^* indicam vermelho ($+a^*$) e amarelo ($+b^*$), e para verde ($-a^*$) e azul ($-b^*$) (ORCID, 2022). Os resultados das medições colorimétricas das estampas com corante catiônico e com pasta sem corante catiônico são apresentados na Tabela 16. As amostras do tecido estampadas com pasta contendo o corante catiônico foram comparadas visualmente e mostraram uma notável diferença de tonalidade em comparação com as amostras com pasta tradicional (não catiônica).

Tabela 16 - As propriedades de coordenada CIELab e ΔE dos tecidos de algodão estampados com corante reativo catiônico e não catiônico.

Tratamentos	Concentração de ureia (g/kg)	Concentração de álcali (g/kg)	Concentração de agente catiônico (g/kg)	L*		a*		b*		ΔE	% Força colorística
				Não Catiônico	Catiônico	Não Catiônico	Catiônico	Não Catiônico	Catiônico		
1	75	20	60	39,43	41,43	61,98	58,90	8,54	3,69	4,49	68,43
2	125	20	60	40,37	40,23	60,60	59,98	6,30	5,36	0,94	99,50
3	75	40	60	39,74	38,53	60,75	60,47	8,52	9,05	1,27	111,99
4	125	40	60	38,39	39,50	60,65	60,84	8,56	7,22	1,33	90,16
5	75	30	40	37,99	40,40	59,84	60,16	7,83	6,06	2,56	79,15
6	125	30	40	37,41	40,29	60,73	61,06	9,91	6,94	3,19	74,32
7	75	30	80	38,06	37,88	60,85	59,65	9,45	9,10	1,42	96,09
8	125	30	80	37,26	36,42	59,37	58,67	8,94	9,35	1,24	103,07
9	100	20	40	36,54	40,89	60,39	61,18	12,71	7,11	5,18	61,88
10	100	40	40	35,82	39,22	58,85	60,43	12,13	7,47	4,60	72,25
11	100	20	80	35,75	45,12	59,64	60,13	14,48	0,29	12,01	35,04
12	100	40	80	37,79	37,73	58,64	59,15	8,78	8,33	0,59	102,19
Ponto Central	100	30	60	38,13	38,57	59,81	59,99	8,11	7,18	1,16	86,65

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A diferença média de cor $\Delta E < 1$ reflete em uma cor relativamente uniforme (EL-SHISHTAWY; EL-ZAWAHRY; AHMED, 2011; WANG et al., 2020). Os tratamentos 2 e 12 apresentaram uma cor uniforme, com valores de $\Delta E < 1$ (0,59 e 0,94), respectivamente. Já a comparação de duas cores pode ser distinguida opticamente pelo observador humano, se o $\Delta E \geq 1$. Quando os valores de $\Delta E > 3$ se torna percebido como um desvio de cor significativo (CORREIA et al., 2021b; VIK, 2017). O desvio de cor das estampas em tecido com pasta catiônica aumentou substancialmente quando comparado com estampas usando pasta não catiônica.

A adição de uma dose elevada de reagente cationizante pode resultar em uma notável cationização do algodão, além de maximizar a exaustão do corante e a porcentagem de força colorística do corante no algodão catiônico. Conforme demonstrado na Tabela 16, à medida que a concentração de CHPTAC é aumentada a cationização efetivamente fornece sítios catiônicos aumentados no algodão, resultando em um aumento do percentual de força. Esses resultados foram obtidos por WANG et al. (2009) e destacam a eficácia da incorporação de reagentes catiônicos para melhorar as propriedades do algodão.

Os valores de L^* da grande maioria das estampas com corante catiônico são maiores do que as estampas sem agente catiônico, indicando a cor mais clara. No entanto os tratamentos 7 e 8 com maior concentração de agente catiônico apresentaram cor mais escura, ou seja, valores menores de luminosidade. O grupo catiônico aplicado no corante aumentou a carga para positivo e dessa forma levou à formação de ligações iônicas com o grupo aniônico da celulose carregado negativamente (HASHEM et al., 2010). As coordenadas a^* e b^* das estampas são valores positivos absolutos próximos, significando que a estampa com ou sem agente catiônico se tornou mais avermelhada e amarelada.

A Tabela 17 apresenta a solidez da cor das estampas com pasta com corante catiônico e com corante reativo red 245. O grau 5 da escala de cinza representa a melhor solidez da cor e a grau 1 representando a pior solidez da cor. Os níveis intermediários são avaliados como bom: grau 3/4, 4 e 4/5 (KUMPIKAITĚ et al., 2022). A solidez da cor à lavagem a 60°C e a solidez à fricção a seco das estampas com corante catiônico são maiores ou iguais as estampas sem agente catiônico. Enquanto a solidez a fricção a úmido apresentou resultados regulares, isso pode ser o resultado da maior concentração de corante e baixa penetração, ou seja maior coloração da superfície do algodão com corante catiônico (FAISAL et al., 2021; KANIK; HAUSER, 2004). A excelente solidez da cor das estampas com corante catiônico pode ser devido à difusão adequada e distribuição uniforme das moléculas de corante na fibra de algodão.

Tabela 17 - As propriedades de solidez dos tecidos de algodão estampados com corante reativo catiônico e não catiônico.

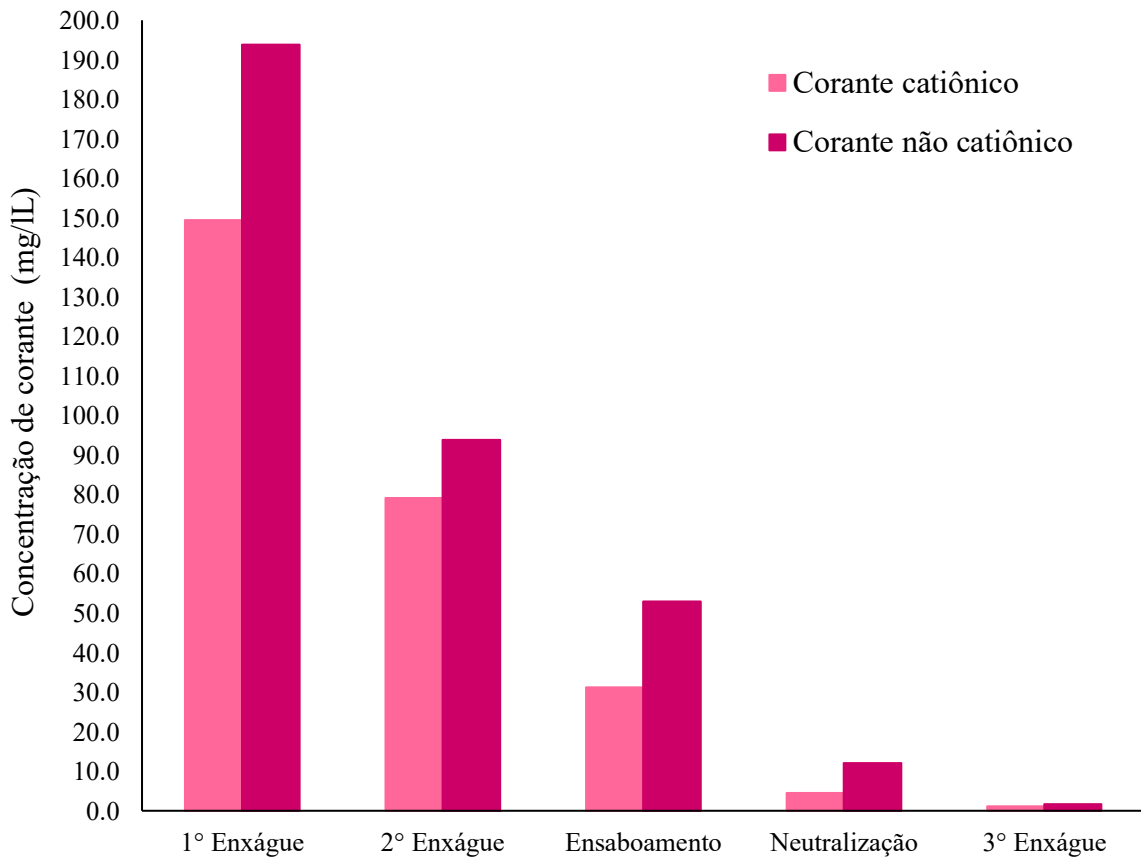
Tratamentos	Concentração de ureia (g/kg)	Concentração de álcali (g/kg)	Concentração de agente catiônico (g/kg)	Solidez à lavação		Solidez à fricção			
						Úmido		Seco	
				Não catiônica	Catiônica	Não catiônica	Catiônica	Não catiônica	Catiônica
1	75	20	60	4/5	4/5	4	3	5	5
2	125	20	60	4/5	4/5	3	3	5	5
3	75	40	60	4/5	4/5	3	3	5	5
4	125	40	60	4/5	4/5	3	3	5	5
5	75	30	40	4/5	4/5	3	3	3/4	3/4
6	125	30	40	4/5	4/5	3	3	5	5
7	75	30	80	4/5	4	3	3	5	5
8	125	30	80	4/5	4	3	3	5	5
9	100	20	40	4/5	4/5	3	3	3/4	5
10	100	40	40	4/5	4/5	3	3	5	5
11	100	20	80	4/5	4/5	3	3	4	5
12	100	40	80	4/5	4/5	3	3	5	5
Ponto Central	100	30	60	4/5	4/5	3	3	5	5

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.3.5 Concentração de corante nas lavações

A Figura 32 apresenta as concentrações de corante presentes nas águas residuais dos banhos de lavações (Figura 26), realizados após o processo de estamparia, utilizando as condições experimentais ótimas da receita da pasta, 100 g/kg de ureia, 30 g/kg de álcali e 60 g/kg de agente catiônico. No primeiro enxágue teve uma redução de 23 % da concentração de corante da lavagem da estampa com agente catiônico comparado com a estampa sem agente catiônico. Nesse caso de aplicação localizada não houve migração do corante hidrolisado para as partes brancas do tecido, influenciado na porcentagem de redução de corante nas águas residuais. No entanto, na neutralização a redução de corante no banho da estampa com agente catiônico foi de 62 % de redução, no último enxágue o banho de ambos os processos pode ser minimizado.

Figura 34 - Concentração de corante nos banhos de lavagem do tecido de algodão estampado com corante catiônico e não catiônico.



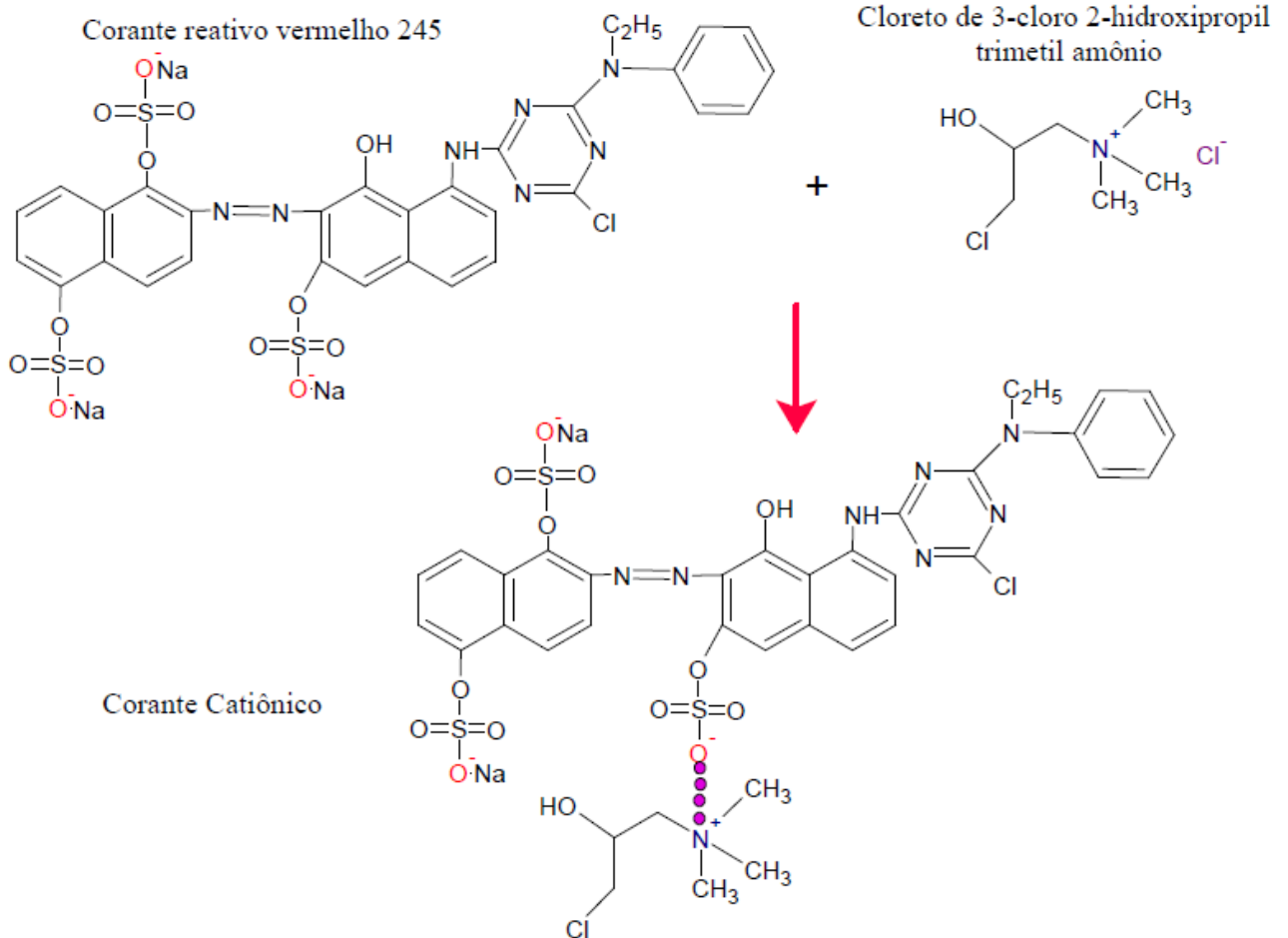
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.3.6 Mecanismo de cationização

A reação do agente catiônico CHPTAC com o corante reativo é proposta na Figura 33. O agente catiônico CHPTAC contém grupos de amônio quaternário na superfície, ionizam um grande número de cargas positivas em solução aquosa, adsorvendo rapidamente corantes reativos aniônicos por forças eletrostáticas (ZHANG et al., 2023b).

Sabe-se que as fibras de algodão possuem quantidades excepcionalmente altas de grupos hidroxila pelos quais as cargas negativas podem ser ionizadas. Quando os corantes reativos catiônicos são usadas como corante na estampa serigráfica, pode se unir rapidamente com fibras de algodão por força eletrostática para obter padrões de desempenho no processo de estampa localizada.

Figura 35 - Mecanismo de reação da formação do corante catiônico.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.4 CONCLUSÕES

A otimização da concentração de ureia, álcali e agente catiônico na pasta de estamperia localizada mostrou-se uma ótima alternativa para auxiliar e manter valores bons de rendimento e porcentagem de penetração da cor nas estampas. As condições experimentais ótimas foram obtidas minimizando a viscosidade para o processo, e maximizando o rendimento e penetração da cor na fibra celulósica. Em relação as estampas os valores máximos de K/S e % de penetração para estampas com agente catiônico foram de 24,59 e 42,40%, respectivamente. As estampas com alta viscosidade não obtiveram uma qualidade favorável, por apresentarem a falha do desenho.

Em relação ao processo de estamperia, as pastas de estamperia apresentaram uma viscosidade ideal para os processos de serigrafia, em torno de 20.000 mPa.s. É importante ressaltar que a viscosidade é um fator crucial para a obtenção de estampas uniformes e sem borrões. Portanto, o resultado obtido comprovou a qualidade e eficiência dos produtos utilizados no processo de estamperia.

Os valores de luminosidade são maiores nas estampas com agente catiônico, indicando a cor mais clara. Os tratamentos com maior concentração de agente catiônico na pasta apresentaram cor mais escura, resultando dessa forma em uma maior intensidade da cor. As notas de solidez da cor à lavagem, à fricção a seco e a úmido das estampas com pasta sem agente catiônico foram próximas das estampas com agente catiônico.

Os últimos banhos das lavações após o processo de estamperia foram quase sem corante residual para a estampa com a pasta catiônica, enquanto os banhos da lavagem das estampas alvejadas apresentaram uma maior intensidade de cor. Esses resultados fornecem informações importantes ao processo de estamperia com corante reativos, em relação a concentração de ureia, álcali e agente catiônico na pasta de estamperia.

Através do aumento do potencial zeta das pastas de estamperia observou-se que a adição de CHPTAC no corante reativo contribuiu para reduzir a repulsão eletrostática entre o tecido de algodão e o corante reativo, melhorando a afinidade do corante. A otimização da aplicação de agente catiônico no processo de estamperia localizada é necessária para melhorar o processo de estamperia na aplicação dos auxiliares da pasta, concentração de ureia e álcali, e do agente espessante, priorizando a qualidade de definição, cobertura e intensidade da estampa.

5 CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

A cationização em tecidos de algodão é um método alternativo para aumentar afinidade corante fibra no processo de estamparia. As propriedades da cor das estampas com tecidos cationizados e convencional foram semelhantes, mas a quantidade de efluente gerado reduziu substancialmente para os tecidos cationizados. A redução para duas lavagens após o processo de estamparia foi suficiente para a amostra de algodão cationizado com CHPTAC. No entanto, houve a migração do corante não hidrolisado para as partes brancas do tecido, causando o manchando das mesmas, pelo motivo de todo o tecido estar carregado positivamente.

Na aplicação no agente catiônico cloreto de 2,3-epoxipropil trimetil amônio diretamente na solução do corante reativo red 245, demonstrou-se uma melhoria nas propriedades de solidez da cor a lavagem doméstica e a fricção a seco e à úmido, percentual de penetração de corante no tecido e rendimento de cor (K/S) da estampa. O potencial zeta da pasta de corante reativo com agente catiônico aumentou de modo que contribuiu para a afinidade do corante na fibra de algodão. O trabalho demonstrou que o desenvolvimento da pasta de estamparia com agente catiônico para aplicação em fibras de algodão tem um potencial considerável em termos de nitidez da estampa, migração de corante para áreas brancas dos tecidos, fato de que não ocorreu quando se aplica apenas no local da estampa, com todo o tecido cationizado.

O emprego do agente catiônico diretamente na pasta se mostrou como a melhor opção entre os dois processos de cationização avaliados. Além de simplificar a condução simultânea dos procedimentos, essa abordagem também se revelou mais econômica em termos de água, produtos químicos e tempo. De fato, trata-se de uma solução altamente eficiente e sustentável para aprimorar o desempenho dos materiais.

A aplicação de um agente catiônico no processo de estamparia apresenta inúmeros ganhos, desde a afinidade do corante com a fibra, redução da quantidade corante empregada no processo, redução das quantidades de lavagens posteriores ao processo de estamparia. Além disso, quando comparado a aplicação do agente catiônico com o processo de tingimento (esgotamento), no processo de estamparia a quantidade de cationizante pode ser reduzida, podendo ser aplicado apenas no local onde será estampado.

A quantidade de publicações cresceu consideravelmente nos últimos cinco anos, devido à necessidade de alternativas econômicas e sustentáveis para os processos de estamparia têxtil. Os pesquisadores se concentraram principalmente nas variáveis do processo

de estamperia serigráfica e digital. O uso de processos otimizados e produto químicos avançados pode ajudar as indústrias do ramo têxtil a reduzir seu impacto ambiental. Dessa forma, torna-se importante a otimização dos processos de cationização na preparação das fibras têxteis, visando obter melhores resultados possíveis, com o mínimo de consumo de recursos, eletricidade, insumos e água, sem deteriorar os índices de solidez das cores nas estampas.

Algumas sugestões para pesquisas futuras são propostas para melhorar o conhecimento do processo de cationização aplicado no processo de estamperia localizada. As sugestões são baseadas no estado da arte e na pesquisa realizada nesta tese e estão listadas abaixo:

- i. Desenvolvimento de corantes reativos catiônicos com outros agente catiônicos conhecidos no mercado.
- ii. Utilização da gama de cores no processo de estamperia serigráfica.
- iii. Aplicação de outros agentes espessantes, entre eles, espessantes sintéticos, amplamente utilizados nos processos de serigrafia.
- iv. Estudo da otimização da concentração do espessante alginato de sódio.
- v. Melhoria no processo de estamperia uniforme com diferentes concentrações e tipos de agentes niveladores.
- vi. Aplicação do agente catiônico na área localizada da estampa por estamperia.

REFERÊNCIAS

- ABDELRAHMAN, M. S. et al. Review in Textile Printing Technology. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 3465–3479, 1 Sep. 2020.
- ABIT. Perfil do Setor. Disponível em: . Acesso em: 24 jan. 2023.
- ACHARYA, S. et al. Chemical cationization of cotton fabric for improved dye uptake. **Cellulose**, v. 21, n. 6, p. 4693–4706, 6 Nov. 2014.
- AHMED, N. S. E. et al. Urea/alkali-free printing of cotton with reactive dyes. **Coloration Technology**, v. 122, n. 6, p. 324–328, 1 Dec. 2006.
- AHN, J. H.; LEE, C. Y.; JEONG, S. M. Electrohydrodynamic ink-jet printing characteristics of inks for temperature measurements. **Materials Science and Engineering: B**, v. 283, p. 115822, 1 Sep. 2022.
- ARIVITHAMANI, N. et al. Keratin hydrolysate as an exhausting agent in textile reactive dyeing process. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 6, p. 1207–1215, 4 Feb. 2014.
- ARIVITHAMANI, N.; DEV, V. R. G. Sustainable bulk scale cationization of cotton hosiery fabrics for salt-free reactive dyeing process. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 1188–1199, 15 Apr. 2017.
- ARSLAN, S. et al. A Review of State-of-the-Art Technologies in Dye-Containing Wastewater Treatment – The Textile Industry Case. **Textile Wastewater Treatment**, 14 Jul. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 105-C06: Têxteis - Ensaio de solidez da cor: Parte C06: Solidez da cor à lavagem doméstica e comercial. Rio de Janeiro, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 105-X12: Têxteis - Ensaio de solidez da cor: Parte X12: Solidez da cor à fricção. Rio de Janeiro, 2016.
- AYSHA, T. S. et al. Eco-friendly salt/alkali-free exhaustion dyeing of cotton fabric with reactive dyes. **Scientific Reports 2022 12:1**, v. 12, n. 1, p. 1–12, 26 Dec. 2022.
- BABU, K. M. Printing and finishing of silk fabrics. **Silk**, p. 175–206, 1 Jan. 2019.
- BAKR, M. M. et al. Novel green printing of cotton, wool and polyester fabrics with natural safflower dye nanoparticles. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 64, n. 11, p. 6221–6230, 1 Nov. 2021.
- BAŞ, D.; BOYACI, I. H. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 836–845, 1 Feb. 2007.
- BEDEZ UTE, T.; CELIK, P.; UZUMCU, M. B. Utilization of Cotton Spinning Mill Wastes

in Yarn Production. **Textile Industry and Environment**, 17 Apr. 2019.

BEN, F. et al. CLEAN PRINTING PROCESS OF ALGODÃO COM NATURAL TINTURAS: EFEITO DE PASTE FORMULAÇÃO COMPONENTES NA IMPRESSÃO DESEMPENHOS. **Química Indústria & Química Engenharia Trimestral**, v. 27, n. 1, p. 1–13, 25 Apr. 2021.

BROADBENT, A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. Society of Dyers and Colourists. 2001.

BULLON, J. et al. Manufacturing processes in the textile industry. Expert Systems for fabrics production. **ADCAIJ: Advances in Distributed Computing and Artificial Intelligence Journal**, v. 6, n. 1, p. 41–50, 2017.

CARLSON, A. et al. Transfer Printing Techniques for Materials Assembly and Micro/Nanodevice Fabrication. **Advanced Materials**, v. 24, n. 39, p. 5284–5318, 9 Oct. 2012.

CAZAC, V. et al. The study of the screen printing quality depending on the surface to be printed. **MATEC Web of Conferences**, v. 178, p. 1–6, 24 Jul. 2018.

CHAKRABORTY, J. N. An overview of dye fastness testing. **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes**, v. 1, p. 207–224, 1 Jan. 2011.

CHATTOPADHYAY, D. P. Cationization of cotton for low-salt or salt-free dyeing. **IJFTR Vol.26(1-2) [March-June 2001]**, v. 26, p. 5, 2001.

CHAVAN, S. V. et al. Printing on cationized cotton using reactive dyes. **Asian Dyer**, v. 17, n. 6, p. 55–60, 2020.

CHEN, F.; LONG, J. J. Influences of process parameters on the apparent diffusion of an acid dye in sodium alginate paste for textile printing. **Journal of Cleaner Production**, v. 205, p. 1139–1147, 20 Dec. 2018.

CHEN, W.; ZHAO, S.; WANG, X. Improving the Color Yield of Ink-Jet Printing on Cationized Cotton. **AATCC Review**, v. 8, n. 12, p. 41–45, 2004.

CHOI, S. et al. The synthesis and characterisation of the perylene acid dye inks for digital textile printing. **Dyes and Pigments**, v. 163, p. 381–392, 1 Apr. 2019.

CHUNG, C.; LEE, M.; CHOE, E. K. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 4, p. 417–420, 7 Dec. 2004.

CIE, C. Theoretical foundations for ink jet technology. **Ink Jet Textile Printing**, p. 1–13, 2015.

CORREIA, J. et al. Cationization of cotton fiber: an integrated view of cationic agents, processes variables, properties, market and future prospects. **Cellulose**, v. 27, n. 15, p. 8527–8550, 1 Oct. 2020.

- CORREIA, J. et al. Surface functionalization of greige cotton knitted fabric through plasma and cationization for dyeing with reactive and acid dyes. **Cellulose**, v. 28, n. 15, p. 9971–9990, 1 Oct. 2021a.
- CORREIA, J. et al. Preparation of cationic cotton through reaction with different polyelectrolytes. **Cellulose**, v. 28, n. 18, p. 11679–11700, 1 Dec. 2021b.
- EL-KASHOUTI, M.; ELHADAD, SHIMAA; ABDEL-ZAHER, K. Printing technology on textile fibers: Review. **Journal of Textiles, Coloration and Polymer Science**, v. 0, n. 0, p. 0–0, 26 Aug. 2019.
- EL-MOLLA, M. M. Synthesis of polyurethane acrylate oligomers as aqueous UV-curable binder for inks of ink jet in textile printing and pigment dyeing. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 2, p. 371–379, 1 Jan. 2007.
- EL-SHISHTAWY, R. M.; EL-ZAWAHRY, M. M.; AHMED, N. S. E. One-bath union dyeing of a modified wool/acrylic blend with acid and reactive dyes. **Coloration Technology**, v. 127, n. 1, p. 28–38, 1 Feb. 2011.
- EL-SHISHTAWY, R. M.; NASSAR, S. H. Cationic pretreatment of cotton fabric for anionic dye and pigment printing with better fastness properties. **Coloration Technology**, v. 118, n. 3, p. 115–120, 1 May 2002.
- ELSHEMY, N. S.; HAGGAGE, K.; EL-SAYED, H. A Critique on Synthesis and Application of Binders in Textiles Pigment Printing. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 65, n. 9, p. 539–549, 1 Sep. 2022.
- FAISAL, S. et al. Statistical Optimization and Bulk Scale Validation of the Effects of Cationic Pre-treatment of Cotton Fabric for Digital Printing with Reactive Dyes. **Journal of Natural Fibers**, v. 00, n. 00, p. 1–11, 2021.
- FANG, D. D. Cotton Fiber: Physics, Chemistry and Biology. **Cotton Fiber: Physics, Chemistry and Biology**, p. 1–222, 1 Jan. 2018.
- FIJAN, R. et al. Rheological properties of printing pastes and their influence on quality-determining parameters in screen printing of cotton with reactive dyes using recycled polysaccharide thickeners. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 1, p. 25–35, 4 Aug. 2009.
- GAO, C. et al. Controlling the micro-structure of disperse water-based inks for ink-jet printing. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 111783, 1 Jan. 2020.
- GLOGAR, M. et al. Optimisation of process parameters of Alpaca wool printing with Juglans regia natural dye. **Coloration Technology**, v. 136, n. 2, p. 188–201, 1 Apr. 2020.
- GONG, X. et al. Recent progress on screen-printed flexible sensors for human health monitoring. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 345, p. 113821, 1 Oct. 2022.
- GORJANC, M.; GERL, A.; KERT, M. Screen Printing of pH-Responsive Dye to Textile. 2022.

GUAN, Y. et al. Transfer printing with disperse dyes on cotton fabric modified with an aqueous tolylene diisocyanate derivative. **Fibers and Polymers**, v. 10, n. 4, p. 488–495, 27 Aug. 2009.

GUO, X. et al. Structures, properties and application of alginic acid: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 618–628, 1 Nov. 2020.

HAKHEIM, O. A. et al. Printing and impact properties of cationised hollow cellulosic fiber based polyester/cotton composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 171, p. 59–67, 1 Sep. 2017.

HASHEM, M. et al. Pre-cationization of cotton fabrics: An effective alternative tool for activation of hydrogen peroxide bleaching process. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 3, p. 533–540, 11 Feb. 2010.

HASHEM, M.; HAUSER, P.; SMITH, B. Reaction Efficiency for Cellulose Cationization Using 3-Chloro-2-Hydroxypropyl Trimethyl Ammonium Chloride. <http://dx.doi.org/10.1177/004051750307301113>, v. 73, n. 11, p. 1017–1023, 2 Jul. 2016.

HASHEM, M. M. Development of a one-stage process for pretreatment and cationisation of cotton fabric. **Coloration Technology**, v. 122, n. 3, p. 135–144, 1 Jun. 2006.

HEBEISH, A. A. et al. Technological evaluation of reactive cyclodextrin in cotton printing with reactive and natural dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 1, p. 338–347, 5 Oct. 2006.

HOLME, I. Coloration of Technical Textiles. In: **Handbook of Technical Textiles: Second Edition**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. v. 1p. 231–284.

HORROCKS, A. R.; ANAND, S. C. **Handbook of Technical Textiles: Second Edition**. [s.l.] Elsevier Inc., 2015. v. 1

HOSSAIN, M. Y. et al. Effluent-free deep dyeing of cotton fabric with cacao husk extracts using the Taguchi optimization method. **Cellulose**, v. 28, n. 1, p. 517–532, 1 Jan. 2021.

HUSSAIN, T.; WAHAB, A. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 806–819, 10 Oct. 2018.

IBANEZ LABIANO, I. et al. Screen Printing Carbon Nanotubes Textiles Antennas for Smart Wearables. **Sensors (Basel, Switzerland)**, v. 21, n. 14, p. 4934, 20 Jul. 2021.

IBRAHIM, N. A. et al. New thickening agents for reactive printing of cellulosic fabrics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 6, p. 4430–4439, 2006.

INCORPORATED, C. Printing of Pigments and Special Effects. **Technical Bulletin**, n. 919, 2007.

JING, J.; KANG, X.; LI, P. Detection of the fabric printing quality based on the machine vision. **2010 International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation, ICICTA 2010**, v. 2, p. 75–78, 2010.

JURIC, I. et al. The influence of heat treatment on print mottle of screen printed textile knitted fabrics. **Applied Thermal Engineering**, v. 90, p. 215–220, 25 Jul. 2015.

KAIMOUZ, A. W.; WARDMAN, R. H.; CHRISTIE, R. M. The inkjet printing process for Lyocell and cotton fibres. Part 1: The significance of pre-treatment chemicals and their relationship with colour strength, absorbed dye fixation and ink penetration. **Dyes and Pigments**, v. 84, n. 1, p. 79–87, 1 Jan. 2010.

KALANTZI, S.; KEKOS, D.; MAMMA, D. Bioscouring of cotton fabrics by multienzyme combinations: application of Box–Behnken design and desirability function. **Cellulose**, v. 26, n. 4, p. 2771–2790, 15 Mar. 2019.

KAMEL, M. M. M. Development of Dyeing Reactive Dyes on Blended Banana Fabrics Treated with Plasma Technology Abstract : Keywords : 1- Introduction : v. 13, n. 1, p. 207–220, 2023.

KAN, C. W.; YUEN, C. W. M. Digital Ink-jet Printing on Textiles. **Research Journal of Textile and Apparel**, v. 16, n. 2, p. 1–24, 1 May 2012.

KANIK, M.; HAUSER, P. J. Printing of cationised cotton with reactive dyes. **Coloration Technology**, v. 118, n. 6, p. 300–306, 2002.

KANIK, M.; HAUSER, P. J. Ink-jet printing of cationised cotton using reactive inks. **Coloration Technology**, v. 119, n. 4, p. 230–234, 1 Jul. 2003.

KANIK, M.; HAUSER, P. J. Printing Cationized Cotton with Direct Dyes. **Textile Research Journal**, v. 74, n. 1, p. 43–50, 2004.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 04, n. 01, p. 22–26, 2012.

KASIKOVIC, N.; VALDIC, G.; NOVAKOVIĆ, D. Textile printing – past, present, future. **Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske**, n. 2232–755x, p. 35–46, 2016.

KITKULNUMCHAI, Y.; AJAVAKOM, A.; SUKWATTANASINITT, M. Treatment of oxidized cellulose fabric with chitosan and its surface activity towards anionic reactive dyes. **Cellulose**, v. 15, n. 4, p. 599–608, 4 Aug. 2008.

KUMAR, A.; SHARMA, M.; VAISH, R. Screen printed calcium fluoride nanoparticles embedded antibacterial cotton fabric. **Materials Chemistry and Physics**, v. 288, p. 126449, 1 Sep. 2022.

KUMBASAR, E. P. A.; BIDE, M. Reactive dye printing with mixed thickeners on viscose. **Dyes and Pigments**, v. 47, n. 1–2, p. 189–199, 2000.

KUMPIKAITE, E. et al. Analysis of Color Fastness and Shrinkage of Dyed and Printed Linen/Silk Fabrics. **Coatings**, v. 12, n. 3, 2022.

KUSCER, D. Screen Printing. In: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2020.

KWON, S. et al. Scalable fabrication of inkless, transfer-printed graphene-based textile microsupercapacitors with high rate capabilities. **Journal of Power Sources**, v. 481, p. 228939, 1 Jan. 2021.

LEELAJARIYAKUL, S.; NOGUCHI, H.; KIATKAMJORNWONG, S. Surface-modified and micro-encapsulated pigmented inks for ink jet printing on textile fabrics. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, n. 2, p. 145–161, 1 Apr. 2008.

LI, Y. et al. High-performance inkjet printing ink: Properties and application effects of vinyl sulfone reactive dye-based inks. **Journal of Molecular Liquids**, v. 369, p. 120864, 1 Jan. 2023.

LIN, H. W. et al. The rheological behaviors of screen-printing pastes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 197, n. 1–3, p. 284–291, 1 Feb. 2008.

LIU, J. et al. Processing of Printed Dye Sensitized Solar Cells on Woven Textiles. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 9, n. 4, p. 1020–1024, 1 Jul. 2019.

LIU, Y. **Investigation of Low Percentage Fixation Mechanism for Reactive Dye Digital Printing**. [s.l: s.n.].

MADHAV, S. et al. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environmental Quality Management**, v. 27, n. 3, p. 31–41, 2018.

MARRA, F. et al. Production and characterization of Graphene Nanoplatelet-based ink for smart textile strain sensors via screen printing technique. **Materials & Design**, v. 198, p. 109306, 15 Jan. 2021.

MILES, L. W. C. Textile Printing. **Society of Dyers and Colourists**, p. 330, 2003.

MIN, J.; DING, M. R.; HE, J. X. Using an N-vinylpyrrolidone co-polymer in reactive dye printing as an alternative to urea. **Textile Research Journal**, v. 91, n. 15–16, p. 1786–1794, 1 Aug. 2021.

MORAL, A.; AGUADO, R.; TIJERO, A. Alkalization and Cationization of Cellulose: Effects on intrinsic viscosity. **Fibers and Polymers**, v. 17, n. 6, p. 857–861, 2016.

MUMBY, R. Printing for packaging. **Packaging Technology**, p. 441–489, 1 Jan. 2012.

NALLATHAMBI, A.; VENKATESHWARAPURAM RENGASWAMI, G. D. Salt-free reactive dyeing of cotton hosiery fabrics by exhaust application of cationic agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 1–11, 5 Nov. 2016.

NIMKAR, U. **Sustainable chemistry: A solution to the textile industry in a developing world** *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* Elsevier B.V., , 1 Feb. 2018.

NOVAKOVIĆ, D. et al. Screen Printing. **Printing on Polymers: Fundamentals and Applications**, p. 247–261, 2015a.

NOVAKOVIĆ, D. et al. Screen Printing. In: **Printing on Polymers: Fundamentals and Applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2015b. p. 247–261.

OBELE, C. M. et al. Carboxymethyl cellulose and cellulose nanocrystals from cassava stem as thickeners in reactive printing of cotton. **Cellulose**, v. 28, n. 4, p. 2615–2633, 1 Mar. 2021.

ORCID, M. K. Investigation of Color , and Fastness Properties of Wool Yarn Dyed with Ternary Plant Combination : A New Dyeing Method for the Production of Eco-Friendly Textiles Çevre Dostu Tekstil Üretimi için Yeni bir Boyama Yöntemi olarak Üçlü Boya. v. 37, n. December, p. 1077–1086, 2022.

PARKWAY, W. Textile Printing. n. 1004, p. 13, 2003.

PATEL, M. J.; TANDEL, R. C. Synthesis of reactive dyes by the introduction of Phenyl Urea derivatives into the triazine ring and their application on different fibers. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 6459–6464, 1 Jan. 2021.

PATEL, M. J.; TANDEL, R. C. Application of Reactive dyes by Dyeing and Printing Method on Cotton Fabric and Study of Antibacterial Activity. **Egypt. J. Chem**, v. 65, p. 101–110, 2022.

QIAO, X. et al. High viscosity hydroxypropyl methyl cellulose to improve inkjet printing for cotton/polyamide fabrics. **Industrial Crops and Products**, v. 191, p. 115907, 1 Jan. 2023.

RAGAB, M.; OTHMAN, H.; HASSABO, A. An Overview of Printing Textile Techniques. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 0, n. 0, p. 0–0, 27 Apr. 2022.

REKABY, M.; THALOUTH, J. I. A. EL; EL-SALAM, S. H. A. Improving reactive ink jet printing via cationization of cellulosic linen fabric. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 2, p. 1371–1376, 2013.

RISTIĆ, N.; RISTIĆ, I. Cationic Modification of Cotton Fabrics and Reactive Dyeing Characteristics. <https://doi.org/10.1177/155892501200700408>, v. 7, n. 4, p. 113–121, 1 Dec. 2012.

ROVIRA, J.; DOMINGO, J. L. Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review. **Environmental Research**, v. 168, p. 62–69, 1 Jan. 2019.

ROY CHOUDHURY, A. K. Coloration of cationized cellulosic fibers— a review. **AATCC Journal of Research**, v. 1, n. 3, p. 11–19, 2014.

RUZICIC, B. et al. The influence of thermal load on the print quality of screen printed knitted fabrics. **Savremene tehnologije**, v. 4, n. 1, p. 78–83, 2015.

SAAD, F. et al. Enhancing the rheological properties of aloe vera polysaccharide gel for use as an eco-friendly thickening agent in textile printing paste. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100132, 25 Dec. 2021.

SANTOS, S. C. R.; BOAVENTURA, R. A. R. Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 137–145, 1 Dec. 2008.

SCHINDLER, W. D.; HAUSER, P. J. Finishes to improve colour fastness. **Chemical Finishing of Textiles**, p. 144–156, 1 Jan. 2004.

SHABBIR, M.; SHEIKH, J. N. Introduction to Textiles and Finishing Materials. **Textiles and Finishing Materials**, p. 1–11, 2020.

SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID, M.; MOHAMMAD, F. **Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications - A review** *Journal of Cleaner Production* Elsevier, , 15 Oct. 2013.

SHANG, S. M. Process control in printing of textiles. **Process Control in Textile Manufacturing**, p. 339–362, 1 Jan. 2013.

SHATERI KHALIL-ABAD, M.; YAZDANSHENAS, M. E.; NATEGHI, M. R. Effect of cationization on adsorption of silver nanoparticles on cotton surfaces and its antibacterial activity. **Cellulose**, v. 16, n. 6, p. 1147–1157, 1 Dec. 2009.

SHEN, Q. et al. A foam single-face pretreatment to modify silk fabric using EBODAC to improve inkjet printing performance. <https://doi.org/10.1080/00405000.2013.852735>, v. 105, n. 8, p. 799–805, 2014.

SOLEIMANI-GORGANI, A. Inkjet Printing. In: **Printing on Polymers: Fundamentals and Applications**. [s.l.] Elsevier Inc., p. 231–246, 2015.

SONG, L. et al. Transfer printing of graphene using gold film. **ACS Nano**, v. 3, n. 6, p. 1353–1356, 23 Jun. 2009.

SONG, W. et al. Graphene oxide/waterborne polyurethane composites for fine pattern fabrication and ultrastrong ultraviolet protection cotton fabric via screen printing. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 403–411, 1 Jan. 2019.

SONG, Y. et al. Green and Efficient Inkjet Printing of Cotton Fabrics Using Reactive Dye@Copolymer Nanospheres. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 40, p. 45281–45295, 7 Oct. 2020.

ŠOSTAR TURK, S.; SCHNEIDER, R. Printing properties of a high substituted guar gum and its mixture with alginate. **Dyes and Pigments**, v. 47, n. 3, p. 269–275, 1 Dec. 2000.

SUN, M. et al. Smart cotton fabric screen-printed with viologen polymer: photochromic, thermochromic and ammonia sensing. **Cellulose**, v. 27, n. 5, p. 2939–2952, 1 Mar. 2020.

TANIA, I. S.; ALI, M.; AZAM, M. S. Mussel-Inspired Deposition of Ag Nanoparticles on Dopamine-Modified Cotton Fabric and Analysis of its Functional, Mechanical and Dyeing Properties. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 31, n. 10, p. 4065–4076, 1 Oct. 2021.

TAWIAH, B.; HOWARD, E. K.; ASINYO, B. K. The Chemistry of Inkjet Inks for Digital Textile Printing-Review. **International Journal of Management, Information Technology and Engineering**, v. 4, n. 5, p. 61–78, 2016.

TYLER, D. J. **Textile digital printing technologies** *Textile Progress* Taylor & Francis Group, , 2005. Disponível em:

<<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1533/tepr.2005.0004>>. Acesso em: 17 aug. 2020

UJIIE, H. **Fabric Finishing: Printing Textiles**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2015a.

UJIIE, H. Fabric Finishing: Printing Textiles. In: **Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology**. [s.l.] Elsevier Inc., 2015b. p. 507–529.

VENKATRAMAN, P. D.; LIAUW, C. M. Use of a carbon dioxide laser for environmentally beneficial generation of distressed/faded effects on indigo dyed denim fabric: Evaluation of colour change, fibre morphology, degradation and textile properties. **Optics & Laser Technology**, v. 111, p. 701–713, 1 Apr. 2019.

VIK, M. Colorimetry in Textile Industry. p. 188, 2017.

WANG, C. et al. Properties of a new nitrogen-free additive as an alternative to urea and its application in reactive printing. **Coloration Technology**, v. 138, n. 2, p. 137–145, 1 Apr. 2022a.

WANG, C. X.; ZHANG, Y. H. Effect of cationic pretreatment on modified pigment printing of cotton. **Materials Research Innovations**, v. 11, n. 1, p. 10–11, Mar. 2007.

WANG, H. et al. Printing performances of a new nitrogen-free urea substitute in silk printing of reactive dyes. **Textile Research Journal**, v. 92, n. 13–14, p. 2402–2409, 1 Jul. 2022b.

WANG, L. et al. Preparation of cationic cotton with two-bath pad-bake process and its application in salt-free dyeing. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 602–608, 15 Oct. 2009.

WANG, L. et al. Rheological properties of modified xanthan and their influence on printing performances on cotton with reactive dyes in screen printing. **Cellulose**, v. 20, n. 4, p. 2125–2135, 22 Aug. 2013.

WANG, L. et al. Preparation and investigation of a stable hybrid inkjet printing ink of reactive dye and CHPTAC. **Dyes and Pigments**, v. 181, p. 108584, 1 Oct. 2020.

WANG, L.; HU, C.; YAN, K. A one-step inkjet printing technology with reactive dye ink and cationic compound ink for cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 197, p. 490–496, 1 Oct. 2018.

WANG, M. et al. Replication of screen-printing fabric via ink-jet textile printing. **Journal of Imaging Science and Technology**, v. 63, n. 4, 2019.

WANG, M. et al. The enhancement of wool reactive dyes ink-jet printing through air plasma pretreatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 362, p. 132333, 15 Aug. 2022c.

WANG, X. et al. Optimization of the application of melanoidin microcapsules from lycium barbarum residue in wool fabric dyeing process. **Journal of Natural Fibers**, v. 20, n. 1, 2023.

WANG, X.; LIU, Y. A comparative study of the salt-free reactive dyeing property of treated cotton fabric with a chicken-feather protein derivative agent and a linking cationic agent. **Journal of Fiber Bioengineering and Informatics**, v. 7, n. 3, p. 363–375, 2014.

WARDMAN, R. H. **An Introduction to Textile Coloration : Principles and Practice**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2017.

WILSON, J. *Handbook of textile design : principles, processes and practice*. p. 152, 2001.

WU, Y. et al. Chemical Modification of Cotton Fabrics with Polyhexamethylene Guanidine for Salt-Free Dyeing with Reactive Dyes. <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2156963>, v. 20, n. 1, 31 Dec. 2022.

XIAN, Y. et al. Urea-free reactive printing of viscose fabric with high color performance for cleaner production. **Cellulose**, v. 28, n. 4, p. 2567–2579, 1 Mar. 2021.

XIAO, H. et al. Eco-friendly approaches for dyeing multiple type of fabrics with cationic reactive dyes. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 1499–1507, 1 Nov. 2017.

XIAO, H. et al. Ink-Jet Printing of Wool/Acrylic Blend Fabrics with Cationic Reactive Dyes. **Fibers and Polymers 2021 22:8**, v. 22, n. 8, p. 2251–2260, 26 Apr. 2021.

XIE, K. et al. Printing properties of the red reactive dyes with different number sulfonate groups on cotton fabric. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 666–670, 30 Jan. 2014.

XIE, K.; LIU, H.; WANG, X. Surface modification of cellulose with triazine derivative to improve printability with reactive dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 538–542, 15 Oct. 2009.

YAMUNA, V.; SUDHA, S.; KANDHAVADIVU, P. Application of natural extracts and mordants on cotton fabrics for printing. **International Journal of Mechanical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 532–535, 2021.

YANG, H. et al. Effect of cotton cationization using copolymer nanospheres on ink-jet printing of different fabrics. **Polymers**, v. 10, n. 11, 2 Nov. 2018.

YANG, Y.; LI, M.; FU, S. Colored cotton fabric with hydrophobicity prepared by monodispersed cationic colored polymer nanospheres. **Colloid and Polymer Science**, v. 299, n. 8, p. 1371–1381, 1 Aug. 2021.

YUEN, C. W. M. et al. Study of the factors influencing colour yield of an ink-jet printed cotton fabric. **Coloration Technology**, v. 120, n. 6, p. 320–325, 2004.

ZHAI, S. et al. Cationic cotton modified by 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride for salt-free dyeing with high levelling performance. **Cellulose**, v. 29, n. 1, p. 633–646, 1 Jan. 2022.

ZHANG, H. et al. Cleaner production applied to urea-free printing of cotton fabrics using polyethylene glycol polymers as alternative additives. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 126–131, 15 Jun. 2016.

ZHANG, H. et al. Synthesis of novel green reactive dyes and relationship between their structures and printing properties. **Dyes and Pigments**, v. 174, p. 108079, 1 Mar. 2020.

ZHANG, M. et al. Environmental urea-free pretreatment process to form new surface on hemp for enhancing the inkjet printing performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 174, p. 107317, 1 Jan. 2023a.

ZHANG, N. et al. Enzymatic synthesis of sodium alginate-g-poly (acrylic acid) grafting copolymers as a novel printing thickener. **Coloration Technology**, v. 138, n. 3, p. 278–290, 1 Jun. 2022a.

ZHANG, S. et al. Clean dyeing of cotton fabrics by cationic colored nanospheres. **Journal of Cleaner Production**, v. 372, p. 133712, 20 Oct. 2022b.

ZHANG, S. et al. Simplified and efficient inkjet printing of cotton fabrics using cationic colored nanoparticles. **Industrial Crops and Products**, v. 193, p. 116217, 1 Mar. 2023b.

ZHANG, T. et al. Reactive Dyeing of Cationized Cotton Fabric: The Effect of Cationization Level. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 2021.

ZHANG, X. et al. A vacuum-dehydration aided pad-steam process for improving reactive dyeing of cotton fabric. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 1193–1200, 1 Dec. 2017.

ZHANG, Y.; ZHANG, W. Clean dyeing of cotton fiber using a novel nicotinic acid quaternary triazine cationic reactive dye: Salt-free, alkali-free, and non-toxic by-product. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17, n. 2, p. 563–569, 2015.

ZHOU, C. et al. Rapid fabrication of vivid noniridescent structural colors on fabrics with robust structural stability by screen printing. **Dyes and Pigments**, v. 176, p. 108226, 1 May 2020.

ZUMEIT, A. et al. High-performance p-channel transistors on flexible substrate using direct roll transfer stamping. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 61, n. SC, p. SC1042, 17 Feb. 2022.

APÊNDICE A – Primeira página do 1 artigo de revisão

Figura A.1 – Primeira página do artigo 1 de revisão (capítulo 3), publicado no “Cellulose”.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03361-w>.

Cellulose (2020) 27:8527–8550
<https://doi.org/10.1007/s10570-020-03361-w>



REVIEW PAPER

Cationization of cotton fiber: an integrated view of cationic agents, processes variables, properties, market and future prospects

Jeferson Correia · Karine Thaise Rainert · Fernando Ribeiro Oliveira · Rita de Cássia Siqueira Curto Valle · José Alexandre Borges Valle

Received: 15 May 2020 / Accepted: 20 July 2020 / Published online: 10 August 2020
 © Springer Nature B.V. 2020

Abstract Anionic dyes are often used for conventional cotton dyeing. This process, however, has a moderate affinity and it is estimated that less than 70% of the dye interacts with the cotton fiber. Cationization of cellulose is a chemical treatment that modifies the cellulose molecule, making it strongly cationic. This pretreatment increases the affinity between cotton and anionic dyes. Therefore, cationic dyeing reduces water, time, energy and chemical consumption. In this scenario, there is a growing demand to develop new cleaner products, as well as to elucidate the reaction mechanism aiming to create a clean and low-cost process for cotton cationization. In the last

decades, more than 800 documents were published, and this number continues to rise. Among the cationic agents, 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride is the most researched and has achieved niche markets. However, poly-diallyldimethylammonium chloride combines effectiveness with a cleaner process. These characteristics make this cationic agent promising for future research. This review reports the state of the art on the techniques used for cationization, with a brief description of the market available for cationic cotton and a critical evaluation of the future perspectives for cationization.

J. Correia (✉) · K. T. Rainert
 Postgraduate Program in Chemical Engineering and Food Engineering, Federal University at Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil
 e-mail: jefersoncorreia@hotmail.com

F. R. Oliveira · R. de Cássia Siqueira Curto Valle · J. A. B. Valle
 Department of Textile Engineering, Federal University at Santa Catarina, Blumenau, Santa Catarina, Brazil

J. A. B. Valle
 Department of Chemical Engineering and Food Engineering, Federal University at Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

APÊNDICE B – Imagens de alguns equipamentos que foram usados na pesquisa

Figura B.1 – Máquina de estampagem SILK-480-B (Mathis, Brasil).



Figura B.2 – Rama de laboratório LTE-B (Mathis, Brasil).



Figura B.3 – Vaporizador de laboratório GD-B (Mathis, Brasil).



Figura B.4 – Viscosímetro rotativo (QUIMIS Q860M).



Figura B.5 – Máquina de estampagem (Color Química do Brasil).



Figura B.6 – Rama de laboratório (Kimak, Brasil).



Figura B.7 – Viscosímetro rotativo (IKA ROTAVISC me-vi).

