

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

TINGIMENTO DE FIBRAS SINTÉTICAS COM CORANTES
DISPERSOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Neseli Dolzan

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Florianópolis SC, Dezembro de 2004.

**Precisamos deixar nas mãos de Jesus toda a nossa vida,
pois somente assim o nosso fardo se tornará leve.**

**Jesus diz: “Vinde a mim, vós todos
que estais aflitos sob o fardo,
e eu vos aliviarei.**

**Tomai meu jugo sobre vós e recebei minha doutrina,
porque eu sou manso e humilde de coração
e achareis o repouso para as vossas almas.
Porque meu jugo é suave e meu peso é leve”.**

(Mateus: 11, 28-30)

**A meus amados pais, Maria e José, in memoriam,
pela herança da vida.**

**De nossos pais haurimos a força
quando dela necessitamos,
neles encontramos o agasalho quando
de abrigo precisamos, e com eles
aprendemos a amar e a respeitar.**

**Neste momento, quando conquisto uma grande vitória,
é a vocês que agradeço porque me ensinaram
a superar desafios e desatar nós.
Entendo que o seu amor incondicional se reflete
em meus gestos e me guia nas mais difíceis jornadas.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela luz da vida.

A meus irmãos Dálcio e Danilo, e minha irmã Isolde, pelo apoio e incentivo sempre demonstrados.

À Professora Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, que não mediram esforços na orientação para a realização deste trabalho.

Ao Edvilson, pela paciência e ajuda na elaboração de atividades burocráticas.

Aos companheiros de trabalho Pedro Colombi e Shirlei Nicoletti, pela ajuda e doação de parte de seu tempo em colaboração da execução deste trabalho.

Aos amigos Cátia, Rolf e Dinae, pelos vínculos criados, nestes dois anos de esforços e conquistas. Obrigada por me darem o prazer de conviver, com pessoas tão maravilhosas; companheiras, espontâneas, sinceras e principalmente amigas.

A empresa Têxtil Farbe Ltda; em nome de seu Proprietário Fabrício Axt e de seu Gerente Edinilson Rossini; pelo incentivo e liberação nas atividades profissionais, durante o período de mestrado e por terem cedido equipamentos e materiais necessários à realização deste trabalho.

ÍNDICE

Lista de Tabelas.....	8
Lista de Figuras.....	10
Resumo.....	13
Abstract.....	14
1 – INTRODUÇÃO.....	15
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 - As fibras naturais e fibras químicas.....	20
2.2 - Mercado internacional.....	22
2.3 - Mercado interno.....	24
2.4 - Estrutura da indústria de fibras químicas no Brasil.....	26
2.5 - Principais fibras químicas e seus usos.....	28
2.5.1 - Fibras Artificiais.....	28
2.5.2 -Fibras Sintéticas.....	29
2.6 - Matérias-primas: o processo de produção das fibras artificiais e sintéticas.....	31
2.7 - Teoria geral do tingimento.....	33
2.7.1 - Fase cinética.....	34
2.7.1.1 - Velocidade instantânea de tingimento.....	35
2.7.2 - Fase termodinâmica.....	37
2.8 - Fibra de poliéster.....	41
2.8.1 - Síntese da fibra.....	41
2.8.2 - Estrutura.....	44
2.8.3 - Propriedades físicas da fibra de poliéster.....	45
2.8.4 - Propriedades químicas da fibra de poliéster.....	45
2.8.5 - Influência dos tratamentos térmicos.....	46
2.9 - Corantes adequados para poliéster – corantes dispersos.....	47
2.9.1 - Propriedades dos corantes dispersos.....	48
2.9.2 - Classificação dos corantes dispersos.....	48
2.10 - Tingimento da fibra de poliéster.....	50

2.10.1 - Tingimento de poliéster sem o uso de agentes transportadores “ <i>Carriers</i> ”	51
2.10.2 - Tingimento de poliéster mediante o uso de agentes transportadores “ <i>Carrier</i> ”	51
2.10.3 - Tingimento de poliéster à alta temperatura.....	53
2.10.4 - Tingimento de poliéster por esgotamento – processo convencional e em meio ácido.....	54
2.10.5 - Tingimento de poliéster em meio alcalino.....	55
2.10.6 - Mecanismo do tingimento.....	56
2.10.7 - Auxiliares utilizados no tingimento de fibras de poliéster.....	57
2.11 - Microfibras de poliéster.....	58
2.11.1 - Propriedades das microfibras.....	60
2.11.2 - Tingimento de microfibras.....	61
2.12 - Fibra de elastano.....	62
2.12.1 - A produção de fibras de elastano.....	63
2.12.2 - A Presença do elastano nos mais diferentes substratos têxteis.....	66
2.13 - Fibra de poliéster / elastano.....	67
2.13.1 - Combinação de fios com a fibra de elastano.....	67
2.13.2 - Estabilidade Dimensional.....	68
2.13.2.1 - Relaxamento.....	68
2.13.2.2 - Estiragem sobre mesa de vapor.....	69
2.13.2.3– Relaxamento e vaporização em rama.....	69
2.13.2.4 – Termofixação.....	69
2.13.3 - Pré – Lavagem de substrato com elastano.....	70
2.13.4 - Tingimento de poliéster com elastano.....	70
3 – EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	73
3.1 – Equipamentos.....	73
3.1.1 - Equipamento de tingimento.....	73
3.1.2 - Espectrofotômetro.....	73
3.1.3 - Balança analítica marte Modelo AL 500.....	74
3.1.4 – pHmetro.....	74

3.1.5 - Secadora de Roupas.....	75
3.2 - Substratos.....	75
3.3 - Corantes.....	75
3.4 - Auxiliares.....	77
3.5 - Metodologia experimental.....	77
3.5.1 - Variáveis fixadas.....	77
3.5.2 - Tingimento padrão realizado nos ensaios de laboratório.....	78
3.5.3 - Procedimentos experimentais.....	79
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
4.1 - Concentração do corante Disperse Red 60.....	88
4.2 - Concentração do corante Disperse Red 60 com igualizante.....	89
4.3 - Concentração do corante Disperse Red 60 com dispersante.....	91
4.4 - Concentração do corante Disperse Red 60 com igualizante e dispersante.....	93
4.5 - Concentração do corante Disperse Orange 30.....	94
4.6 - Concentração do corante Disperse Orange 30 com igualizante.....	96
4.7 - Concentração do corante Disperse Orange 30 com dispersante.....	98
4.8 - Concentração do corante Disperse Orange 30 com dispersante e igualizante....	100
4.9 - Concentração do corante Disperse Blue 60.....	101
4.10 - Concentração do corante Disperse Blue 60 no substrato tingido antes e após a termofixação.....	104
4.11 - Concentração do corante Disperse Blue 60 com igualizante.....	106
4.12 - Concentração do corante Disperse Blue 60 com dispersante.....	108
4.13 - Concentração do corante Disperse Blue 60 com dispersante e igualizante.....	109
4.14 - Coletas de banhos de tingimento do processo industrial e do processo de laboratório.....	111
4.15 - Concentração do Corante Disperse Red 60 no Banho de Tingimento do Processo Industrial e do Laboratório Químico.....	112
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Projeção da Demanda pelas Principais Fibras Químicas no Mundo.....	20
Tabela 2 - Estatística das Fibras Artificiais e Sintéticas do Ano de 2000.....	21
Tabela 3 - Produção Mundial de Fibras.....	23
Tabela 4 - Consumo de Fibras no Mundo (Mil toneladas / Ano).....	24
Tabela 5 - Consumo de Fibras e Filamentos Têxteis - Brasil	25
Tabela 6 - Consumo de Fibras no Brasil (Mil Toneladas / Ano).....	25
Tabela 7 - Produção Brasileira de Fibras.....	28
Tabela 8 - Cristalinidade versus Orientação	44
Tabela 9 - Corantes Dispersos de Baixa, Média e Alta Energia.....	49
Tabela 10 - Tipos de “ <i>Carriers</i> ” Encontrados no Mercado Mundial.....	52
Tabela 11 - Título das Microfibras Comparadas às Demais Fibras.....	58
Tabela 12 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Red 60.....	88
Tabela 13 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Red 60 e o Igualizante.....	90
Tabela 14 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Red 60 e o Dispersante.....	91
Tabela 15 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Red 60 , o Igualizante e o Dispersante.....	93
Tabela 16 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Orange 30.....	95
Tabela 17 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Orange 30 e o Igualizante.....	97
Tabela 18 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Orange 30 e o Dispersante.....	98
Tabela 19 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Orange 30, o Dispersante e o Igualizante..	100

Tabela 20 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Blue 30.....	102
Tabela 21 - Valores da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras Antes e Após a Termofixação.....	104
Tabela 22 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Blue 30 e o Igualizante.....	106
Tabela 23 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Blue 60 e o Dispersante.....	108
Tabela 24 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Blue 60 , o Dispersante e o Igualizante....	110
Tabela 25 - Valores da Percentagem (%) de Concentração do Corante Disperse Red 60 nos Banhos do Processo industrial Versus o Processo de Laboratório.....	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo Mundial de Fibras Têxteis.....	19
Figura 2 - Fluxograma Simplificado da Cadeia de Produção das Principais Fibras Artificiais.....	31
Figura 3 - Fluxograma Simplificado da Cadeia de Produção das Principais Fibras Sintéticas.....	32
Figura 4 - Etapas do Tingimento.....	34
Figura 5 - Curva de Esgotamento de um Tingimento.....	37
Figura 6 - Curva Isotérmica de Nernst.....	39
Figura 7 - Curva Isotérmica de Langmuir.....	40
Figura 8 - Curva Isotérmica de Freundlich.....	40
Figura 9 - Síntese do Poliéster.....	41
Figura 10 - Fluxo de Produção das Fibras de Poliéster.....	42
Figura 11 - Estrutura Química de um Oligômero.....	43
Figura 12 - Fibra de Poliéster com Oligômeros.....	44
Figura 13 - Representação da Estrutura de Corantes Dispersos de Baixa, Média e Alta Energia.....	50
Figura 14 - Tingimento Convencional (por esgotamento) de Poliéster	40
Figura 15 - Mecanismo do Tingimento de Poliéster.....	56
Figura 16 - Comparação da Espessura de Fibras Naturais com Microfibras.....	59
Figura 17 - Superfície da Fibra.....	60
Figura 18 - Fibra de Elastano.....	63
Figura 19 - Fibra de Elastano Acabada com Óleo de Silicone.....	65
Figura 20 - Presença do Elastano nos Diferentes Substratos Têxteis.....	66
Figura 21 - Combinação de Fios com a Fibra de Elastano.....	68
Figura 22 - Diferenças na Elasticidade das Misturas com Elastano.....	70
Figura 23 - Fluxograma do Tingimento de Poliéster com Elastano - Método Alcalino...	71
Figura 24 - Máquina de Tingimento para Laboratório Kimak.....	73
Figura 25 - Espectrofotômetro X-Rite – CA22.....	74

Figura 26 - Balança Analítica.....	74
Figura 27 - pHmetro MB 10.....	74
Figura 28 - Estrutura Molecular do Corante Disperse Red 60.....	76
Figura 29 - Estrutura Molecular do Corante Disperse Orange 30.....	76
Figura 30 - Tingimento Padrão Realizado nos Ensaio em Laboratório.....	79
Figura 31 - Coletas dos Banhos do Processo Industrial.....	85
Figura 32 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Red 60.....	89
Figura 33 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Red 60 e o Igualizante.....	90
Figura 34 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Red 60 e o Dispersante.....	92
Figura 35 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Red 60, o Igualizante e o Dispersante.....	94
Figura 36 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Orange 30.....	96
Figura 37 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Orange 30 e o Igualizante.....	97
Figura 38 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Orange 30 e o Dispersante.....	99

Figura 39 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Orange 30, o Dispersante e o Igualizante.....	101
Figura 40 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Blue 60.....	103
Figura 41 - Concentração de Corante PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex , Antes e Após a Termofixação.....	105
Figura 42 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Blue 60 e o Igualizante.....	107
Figura 43 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Blue 60 e o Dispersante.....	109
Figura 44 - Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Blue 60, o Dispersante e o Igualizante.....	111
Figura 45 - Concentração do Corante Disperse Red 60 nos Banhos de Tingimento do processo industrial e do processo em laboratório.....	113

RESUMO

Nesta última década vem ocorrendo uma grande evolução de consumo das fibras no mundo; constata-se o crescimento do consumo das sintéticas frente às naturais, que alcançou 36% nos últimos seis anos, contra apenas 4% observado para as fibras naturais, no mesmo período. A fibra de poliéster é uma das fibras sintéticas que apresenta uma estrutura mais compacta e cristalina. Para o seu tingimento são utilizados corantes dispersos. Neste trabalho foi estudado o processo de tingimento de uma mistura de fibras de poliéster com elastano, de títulos 167 Dtex e 100 Dtex, obtendo-se a cinética de montagem do corante nas fibras. Para os ensaios foram utilizados três diferentes corantes: Disperse Red 60 de molécula pequena, o Disperse Orange 30 de molécula média e o Disperse Blue 60 de molécula grande. Avaliaram-se as concentrações dos corantes nas fibras, fixando-se variáveis como: pH, relação de banho, concentração do corante e concentração dos auxiliares de tingimento (igualizante e dispersante), temperatura e tempo de tingimento. Foram realizados vários ensaios, incluindo processos utilizando-se somente os corantes e processos utilizando-se os corantes e os auxiliares de tingimento. Observou-se que tanto para a fibra de PES/PUE de título 167 Dtex como para a microfibrila de PES/PUE de título 100 Dtex, os corantes de molécula pequena se difundiram com maior facilidade para o interior da fibra. Os corantes de molécula média e grande encontram maior resistência na difusão para o interior da fibra. A microfibrila PES/PUE, por apresentar menor porosidade quando comparada com a fibra de PES/PUE, apresenta uma maior resistência à transferência de massa. No tingimento com corante de molécula grande (Disperse Blue 60), foi realizada uma termofixação do substrato após o tingimento, a 190°C por 50 segundos, devido ao acúmulo de corante na superfície da fibra. Após a termofixação à alta temperatura, ocorre a sublimação do corante depositado na superfície da fibra. Os ensaios experimentais foram realizados no laboratório, nas mesmas condições do processo industrial. Observou-se uma grande concordância entre os perfis de concentração obtidos nos dois processos, permitindo que os resultados obtidos em escala laboratorial sejam utilizados para prever o comportamento do processo de tingimento em escala industrial.

ABSTRACT

Considering the evolution of fibers consumption in the world, it is verified the growth of the consumption of the synthetic compared to the natural ones, that it reached 36% in the last six years, against only 4% observed for the natural fibers, in the same period. The polyester fiber is one of the synthetic fibers that presents a more compact and crystalline structure. For this dyeing it is used the disperse dye. In this work it was studied the dyeing process of a fibers mixture of polyester with elastane, of titles 167 Dtex and 100 Dtex. It was obtained the dyeing kinetics of the fibers. It was studied three different dyes: Disperse Red 60 of small molecule, Disperse Orange 30 of average molecule and Disperse Blue 60 of big molecule. The dye concentrations were evaluated in the fibers, maintaining constant the variables: pH, bath relation, dye concentration and the concentration of dyeing auxiliaries, temperature and dyeing time. In the final evaluation it was observed that, for the fiber of title PES/PUE 167 Dtex and for the microfiber of title PES/PUE 100 Dtex, the diffusion of the small molecule dyes for the interior of the fiber is easier than the diffusion of other dyes. The dyes of medium and big molecule found larger resistance in the diffusion process of dye for the interior of the fiber. The microfiber PES/PUE, that presents smaller porosity compared to the fiber of PES/PUE, has higher resistance in the mass transfer process. In the dyeing using the dye of big molecule (Disperses Blue 60) it was realized the thermofixation process of the substratum after the dyeing, to 190°C for 50 seconds, due to dye accumulation in the fiber surface. The sublimation of dye deposited in the fiber surface occurs after thermofixation process of substratum in the high temperature. The experiments were realized in laboratory, using the same conditions of industrial process. The results presented a good concordance with industrial process, permitting to use the results obtained in the laboratory to predict the behavior of industrial dyeing process.

1 – INTRODUÇÃO

As fibras têxteis podem ser divididas em: naturais – encontradas na natureza (por exemplo: algodão); e químicas – obtidas por processos industriais, que são ainda subdivididas em artificiais – obtidas por meio de processos que utilizam polímero natural (a celulose) – e sintéticas, cujos processos produtivos utilizam polímeros sintetizados a partir de produtos petroquímicos de primeira geração (eteno, propeno, benzeno e para-xileno) (BARBOSA, 2002).

As fibras químicas surgiram como uma nova opção de matéria-prima a ser utilizada por diversas indústrias, que antes eram completamente dependentes das fibras provenientes da natureza. Devido às suas qualidades e excelente aceitação no mercado, as fibras químicas expandiram sua gama de utilização, com aplicações específicas, além de ampliar os usos das fibras naturais.

O segmento de confecção é uma das grandes demandas dessas fibras.

A qualidade das fibras sintéticas fabricadas no Brasil é comparável a das observadas no mercado internacional, já que neste segmento existe um elevado grau de controle de qualidade e rigor nas especificações técnicas. A qualidade também provém da atualização das empresas em tecnologia de processos. Este é um importante fator de competitividade deste segmento.

A fibra sintética surgiu após a Segunda Guerra Mundial, de origem petroquímica, fazendo intensa concorrência às fibras artificiais. Em decorrência do contínuo desenvolvimento tecnológico observado na produção das fibras sintéticas (reduzindo drasticamente os problemas de poluição ambiental), as fibras artificiais foram gradativamente sendo deslocadas do mercado.

Em 1955 as fibras sintéticas começaram a serem produzidas no Brasil pela Rhodia e, a partir da década de 60, tiveram um crescimento constante, até superarem, por volta de 1965, as artificiais, cujo desenvolvimento se havia estagnado, tanto em produção quanto em consumo (ROMERO, 1995).

Em 1959 aparece a Lycra, com segmentos rígidos e elásticos alternados e por isso com grande elasticidade (ECHEVERRÍA, 1999).

O uso do elastano foi crescendo nos artigos têxteis, especialmente nos últimos anos, quando se tratou de conferir elasticidade aos artigos tradicionais de algodão, lã, poliéster, poliamida e outros, misturando-os com elastano.

Em 1961, foi introduzido o poliéster em filamentos e fibras cortadas.

A fibra de poliéster é uma das fibras sintéticas que apresenta uma estrutura mais compacta e cristalina. Para o seu tingimento são utilizados corantes dispersos, quase insolúveis em água (solubilidade de 5 a 30 mg/L).

Neste trabalho é estudado o tingimento de fibras sintéticas com diferentes corantes dispersos, na presença e ausência de diferentes auxiliares.

Utiliza-se a mistura de fibras de poliéster com elastano de títulos 167 Dtex e 100 Dtex, levantando-se a cinética de montagem do corante nas fibras.

Aplicam-se ensaios utilizando-se corantes de moléculas pequenas, médias e grandes, avaliando-se o processo com a utilização de agente dispersante e igualizante e sem a utilização destes agentes de tingimento.

O tingimento é realizado em temperatura final de 125°C, obtendo-se uma velocidade de tingimento considerável.

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos conforme descritos a seguir:

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os principais trabalhos que tratam do processo de tingimento de fibras sintéticas, apresentando-se a evolução mundial e nacional das fibras têxteis, suas aplicações, o processo de produção e tingimento, propriedades físicas e químicas, tratamentos térmicos e corantes.

Capítulo 3 – Equipamentos e Metodologia Experimental

Os materiais utilizados nos ensaios são apresentados neste capítulo, incluindo-se os equipamentos, substratos, corantes e auxiliares. No procedimento experimental, são descritos os métodos de ensaios utilizados para o levantamento da cinética para cada corante utilizado.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

São apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho. Os resultados obtidos nos ensaios realizados em laboratório são comparados com o processo industrial.

Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O setor têxtil destaca-se por ser incorporador de tecnologia desenvolvida em outros setores, ou seja, grande parte dos avanços tecnológicos no processo produtivo da indústria têxtil provém dos avanços ocorridos na produção de suas máquinas e de suas matérias-primas; nesse último caso, especialmente no desenvolvimento das fibras sintéticas.

O mercado brasileiro, no que diz respeito às fibras químicas (artificiais e sintéticas), possui uma estrutura produtiva bastante semelhante ao resto do mundo. As empresas brasileiras de fibras químicas são, de um modo geral, filiais dos grandes produtores mundiais.

A produção de fibras sintéticas é direcionada principalmente ao mercado interno, sendo uma característica mundial da indústria. As exportações são uma opção para comercialização da produção excedente. No caso das fibras artificiais, diferentemente das sintéticas, o mercado externo tem sido uma alternativa procurada sistematicamente, porquanto o setor produtor nacional é competitivo.

O poliéster é a fibra química que tende a apresentar maior crescimento e poder de competição, em decorrência de seu baixo custo e dos melhoramentos tecnológicos que possibilitam que esta fibra se torne cada vez mais semelhante ao algodão. Uma característica relevante do poliéster é sua elevada resistência à umidade e aos agentes químicos (ácidos e álcalis). Além disso, é uma fibra não-alérgica e tem grande resistência à tração. A combinação de 10% dessa fibra ao algodão possibilita um aumento de 8% na resistência do fio, fato que acelera a produção, gerando maior produtividade e competitividade.

O náilon também irá apresentar crescimento, por ser uma fibra ainda insubstituível na produção de lingerie.

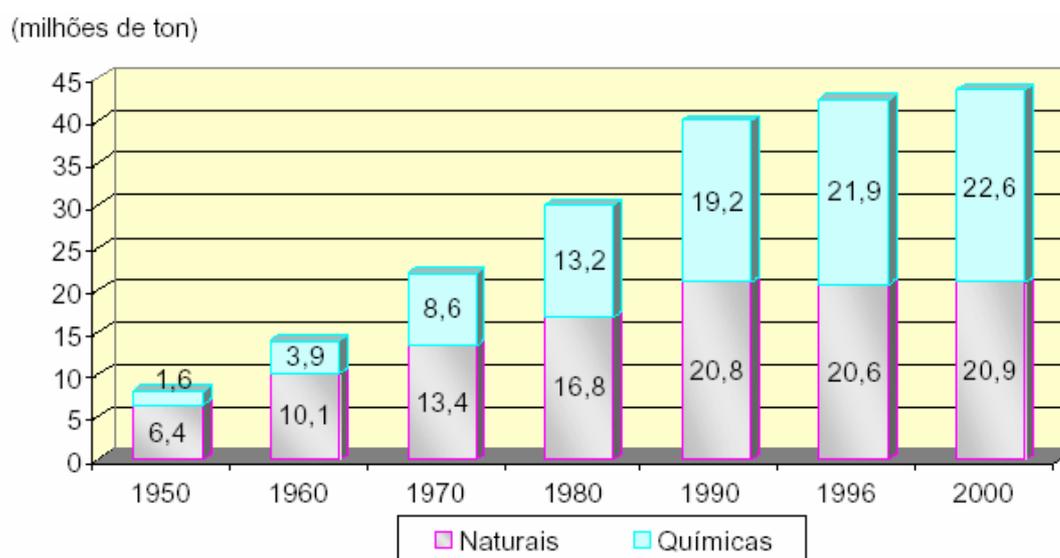
No caso do acrílico, as possibilidades de crescimento são baixas, por possuir um uso limitado e pelo seu elevado custo de produção, com menor competitividade relativa.

Devido ao fator competitividade, a parcela de utilização das fibras químicas pelas empresas têxteis, no Brasil, vem ampliando-se nos últimos anos.

Em 1990, a proporção de utilização entre fibras naturais e químicas era de aproximadamente 28% e 72%, respectivamente. Em 1998, a proporção era de aproximadamente 38% para fibras químicas e de 62% para naturais.

Atualmente a participação das fibras químicas está na base de 40%. Se for incluído o polipropileno, esta participação passa a ser de 50%.

Cabe ressaltar que, nos últimos anos, a participação das fibras químicas no mercado mundial é de 52%, conforme ilustrado na Figura 1.



Fonte: IEMI, 2001.

Figura 1 - Consumo Mundial de Fibras Têxteis

2.1 - AS FIBRAS NATURAIS E FIBRAS QUÍMICAS

O consumo geral de fibras têxteis no mundo foi, em 1993, da ordem de 41,5 milhões de toneladas, das quais 21,5 milhões de fibras naturais (algodão, lã, linho, rami, seda) e o restante (20 milhões de toneladas) de fibras artificiais e sintéticas. Essas quantidades, avaliadas percentualmente, mostram que, atualmente, o mercado está praticamente dividido meio-a-meio entre as fibras naturais e as não-naturais.

Dentre as primeiras, o algodão predomina absoluto, com 80% do consumo de fibras naturais; nas segundas, predominam as sintéticas em geral, com 91%, e, dentre estas, o poliéster detém 59%.

As estimativas disponíveis apontam para um crescimento da demanda por fibras químicas da ordem de 35% nos próximos anos, em nível mundial. A Tabela 1 expressa quantitativamente essa tendência para as principais fibras de aplicação têxtil (ROMERO, 1995).

Tabela 1 - Projeção da Demanda pelas Principais Fibras Químicas no Mundo

Milhões de Toneladas			
FIBRAS TÊXTEIS	1994	2001	VAR. %
Poliéster	11,23	16,18	44
Poliamida (Náilon)	3,87	4,72	22
Acrílico	2,45	2,84	16
TOTAL	17,55	23,74	35

Fonte: "The Changing Structures of World Fibre Intermediates Markets"

TECNON Consulting Group, citado em ROMERO (1995)

Em 1994, para uma demanda de 20,68 milhões de toneladas de fibras sintéticas, havia uma capacidade instalada de 22,27 milhões de toneladas, representando uma taxa de ocupação de quase 93%, mostrando que o setor estava trabalhando, em termos globais, bem próximo da capacidade total de produção.

A Tabela 2 mostra a estatística do Ano de 2000, para as fibras manufaturadas no mundo.

Tabela 2 - Estatística das Fibras Artificiais e Sintéticas do Ano de 2000.

FIBRAS MANUFATURADAS (Tonelada /Ano)			
ARTIFICIAIS			
	Capacidade Instalada	Produção	Consumo Aparente
RAIOM VISCOSE	38520	36336	29897
Filamento têxtil	4920	5068	3877
Fibra Cortada	33600	31268	26020
RAIOM ACETATO			
Cabo (filtro para cigarro)	15000	13122	11009
SINTÉTICAS			
NAYLON	100200	80470	99301
Filamento têxtil	71400	58012	81596
Filamento Industrial	28800	22458	17705
POLIÉSTER	266675	228521	322192
Filamento têxtil	126200	115402	182354
Filamento Industrial	20475	16121	18369
Fibra Cortada	120000	96998	121469
ACRÍLICO			
Fibra Cortada	36000	30815	46973
TOTAL GERAL	456395	389264	509372

FONTE: ABRAFAS, 1999.

2.2 - MERCADO INTERNACIONAL

A estrutura da produção mundial de fibras químicas vem sofrendo modificações substanciais, registrando-se um deslocamento dos novos investimentos para os países asiáticos (China, Índia, Indonésia, Coréia, Tailândia e Taiwan), além de Brasil e México. Em 1986 o sudeste asiático participava com 35% da produção mundial, sendo o Japão o maior produtor; atualmente esse percentual já atinge 47%, com queda na participação relativa do Japão, enquanto a economia em desenvolvimento, como um todo, detém 53,3% da capacidade total instalada.

A transferência da indústria de fibras químicas para alguns países em desenvolvimento ocasionou diferenças nos custos de produção e, estes, por sua vez estimularam a competição por preços. O impacto dessas diferenças depende do produto e da região. Segundo dados da Unido - *United Nations Industrial Development Organization* (ANDRADE, 2001), a matéria-prima e mão-de-obra, juntas, representam pouco mais de 64% dos custos totais de produção nos países desenvolvidos e cerca de 55% nos países em desenvolvimento, que se beneficiam do menor custo da mão-de-obra.

A razão pela qual o custo de mão-de-obra sozinho não determina o preço das fibras é que o processo de produção é intensivo em capital e não em mão-de-obra; assim o nível de emprego na indústria de fibras sintéticas é relativamente pequeno, e vem sendo reduzido em muitos países, inclusive no Brasil.

Apesar dessa tendência negativa em relação ao nível de emprego, a indústria vem crescendo, graças aos aumentos de produtividade e novas tecnologias. Verifica-se também, especialmente nos Estados Unidos e Europa, um movimento de fusões e incorporações, denotando um processo de concentração na indústria. Tal movimento visa dar melhores condições de competitividade, via escala de produção, às empresas do mundo desenvolvido. Exemplos significativos foram a aquisição da Enka pela Basf (Alemanha), a compra da Sarwel Courtaulds (Inglaterra) pela Japonesa Toray e as fusões de Du Pont com ICI e da Rhône-Poulenc com a Snia (Itália).

As empresas líderes mundiais na fabricação de fibras sintéticas nos países desenvolvidos são grandes multinacionais, que também estão presentes, com interesses e participações (filiais), nos países em desenvolvimento, onde as matérias-primas para a

produção são freqüentemente obtidas de empresas coligadas, já que os suprimentos são, em geral, insuficientes nesses países.

Quase todas as novas plantas, tanto para fibras quanto para matérias-primas, empregam tecnologia adquirida dos países do hemisfério Norte, onde umas poucas empresas, principalmente alemãs, dominam o fornecimento da tecnologia.

Entre as maiores produtoras mundiais estão Du Pont e Monsanto Chemical nos EUA, Toray Industries no Japão, Montefibre Enimont na Itália, Hoechst A. G. na Alemanha, Rhône-Poulenc (Rhodia) na França, e Hanil Synthetic Fiber na Coreia. Nos países em desenvolvimento, as maiores empresas são as estatais chinesas Far Eastern Textile e Nan Ya Plastics Corporation, ambas em Taiwan, e Fibras Sintéticas, no México.

Na Tabela 3, pode-se observar a produção mundial de fibras naturais, sintéticas e artificiais de 1900 até 1999.

Tabela 3 - Produção Mundial de Fibras

PRODUÇÃO MUNDIAL DE FIBRAS							
	NATURAIS		SINTÉTICAS		ARTIFICIAIS		TOTAL
ANO	%	1000 T	%	1000 Tonel.	%	1000 Tonel.	1000 Tonel.
1900	100	3892					3892
1930	97	6872			3	208	7080
1950	82	7704	1	69	17	1608	9381
1970	62	13443	22	4818	16	3579	21840
1990	53	20924	39	15374	8	3145	39443
1993	49	18346	44	16522	7	2752	37620
1997	43	21288	51	25020	6	2896	49204
1999	40	20499	55	28253	5	2662	51414

FONTE: CIRFS, 1995

A Tabela 4 ilustra o consumo mundial de fibras por ano.

Tabela 4 - Consumo de Fibras no Mundo (Mil toneladas / Ano)

FIBRAS	1995	1996	1997	1998	1999	2000
SINTÉTICAS						
Poliéster	11945	13183	15161	15952	17068	18200
Nylon	3740	3858	3983	3837	4000	4060
Acrílico	2445	2583	2722	3658	2550	2600
NATURAIS						
Algodão	18504	19016	19318	19113	19428	19749
Lã	1489	1440	1361	1293	1287	1250

FONTES: ABRAFAS / ABIT. 1999.

2.3 -MERCADO INTERNO

O poliéster é a fibra química mais consumida no Brasil (49% do consumo aparente), seguida pelo náilon (23%) e pela viscose (15%). O acrílico em nosso país não tem um consumo elevado, em razão de fatores climáticos. O consumo de fibras e filamentos têxteis no Brasil pode ser observado na Tabela 5.

O alto consumo de poliéster deve-se basicamente ao baixo custo deste tipo de fibra, que pode ser vendida a preços bem mais baixos do que seus principais concorrentes, o náilon e a viscose. As fibras elastoméricas são de custo elevado e entram em proporções reduzidas nas misturas com outras fibras. A única produtora destas fibras no Brasil é a Du Pont, que as comercializa com o nome Lycra, conhecido no mundo inteiro.

A lycra confere elasticidade e caimento peculiares aos tecidos, sendo muito utilizada principalmente em roupas de banho e lingerie (em mistura com o náilon ou com o poliéster) e em roupas de esporte e malharias (em mistura com o algodão: "*cotton-lycra*").

As Tabelas 5 e 6 ilustram, respectivamente, o consumo anual de fibras no Brasil.

Tabela 5 - Consumo de Fibras e Filamentos Têxteis - Brasil

BRASIL - CONSUMO DE FIBRAS E FILAMENTOS TÊXTEIS						
	Fibras Naturais		Fibras Manufaturadas		Total	Consumo per
ANO	1000 Tonel.	%	1000 Tonel.	%	1000 Tonel.	capita em kg
1970	405	78,3	112	21,7	517	ND
1980	719	71,3	289	28,7	1008	7,0
1990	794	71,7	314	28,3	1108	6,3
1997	840	62,5	504	37,5	1344	8,9
1999	865	60,6	563	39,4	1428	ND

FONTE: ABRAFAS / ABIT, 1999.

Tabela 6 - Consumo de Fibras no Brasil (Mil Toneladas / Ano)

FIBRAS	1995	1996	1997	1998	1999	2000
SINTÉTICAS						
Poliéster	194,2	184,9	218,8	243,9	229,6	322,2
Nylon	97,8	103,1	97	90,2	101,1	99,3
Acrílico	26,6	27,1	33,1	38,3	31,6	47
NATURAIS						
Algodão	803,7	829,1	796,7	782,9	849,5	974,2
Lã	8,2	7,8	9,8	4,1	2,3	8,3

FONTE: ABRAFAS / ABIT, 1999.

2.4 – ESTRUTURA DA INDÚSTRIA DE FIBRAS QUÍMICAS NO BRASIL

A oferta de cada uma das fibras químicas no Brasil é concentrada em poucas empresas, sendo os principais produtores nacionais os seguintes, por fibra:

Filamentos de Poliéster - O Brasil produziu cerca de 70.000 toneladas de filamento de poliéster em 1993, sendo 59.000 para uso na indústria têxtil. Os principais fabricantes brasileiros são: Polienka (Grupo Akzo) com aproximadamente 31% do total, Rhodia (Grupo Rhône-Poulenc) - 21%, Hoechst - 20% e Fibra (Grupo Vicunha) - 20%. Os restantes 8% têm sido provenientes de importações.

Fibras de poliéster - A produção brasileira de fibras cortadas de poliéster foi também da ordem de 70.000 toneladas em 1993. Há somente dois produtores: a Rhodia-Ster (Rhodia x Celbrás) 50% do mercado e Polifiatex (30%). As importações têm aumentado muito e já alcançam acerca de 20% dos consumos internos, que foi estimado pelas empresas em 100.000 toneladas em 1994.

Filamentos de Raiom Viscose - O Brasil produziu 13.000 toneladas de filamentos de viscose para usos têxteis em 1993. Os principais produtores nacionais são a Nitroquímica - 75% e a Fibra (Grupo Vicunha) - 25% da produção. As importações têm sido muito pequenas. O consumo dessa fibra não é muito grande, e a produção supera a demanda interna.

Fibras de Viscose - Em 1993 foram fabricadas no Brasil cerca de 43.000 toneladas de fibras cortadas de viscose, sendo os únicos produtores: a Fibra (75% da produção) e a Rhodia-Ster (25% da produção).

Fibras e Filamentos de Náilon - Nosso país produziu cerca de 43.000 toneladas de filamentos de náilon e 4.000 toneladas de fibras de náilon em 1993. Os produtores são a Fibra Dupont (45%) e a Rhodia (50%), havendo ainda fábricas menores que produzem para uso próprio (De Millus, Juosas, Banilza). A partir do segundo semestre de 1994, o consumo

creceu muito, estimando-se que a demanda brasileira em 1995 venha a ser da ordem de 50.000 toneladas de filamentos e 10.000 toneladas de fibras, com importações totais entre 5.000 toneladas e 10.000 toneladas.

Fibras de Acrílico - A produção brasileira de fibra acrílica em 1993 foi da ordem de 23.000 toneladas, sendo a atual capacidade produtiva (36.000 toneladas) dividida entre a Rhodia-Ster e a Polifiatex.

Elastano - Não há estimativas da capacidade de produção brasileira de elastanos, uma vez que a única empresa produtora em nosso país, a Du Pont, tem como estratégia não divulgar este dado. Estima-se que o consumo em 1995 deve-se situar entre 4.000 e 7.000 toneladas, sendo 70% pelo menos suprido pela lycra da Du Pont, e o restante por importações.

A estrutura da indústria brasileira de fibras químicas é bastante concentrada, e a maioria das empresas faz parte de grupos multinacionais, o que confere às mesmas um forte poder de negociação no mercado, embora esteja havendo, com a diminuição de tarifas de importação, aumento da concorrência das fibras importadas. Observa-se também no Brasil e no Mercosul um movimento de concentração na indústria, como provam as recentes fusões da Fibra (Brasil) com a Du Pont (Argentina), criando a Fibra Du Pont para a produção de náilon e da Rhodia com a Celbrás (ambas sediadas no Brasil), criando a Rhodia-Ster para a produção de poliéster e acrílico.

Na Tabela 7 é apresentada a produção brasileira de fibras.

Tabela 7 - Produção Brasileira de Fibras

PRODUÇÃO BRASILEIRA DE FIBRAS							
	NATURAIS		SINTÉTICAS		ARTIFICIAIS		TOTAL
ANO	%	1000 Tonel.	%	1000 Tonel.	%	1000 Tonel.	1000 Tonel.
1963	92,01	567,80	1,69	10,40	6,30	38,90	617,10
1980	71,41	700,60	23,35	229,10	5,24	51,40	981,10
1987	66,87	746,70	28,83	322,00	4,30	48,00	1116,70
1990	68,47	728,70	26,39	280,80	5,14	54,70	1064,20
1995	59,83	578,50	34,68	335,30	5,49	53,10	966,90
1999	54,48	534,00	41,99	411,50	3,53	34,60	980,10

FONTE: ABRAFAS, 1999.

2.5. PRINCIPAIS FIBRAS QUÍMICAS E SEUS USOS

2.5.1 - Fibras Artificiais

As fibras artificiais são produzidas a partir da celulose e as principais matérias-primas utilizadas são o linter de algodão e a polpa de madeira. Inicialmente considerada como uma alternativa barata para o algodão, a produção de fibras artificiais praticamente se estagnou, em parte pelo predomínio crescente das fibras sintéticas e em parte porque seu processo produtivo é altamente poluente devido ao uso intensivo da soda cáustica.

As principais fibras artificiais de base celulósica são o raiom acetato e o raiom viscose (ou, simplesmente, viscose), sendo esta última a mais importante para o setor têxtil.

O consumo do raiom acetato é reduzido, especialmente no caso de aplicações têxteis. Embora apresentando características gerais similares às da viscose, não reage bem aos processos normais de tingimento, exigindo a utilização de técnicas especiais. Suas maiores aplicações estão na produção de filtros para cigarros, rendas, cetins e material de estofamento (ROMERO, 1995).

Os fios e fibras de viscose são semelhantes ao algodão em absorção de umidade e resistência à tração; apresentam toque suave e macio e um caimento comparável ao do algodão. A viscose pode ser utilizada pura ou em combinação com outras fibras, nas mais

diferentes proporções e tipos de misturas, e os tecidos com elas produzidos atingem todos os segmentos do mercado têxtil: tecidos planos, malhas, cama, mesa, banho, bordados e linhas.

2.5.2 - Fibras Sintéticas

As fibras sintéticas são produzidas a partir de resinas derivadas do petróleo. As principais fibras de interesse têxtil são, em ordem de quantidades consumidas, o poliéster, o polipropileno, o náilon e o acrílico. Existe ainda uma outra classe de fibras, de características bastante peculiares, que são os elastanos.

Poliéster - É a fibra sintética de maior consumo no setor têxtil, representando pouco mais de 50% da demanda total de fibras químicas. Pode ser utilizada pura ou em mistura com algodão, viscose, náilon, linho ou lã, em proporções variadas. Os tecidos resultantes prestam-se à fabricação de inúmeros artigos: camisas, camisetas, pijamas, calças, ternos, lençóis, cortinas, etc.

Também no segmento de mantas e não-tecidos, o poliéster é bastante utilizado em aplicações como entretelas, enchimento de agasalhos e edredons (isolante térmico), além de outras aplicações não têxteis (filtros, mantas impermeabilizantes, etc...). O poliéster é a mais barata das fibras têxteis, sejam químicas ou naturais.

Polipropileno - Do ponto de vista da indústria têxtil para vestuário e uso doméstico, o polipropileno não é uma fibra importante; entretanto, suas características de resistência à umidade, elevada inércia química, leveza, resistência à abrasão e à ação de mofo e bactérias, tornam-no ideal para a produção de sacarias, proporcionando excelente isolamento e proteção.

Náilon (ou Poliamida) - Considerada a mais nobre das fibras sintéticas, foi a primeira a ser produzida industrialmente. O náilon, entre outras qualidades, apresenta uma elevada resistência mecânica (cerca de 3,5 vezes superior ao algodão) que o torna adequado à fabricação de dispositivos de segurança (para-quadras, cintos de segurança para veículos

etc.). Outras características são a baixa absorção de umidade, a possibilidade de texturização e a boa aceitação de acabamentos têxteis, o que permite a obtenção de tecidos com aspectos visuais diferenciados.

A principal utilização do náilon na área têxtil ocorre na fabricação de tecidos de malha apropriados para a confecção de meias, roupas de banho (maiôs, sungas), moda íntima (lingerie) e artigos esportivos.

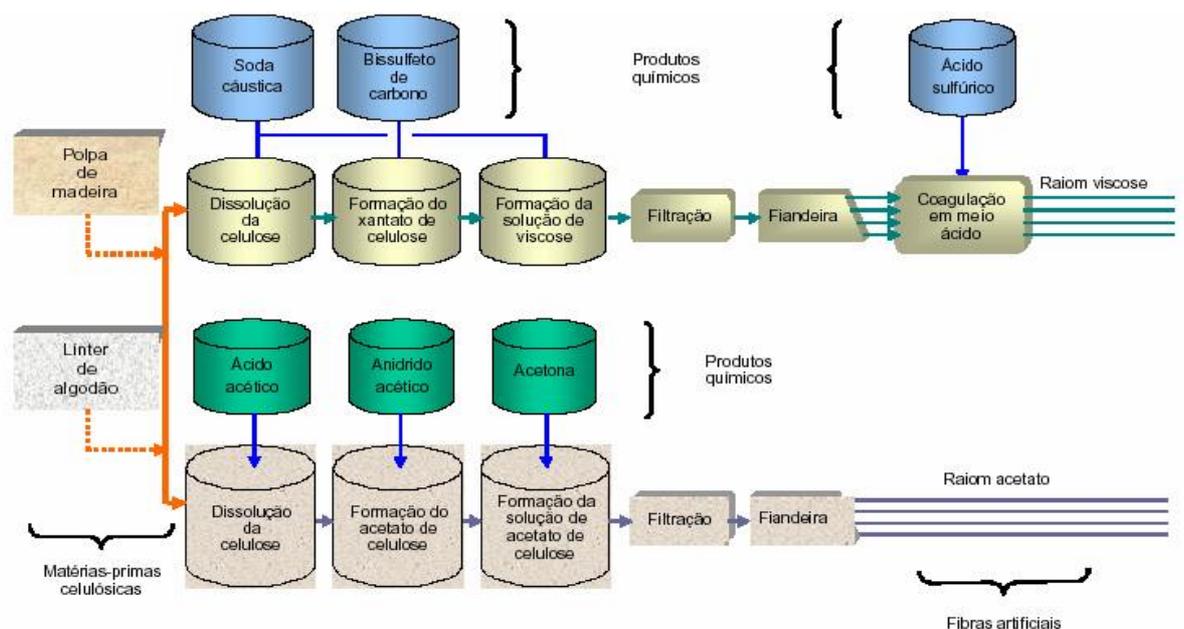
Acrílico - embora sendo a menos consumida dentre as fibras químicas têxteis, o acrílico, por suas características, ocupa espaço próprio no setor de confeccionados têxteis como o melhor substituto da lã. É um produto "quente" (bom isolante térmico) e leve, muito resistente à ação dos raios solares (radiação ultravioleta) e aos agentes químicos. Não amassa e seca rapidamente. Tem larga aplicação na fabricação de artigos de inverno: agasalhos em geral, meias, gorros, cobertores, mantas e tecidos felpudos; além disso, por ser não-alergênico, é muito utilizado na produção desses mesmos artigos para uso infantil.

Elastanos - As fibras elastoméricas exercem um papel complementar em relação às demais fibras têxteis (naturais ou químicas). Sua função específica é conferir elasticidade aos tecidos convencionais (de malha ou planos), o que permite confeccionar peças de vestuário que aderem ao corpo, acompanhando as formas sem tolher os movimentos. Essa característica as torna particularmente apropriadas à confecção de roupas de praia, roupas femininas e esportivas, roupas íntimas, meias e artigos para aplicações médicas e estéticas.

As fibras elastoméricas possuem grande elasticidade (podem atingir até 5 vezes seu tamanho normal sem se romperem), resistência à abrasão e à deterioração pela ação de detergentes, loções, transpiração e diversos produtos químicos. Sua utilização se faz sempre em combinação com outras fibras convencionais em proporções que variam entre 5 e 20%.

2.6 - MATÉRIAS-PRIMAS: O PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS FIBRAS ARTIFICIAIS E SINTÉTICAS

O processo de produção das **fibras artificiais** consiste na transformação química de matérias-primas naturais. A partir das lâminas de celulose, o raio acetato e o raio viscose seguem fluxos diferentes (ANDRADE, 2001). A **viscose** passa por banho de soda cáustica e, em seguida, por subprocessos de moagem, sulfurização e maturação e, finalmente é extrudada e assume a forma de filamento contínuo ou fibra cortada. O **acetato** passa inicialmente por um banho de ácido sulfúrico, diluição em acetona, extrusão e por uma operação de evaporação da acetona, conforme ilustrado na Figura 2.

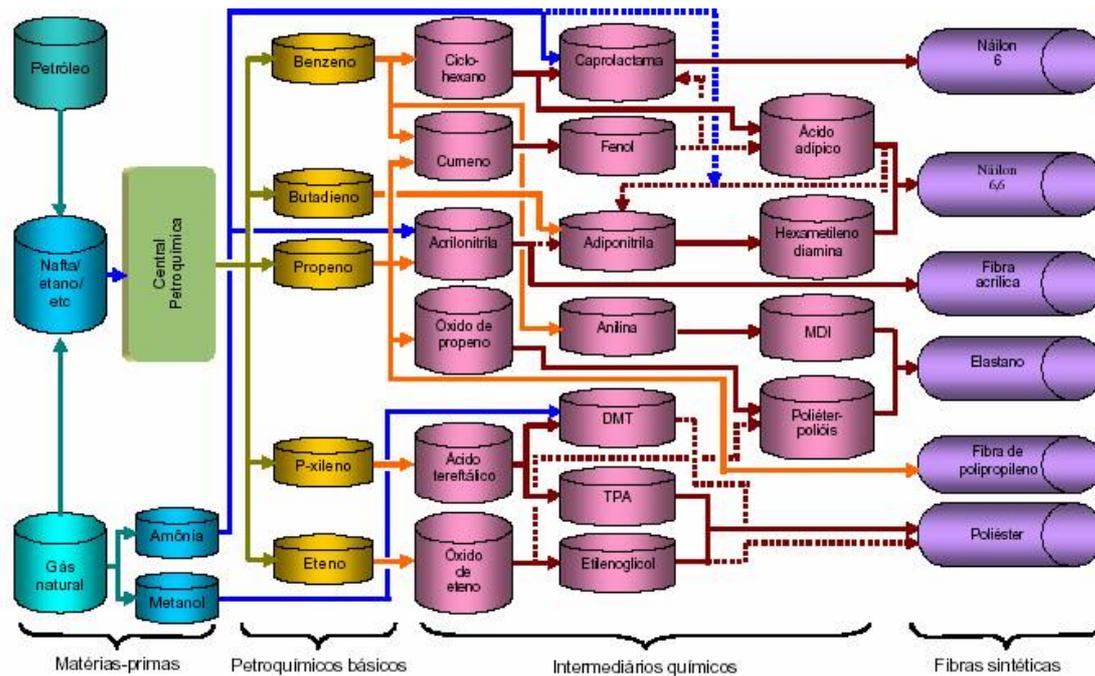


Fonte: ABRAFAS; Lyle, D.S., “*Modern Textiles*”, New York: John Wiley, 1976; Fiber manufacturers Association. Inc. Elaboração BNDES.

Obs.: As linhas tracejadas correspondem às rotas alternativas.

Figura 2 - Fluxograma Simplificado da Cadeia de Produção das Principais Fibras Artificiais

O processo de produção das **fibras sintéticas** se inicia com a transformação da nafta petroquímica, um derivado de petróleo, em benzeno, eteno, p-xileno e propeno, produtos intermediários da chamada 1ª geração petroquímica e insumos básicos para a produção destas fibras, conforme apresentado na Figura 3.



Fonte: ABRAFAS e Chauvel & Lefebvre, “*Petrochemical Processes*”, Paris: Éditions Technip, 1989. Elaboração BNDES.

Obs.: As linhas tracejadas correspondem à rotas alternativas, menos utilizadas, para obtenção do mesmo produto ou equivalente.

Figura 3 - Fluxograma Simplificado da Cadeia de Produção das Principais Fibras Sintéticas

2.7 – TEORIA GERAL DO TINGIMENTO

O tingimento é o processo de aplicação de corantes aos substratos têxteis objetivando a modificação da sua cor original. O tingimento também pode ser efetuado pela aplicação de pigmentos juntamente com ligantes (ALCÂNTARA, 1996)

De modo geral, o tingimento deve atender às seguintes características:

- Substantividade – O corante deve fazer parte integrante da fibra após o tingimento.
- Uniformidade – A cor aplicada deve ser uniforme em toda a extensão do material têxtil.
- Resistência – Resistir aos agentes desencadeadores do desbotamento, como lavagem, suor, água clorada, luz, etc.
- Economia – O tingimento deve ter todas as características anteriores sem ultrapassar as quantidades estritamente necessárias do corante, produtos auxiliares e tempo de realização.

O tingimento de produtos têxteis pode ser efetuado por três métodos, de acordo com a maneira de introdução do corante na fibra:

- Tingimento por exaustão – Difusão do corante dissolvido no banho dentro das fibras (contínuo ou em batelada).
- Tingimento com Pigmentos – Deposição do corante insolúvel sobre a fibra e fixação com um ligante.
- Tingimento com géis – Incorporação do corante à produção de fibras sintéticas.

O mecanismo de tingimento é complexo e, para melhor se entender o processo, é separado em duas etapas:

Cinética – Fase em que se determina a velocidade de deslocamento do corante para a superfície da fibra, a sua velocidade de adsorção e de difusão dentro dela e as influências

de concentração de corante e eletrólitos, pH, temperatura e relação de banho sobre estas velocidades.

Termodinâmica – Etapa que estuda os fatores que motivam a fixação do corante na fibra e que são chamados de afinidade.

Na Figura 4 são apresentadas as etapas do processo de tingimento.

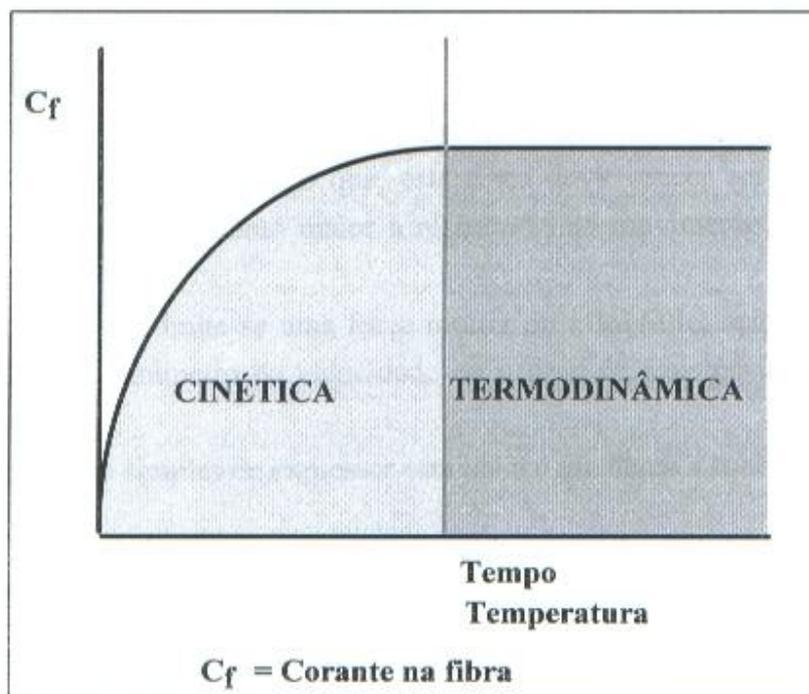


Figura 4 - Etapas do Tingimento (SALEM, 2000).

2.7.1 – Fase Cinética

Nesta fase ocorrem as seguintes etapas:

- Transferência do corante do banho para a fibra;
- Adsorção do corante na superfície da fibra;
- Difusão do corante para o interior da fibra.

A difusão ocorre conforme a “Equação de Fick”, dada pela Equação 1.

$$\frac{ds}{dt} = -D.A \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

onde

$$\frac{ds}{dt} = \text{Velocidade de difusão (ou taxa de transferência de massa)}$$

$$\frac{dc}{dx} = \text{Gradiente de concentração}$$

D = Difusividade mássica

A = Área

É na fase cinética que ocorre a maior parte dos problemas de tingimento. O fator determinante para se conseguir um tingimento igualizado e bem difundido reside no controle da velocidade de adsorção do corante pela fibra.

O estudo da cinética do tingimento é, portanto, tão importante quanto a fase de equilíbrio (fase termodinâmica).

2.7.1.1 – Velocidade instantânea de tingimento

Geralmente se confunde a velocidade em que o processo ocorre (cinética) e a força motriz que provoca o processo. A existência de uma força motriz em um sistema mecânico não é suficiente para garantir um movimento, visto que esta força deve vencer certa resistência antes que o movimento seja possível. Quanto maior a resistência ao movimento, menor a velocidade para uma determinada força (SALEM, 2000).

No tingimento admite-se uma força motriz ou afinidade, responsável para a ocorrência do fenômeno, um parâmetro de velocidade ou o grau de resistência à difusão do corante no interior da fibra.

A forma mais simples de expressar esta idéia é mediante a equação da velocidade de tingimento:

$$Vt = \frac{Ft}{R} \quad (2)$$

onde

Vt = Velocidade de tingimento

Ft = Força motriz de tingimento

R = Resistência à penetração das moléculas de corante

ou

$$Vt = Ft \times \frac{1}{R} \quad (3)$$

Ft = Parâmetro de afinidade

$\frac{1}{R}$ = Parâmetro de velocidade

A velocidade instantânea do tingimento, portanto, depende de dois fatores:

- Parâmetro de velocidade, diretamente ligado à cinética;
- Parâmetro de afinidade, ligado à termodinâmica do processo.

A velocidade de tingimento deve ser criteriosamente confeccionada em forma de uma curva, considerando o substrato, produtos e equipamento.

Esta curva deve expressar o tempo de tingimento em função da porcentagem total de corante que montará, ao alcançar o equilíbrio, tanto quanto requerido para alcançar meio esgotamento.

Muitos fatores críticos são importantes para boa igualização e reprodutibilidade. A forma desta curvas dependerá das condições de tingimento, variações da temperatura, pH, eletrólitos, etc.

Na Figura 5 é apresentada a curva de esgotamento de um tingimento.

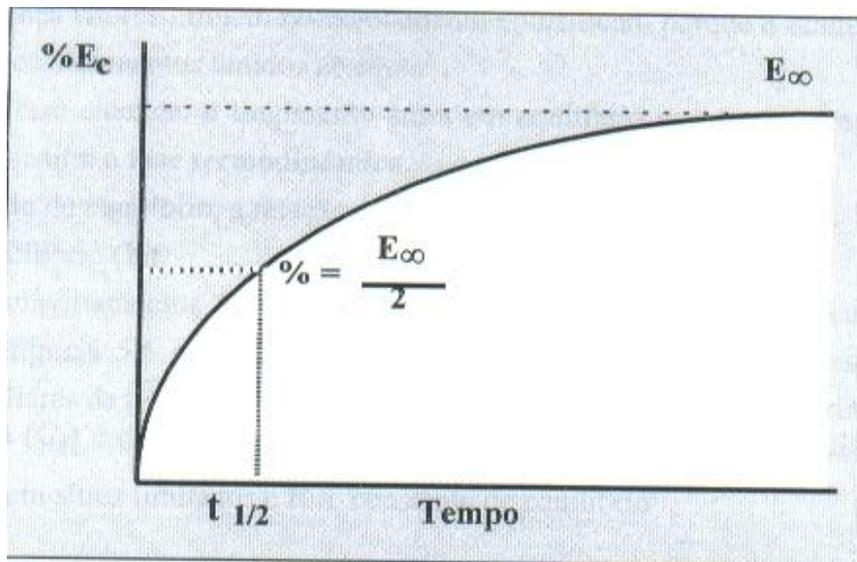


Figura 5 - Curva de Esgotamento de um Tingimento (SALEM, 2000).

onde $\%E_c$ = Percentagem de esgotamento do corante

E_∞ = Esgotamento alcançado no equilíbrio

$\frac{E_\infty}{2}$ = Meio esgotamento

$t_{\frac{1}{2}}$ = Tempo de meia tintura

2.7.2 – Fase Termodinâmica

As moléculas de qualquer composto, na forma de gás, líquido ou solução, encontram-se em um determinado grau de liberdade de movimentação, tendendo a se distribuir sobre o volume máximo acessível a elas; ao proporcionar-lhes um maior volume, tratará de se distribuir no volume total. Para se reduzir o espaço ocupado, faz-se necessária à aplicação de uma força externa.

A tendência de um sistema passar espontaneamente de um estado de alta energia a outro de menor energia é estudado pela termodinâmica, a qual relaciona as mudanças de energia no início e no final do processo, quando ocorre o equilíbrio, não considerando as fases intermediárias.

Em um sistema de tingimento pareceria existir uma contradição ao princípio de liberdade de movimento: uma solução relativamente diluída de corante se transfere em pouco tempo para um espaço bem mais reduzido na fibra. Uma força interveio para forçar as moléculas dos corantes a permanecer na fibra; esta força se conhece por afinidade (relacionada com o gradiente de concentração).

Após a fase cinética, o tingimento entra em equilíbrio com o corante remanescente no banho, o que constitui a fase termodinâmica.

No estado de equilíbrio, a relação corante na fibra / corante no banho é expressa por uma constante de equilíbrio “K”.

Três comportamentos de equilíbrio são representados por três curvas isotérmicas mostradas nas Figuras 6, 7 e 8. Estas curvas são afetadas de diferentes formas por pH, eletrólitos, auxiliares de tingimento e temperatura.

Cada curva isotérmica expressa a relação entre:

C_f = Corante na fibra

C_b = Corante remanescente no banho

S_f = Limite de saturação (quando a fibra tem sítios limitados)

K = Constante de equilíbrio

A Figura 6 ilustra a curva isotérmica de Nernst. Trata-se da curva de equilíbrio de corantes e fibras não iônicas (Corantes Dispersos / Poliéster). A distribuição é por solubilidade do corante na fibra.

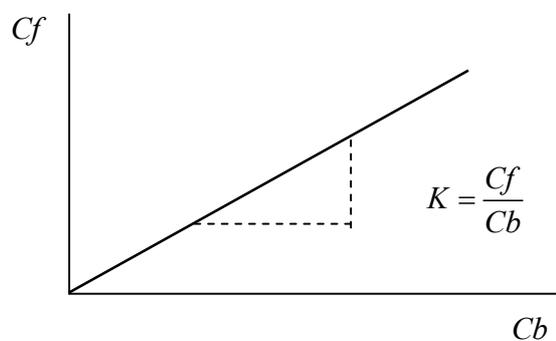


Figura 6 - Curva Isotérmica de Nernst

A Figura 7 ilustra a curva isotérmica de Langmuir. Nesta curva:

- Corantes e fibra interagem fortemente;
- Corantes e fibras tem polaridade oposta;
- Corante tem afinidade específica (limite de saturação – a fibra tem sítios limitados).

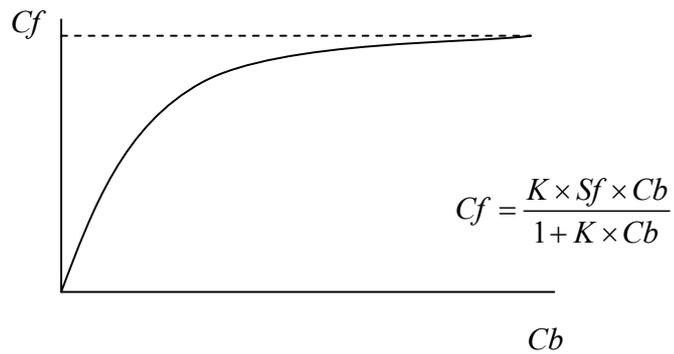


Figura 7 - Curva Isotérmica de Langmuir

Esta curva representa o equilíbrio entre:

- Corantes ácidos e Lã;
- Corantes Ácidos e poliamida;
- Corantes Catiônicos e Fibras Acrílicas;

A Figura 8 ilustra a curva isotérmica de Freundlich, onde as principais características são:

- A interação Corante / Fibra é fraca;
- As ligações Corante / Fibra são por:
 - Pontes de Hidrogênio
 - Forças de Van der Waals

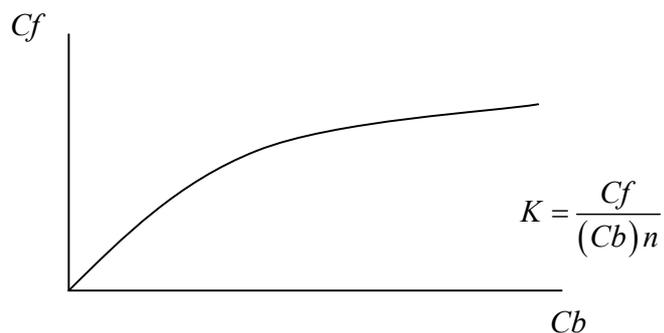


Figura 8 - Curva Isotérmica de Freundlich

Esta curva representa o equilíbrio entre:

- Corantes Diretos e Fibras Celulósicas.

2.8 – FIBRA DE POLIÉSTER

As Normas ISO 2076 e a Diretiva UE definem o nome genérico poliéster (PES) como “fibra composta de macromoléculas lineares cuja cadeia contém um mínimo de 85% em massa de um éster de um diol e do ácido tereftálico” (GUILLÉN, 2003).

2.8.1 – Síntese da Fibra

A fibra de poliéster consiste de uma macromolécula caracterizada por inúmeras funções multiésteres. A sua produção é baseada em reação de condensação de um ácido dicarboxílico com um glicol. Usualmente emprega-se ácido tereftálico e etileno glicol, conforme ilustrado na Figura 9.

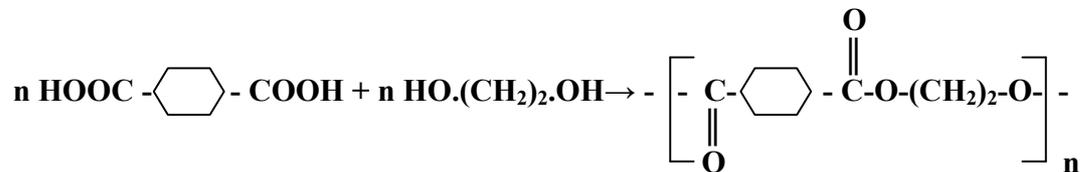


Figura 9 - Síntese do Poliéster

O condensado é fiado em feiras (“*spinnerets*”) contra ar quente e, em seguida, estirado.

A Figura 10 ilustra o fluxo de produção das fibras de poliéster.

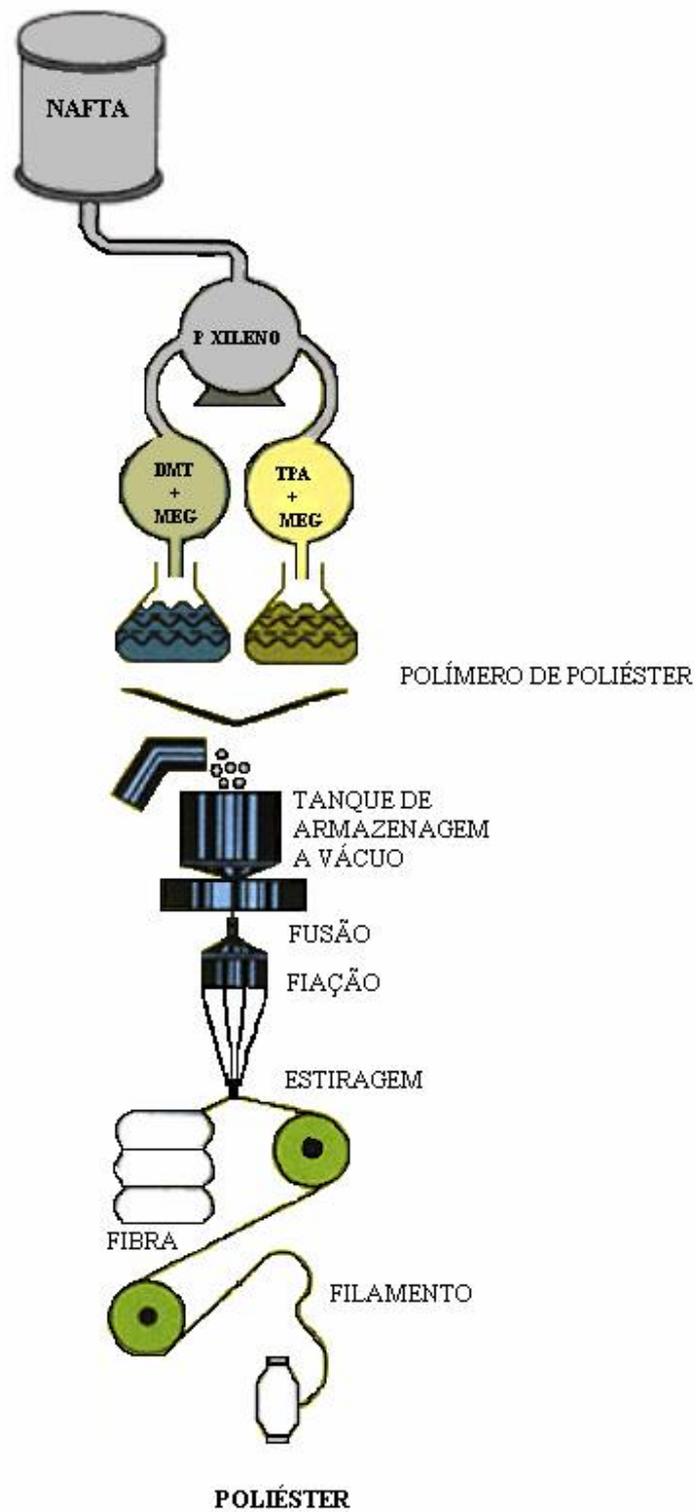


Figura 10 - Fluxo de Produção das fibras de Poliéster

As cadeias ficam muito orientadas e cristalizadas, o que leva a fibra a ter uma alta compactação e coesão interna, tornando muito difícil a penetração do corante. As condições de tratamento durante a produção da fibra influenciam o grau de orientação da cadeia molecular e, em consequência, seu poder de adsorção do corante. Tratamentos posteriores à quente, com ou sem tensão (termofixação, texturização) também afetam esta propriedade.

Durante a síntese são produzidos, em maior ou menor proporção, trímeros, denominados oligômeros, que ficam dentro do polímero. Os oligômeros podem se desligar da fibra durante o tingimento e depositar-se na sua superfície, causando problemas no enrolamento ou na fiação.

Na Figura 11 é ilustrada a estrutura química de um oligômero e na Figura 12, uma fibra de poliéster com oligômeros.

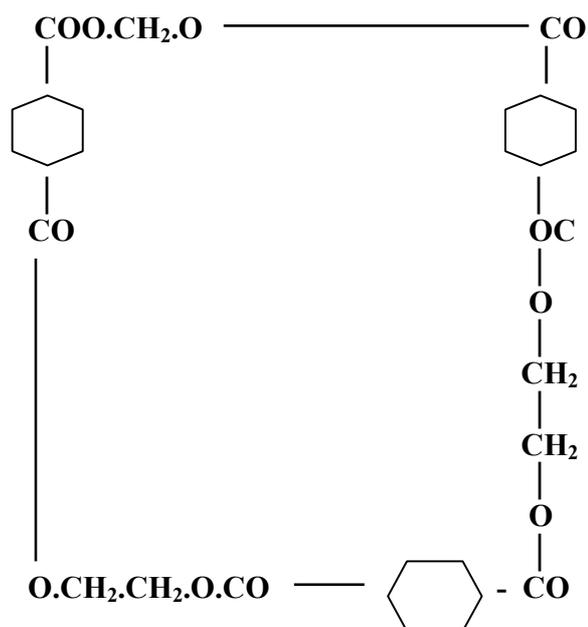


Figura 11 - Estrutura Química de um Oligômero

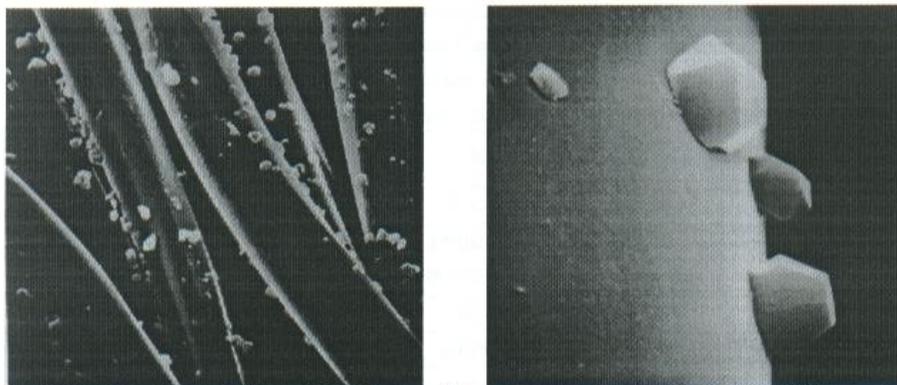


Figura 12 - Fibra de Poliéster com Oligômeros (SALEM, 2000).

2.8.2 – Estrutura

A diferença estrutural mais importante entre as fibras sintéticas consiste em que a fibra de poliéster rapidamente resfriada é de natureza amorfa e a cristalinidade se desenvolve quando estirada (CAMMIDGE, 1999).

Na Tabela 8, estão apresentados os diferentes estados da fibra combinando cristalinidade e orientação.

Tabela 8 - Cristalinidade versus Orientação

ESTADO DA FIBRA	MODELO ESTRUTURAL
Fibra após a extrusão	Amorfo – desorientada
Fibra estirada a frio	Amorfo – orientada
Fibra extruída e tratada termicamente	Cristalina – desorientada
Fibra estirada a quente ou fibra estirada a frio e resfriada	Cristalina - orientada

Fonte: Fibras de Poliéster, Joaquim Gacén Guillen – ed. UPC – Terrasa 1991.

As técnicas para a determinação do modelo estrutural, no qual se define o grau de cristalinidade e orientação empregados, são: Difração de raios X, Espectroscopia IR e Análise Térmica Diferencial – DSC (CAMMIDGE, 1999).

2.8.3 – Propriedades Físicas da Fibra de Poliéster

As fibras de poliéster possuem uma massa específica de $1,38 \text{ g/cm}^3$ e apresentam uma seção transversal normalmente circular; porém existem variantes com seções transversais sob formas especiais (tri, penta, octolobulada). Sua tenacidade oscila entre 23 e 80 cN/tex (OPPERMANN, 1999).

Estes valores dependem da estiragem da fibra, da temperatura de estabilização (orientação e cristalinidade) e do peso molecular.

As fibras de poliéster são menos elásticas que outras fibras sintéticas, porém suas características de resistência ao amassamento, rigidez e deformação são bem superiores.

As fibras de poliéster possuem alta resistência à tensão e ao calor (acima de 200°C). Fundem-se a aproximadamente $250^\circ\text{C} / 260^\circ\text{C}$, exceto alguns tipos quimicamente modificados, onde sua temperatura de transição vítrea é da ordem de 70°C . Em contato com a chama, fundem-se e gotejam; sua temperatura de termofixação oscila entre 150°C e 220°C . São termoplásticas, porém termofixáveis.

Possui moderada condutividade térmica, alta resistência à abrasão e boa estabilidade à luz.

2.8.4 – Propriedades Químicas da Fibra de Poliéster

As fibras de poliéster são altamente hidrófobas, o que dificulta o seu processamento na indústria têxtil e requer processos em condições mais severas. O poder de umectação e a capacidade de absorver água do material fibroso são fundamentais para o processamento químico e sua funcionalidade. As propriedades da superfície das fibras podem ser alteradas através da modificação da parte química dos componentes do polímero ou através da aplicação de acabamentos. OXTEM et al. (1999) observaram em seus estudos que o tratamento de tecidos de poliéster com plasma a baixa temperatura promove uma melhora na hidrofiliidade, tingibilidade e repelência a sujidades.

CRAM et al. (1998), em seu primeiro trabalho sobre o tratamento de tecidos de poliéster, especialmente o PET (Poli etilenotereftalato), com 5 diferentes lipases, verificaram um aumento na hidrofiliidade e nas propriedades de absorção.

As fibras de poliéster se dissolvem em fenóis, ácidos cloroacéticos em alguns hidrocarbonetos clorados a altas temperaturas. Possuem boa resistência a ácidos e agentes biológicos (CEGARRA, 1980).

Tratamentos alcalinos em altas temperaturas saponificam a fibra, podendo até destruí-la.

Alguns produtos, conhecidos como “*carriers*”, atuam como plastificantes da fibra, permitindo seu tingimento à pressão atmosférica. Possui caráter hidrófobo com cadeia cristalina muito compacta e orientada, dificultando a adsorção e difusão dos corantes.

Utilizam-se temperaturas elevadas no tingimento: entre 120°C e 130°C, ou a 100°C na presença de “*carriers*”.

2.8.5 – Influência dos Tratamentos Térmicos

A termofixação dos tecidos de poliéster tem como objetivo estabilizar a forma e as dimensões dos tecidos, de modo a que estes não ofereçam problemas na confecção e no uso. Essa operação pode ser aplicada em temperaturas nominais compreendidas entre 160°C e 220°C e tempos de 30 a 120 segundos. Nessas condições, pode-se afirmar que existe uma excelente correlação linear entre a cristalinidade e a temperatura de termofixação, porém a termofixação não produz modificações no peso molecular do Poliéster, nem em sua distribuição; também não modificam o conteúdo de grupos carboxílicos terminais. O número de oligômeros superficiais dos substratos termofixados aumenta entre as temperaturas efetivas de 162 e 216°C, mantendo-se constantes depois disso (GACÉN, 2001).

2.9 – CORANTES ADEQUADOS PARA POLIÉSTER – CORANTES DISPERSOS

Ao contrário de outras fibras, a fibra de poliéster não tem grupos polares e, por este motivo, não podem ser tingidas por mecanismos iônicos, com corantes hidrossolúveis como os ácidos, catiônicos, diretos, etc. Somente é possível tingir poliéster com corantes dispersos, não iônicos e praticamente insolúveis em água fria.

Os corantes dispersos foram descobertos em 1920 ao se tentar resolver o problema de tingimento de acetato de celulose, pois na época não existiam corantes solúveis em água para tal tingimento.

Os corantes dispersos são aplicados em dispersões aquosas, sendo que o tamanho das partículas em dispersão é da ordem de 0,5 a 1 μ . Possuem limitada solubilidade em água fria (somente uns poucos mg/L).

Uma dispersão estável de tão pequenas partículas só é possível mediante à adição de agentes dispersantes, os quais formam uma camada protetora ao redor das partículas de corantes, prevenindo contra uma aproximação destas, o que ocasionaria uma aglomeração dos corantes no tingimento com resultados não adequados na aplicação em tecidos.

Os dispersantes são incorporados na última etapa na síntese dos corantes dispersos, durante a moagem, pois o pigmento se separa da reação em forma, geralmente cristalina. Faz-se necessário transformá-lo em suspensões estáveis e uniformes com um tamanho de partícula muito pequeno, na ordem de 0,5 – 2,0 nm. Para isso, é necessário submeter os cristais a um processo de maturação em presença de agente dispersante ou através de um método que dê como resultado uma dispersão estável e de fácil aplicação (CEGARRA, 1980).

O fenômeno físico-químico ocorre quando agentes tensoativos estão presentes na dispersão aquosa, e a adsorção ocorre por parte da partícula do corante finamente dividido sobre uma das várias interfaces do sólido. Esta adsorção possui os seguintes efeitos:

- a – Diminuição na tensão superficial;
- b – Estabilização da interface por formação de uma camada interfacial.

Estes efeitos acontecem porque o agente tensoativo quando chega à superfície do sólido se coloca de tal maneira que os grupos hidrofilicos se orientam para a fase aquosa e,

em consequência, os grupos hidrofóbicos se orientam para a superfície do sólido, criando uma interface que é capaz de estabilizar a dispersão.

Segundo a natureza do grupo hidrofílico, os dispersantes que se utilizam para a preparação e aplicação dos corantes dispersos são aniônicos.

No processo de tingimento, também ocorre o emprego de dispersantes.

2.9.1 – Propriedades dos Corantes Dispersos

As principais propriedades dos corantes dispersos são:

- Corantes não iônicos (apolares)
- Estrutura química: azo ou antraquinônico
- Solubilidade: poucos mg/L em água fria; aumenta com o aumento de temperatura podendo alcançar bem mais que 100 mg/L na temperatura de tingimento.
- Sublimação: é a única classe de corantes que tem esta propriedade, isto é, mediante calor seco passam do estado sólido (como se encontram na fibra após o tingimento) para o estado gasoso. A temperatura em que um corante sublima é função da porcentagem aplicada e estrutura química do corante. Corantes de baixa energia sublimam em temperaturas mais baixas. A sublimação pode ocorrer durante a termofixação do substrato. Conforme o estágio de fabricação, a termofixação pode ser anterior ou posterior ao tingimento e, devido a isto, a escolha do corante é muito importante.

LEE et al. (2000) desenvolveram uma técnica de tratamento posterior dos artigos tintos com corantes dispersos derivados vinilsulfônicos, visto que estes corantes possuem uma solubilidade temporária na superfície da fibra, tendo com isso problemas nos índices de solidez. Para remoção destes corantes temporariamente solúveis, os autores utilizaram o sulfito de sódio, pois o residual vinilsulfônico é atacado pelo ânion sulfito, via reação de adição, convertendo-o num derivado solúvel, com baixa afinidade pela fibra de poliéster .

2.9.2 – Classificação dos Corantes Dispersos

Os corantes dispersos aplicáveis para poliéster são classificados de acordo com sua estrutura e tamanho molecular em: de baixa, média e alta energia (Grupos **B**, **C** e **D**). Há

um grupo denominado **A**, de muito baixa energia e que são empregados somente para Acetato ou Poliamida e não são recomendados para Poliéster devido à baixa solidez à sublimação. Considera-se, aqui, a energia necessária para se conseguir a adsorção e difusão na fibra.

Os corantes de alta energia têm moléculas muito grandes e, devido a isso, exigem temperaturas mais altas e maiores tempos de tingimento. Esses corantes são de baixa migração e muito boa solidez à sublimação.

Por outro lado, os corantes de baixa energia têm moléculas menores, o que explica a sua baixa solidez à sublimação e melhor migração. Os corantes de média energia têm tamanho molecular médio e moderada solidez à sublimação e média migração.

Na Tabela 9 é apresentada a classificação dos Corantes Dispersos, conforme suas características energéticas, estrutura molecular e propriedades de aplicação.

Tabela 9 – Corantes Dispersos de Baixa, Média e Alta Energia

PROPRIEDADES	GRUPO B	GRUPO C	GRUPO D
Energia	Baixa	Média	Alta
Molécula	Pequena	Média	Grande
Solidez à Sublimação	Baixa / Média	Média / Boa	Muito Boa
Migração	Boa	Moderada	Baixa
Difusão na Fibra	Rápida	Média	Lenta
Sensibilidade à Variação de Afinidade da Fibra	Baixa	Média	Média / Alta
APLICAÇÃO			
Esgotamento	Fervura <i>c/ Carrier</i> HT*	Fervura <i>c/ Carrier</i> HT*	HT*
Intensidade	Clara / Média	Média / Escura	Escura
Fixação após Tingimento	Não	Depende de Tonalidade	Sim

Fonte: SALEM, 2000.

HT* - Equipamento utilizado para tingimentos a altas temperaturas

Na Figura 13 é apresentada a representação da estrutura de corantes dispersos de baixa, média e alta energia.

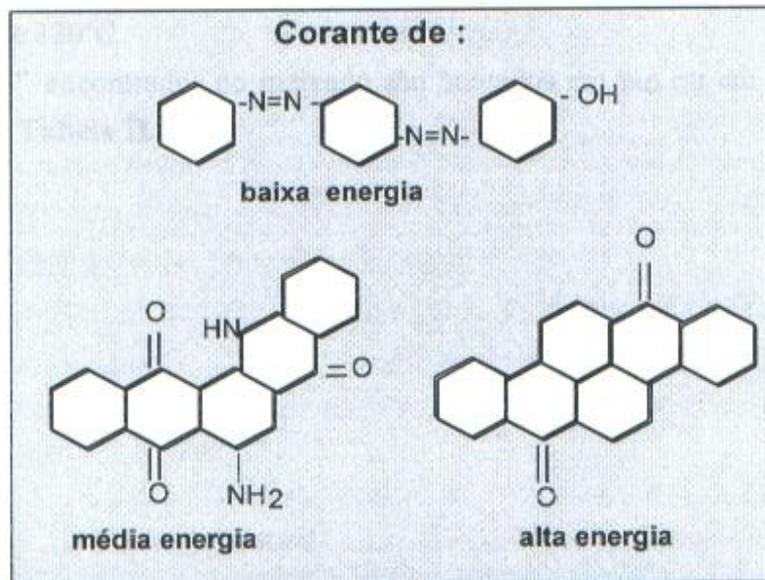


Figura 13 - Representação da Estrutura de Corantes Dispersos de Baixa, Média e Alta Energia (SALEM, 2000).

2.10 – TINGIMENTO DA FIBRA DE POLIÉSTER

A acessibilidade dos Corantes Dispersos na fibra de poliéster é muito difícil devido à sua estrutura cristalina e de alta orientação.

Utilizam-se duas formas de minimizar o problema da difusão dos corantes nas fibras de poliéster:

- Aumentar a acessibilidade na fibra mediante o uso de agentes transportadores denominados “*carriers*” que temporariamente dilatam os espaços intermoleculares das fibras.
- Aumentar a velocidade de difusão pelo aumento da temperatura de tingimento.

2.10.1 – Tingimento de Poliéster sem o Uso de Agentes Transportadores “Carriers”

É um processo utilizado quando se querem tingir cores mais claras e quando se utilizam corantes de rápida difusão; porém os índices de solidez à sublimação são muito baixos pois os corantes penetram muito pouco na fibra. (CARRION, 2000).

O método de tingimento consiste em dispersar o corante com um agente não iônico numa quantidade compreendida entre 0,5 a 1,0 g/L, ajustar o pH a 5,5 com ácido acético, iniciando o processo a 60°C e elevando a temperatura em 30 a 40 minutos a 100°C, mantendo esta temperatura por pelo menos 60 minutos (CARRION, 2000).

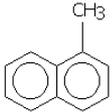
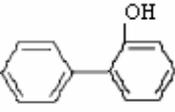
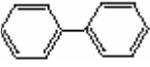
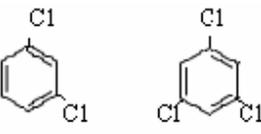
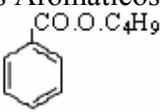
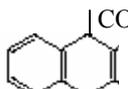
2.10.2 – Tingimento de Poliéster Mediante o Uso de Agentes Transportadores “Carrier”

Algumas fibras, como o Poliéster e Triacetato, são muito difíceis de serem tingidas à temperatura ambiente, pois a velocidade de migração do corante é extremamente lenta. No caso dos poliésteres, que possuem temperatura de transição entre 69 - 80°C, para obtermos uma perfeita montagem dos corantes, faz-se necessário alcançar a temperatura de aproximadamente 130°C. Para auxiliar nestes tingimentos, utilizam-se compostos de baixa massa molecular cuja função é transportar o corante disperso para o interior da fibra. Estes compostos são chamados de “Carriers”, que geralmente são à base de fenóis, aminas, hidrocarbonetos aromáticos, ésteres, etc. No caso específico de poliéster, os mais utilizados são ortofenilfenol, difenilo e benzenos clorados. Os “carriers” são empregados em circunstâncias especiais (CARRION, 2000):

- Quando não se dispõe de maquinário para trabalhar sob pressão,
- Quando se tingem misturas de poliéster e lã. A lã, quando não se adiciona um protetor, não suporta temperaturas acima de 106°C,
- Também, misturas com elastômeros podem ser sensíveis e, nestes casos, sob orientação do fabricante da fibra, usam-se “carriers” e tingem-se em temperaturas abaixo de 130°C.

Os principais tipos de “*carriers*” encontrados no mercado mundial são ilustrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Tipos de “*Carriers*” Encontrados no Mercado Mundial.

Nome / Fórmula	Vantagens	Desvantagens
Metil Naftaleno 	<ul style="list-style-type: none"> - Máximo rendimento - Biodegradável 	<ul style="list-style-type: none"> - Afeta solidez à luz - Odor forte e persistente - Em altas concentrações reduz a subida do corante
0-Fenil Fenol 	<ul style="list-style-type: none"> - Não breca a subida dos corantes sem alta concentração - Adequado para tons escuros - Menor odor que o 1º grupo - Biodegradável 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor rendimento econômico que o 1º grupo - Não promove migração - Afeta solidez à luz - Maior sujamento da lã
Difetil 	<ul style="list-style-type: none"> - Promove migração - Cobre barramentos - Afeta pouco a solidez à luz - Biodegradável 	<ul style="list-style-type: none"> - Facilmente produz manchas quando aplicado a fervura
Hidrocarbonetos Clorados di ou tricloro Benzeno 	<ul style="list-style-type: none"> - Muito boa migração - Boa cobertura de barramentos - Não breca a subida dos corantes em altas concentrações - Não inflamável - Não afeta ou afeta pouco a solidez à luz 	<ul style="list-style-type: none"> - Muito tóxico - Baixa biodegradabilidade
Ésteres Aromáticos  Benzoato de butilo  Cresocinato de Metilo	<ul style="list-style-type: none"> - Boa migração - Boa cobertura de barramentos - Boa igualização - Não afeta ou afeta muito pouco a solidez à luz - Biodegradáveis 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo rendimento econômico - Alta demanda Bioquímica de Oxigênio.

Fonte: SALEM, 2000.

O aumento da acessibilidade dos corantes dispersos à fibra de poliéster é explicado por inúmeras teorias, todas baseadas em uma das alternativas:

A - Efeito dos “carriers” sobre os corantes no banho:

- “Carriers” e corantes formam complexos que mais facilmente se difundem na fibra.
- “Carriers” solubilizam os corantes, que melhor se difundem desta forma.
- “Carriers” formam na superfície da fibra uma película, através da qual o corante se solubiliza e se difunde na fibra.

B - Efeito dos “carriers” sobre os corantes na fibra:

- O “carrier” contém grupos hidrófilos, que aumentam a atração da fibra por água, criando um meio pelo qual o corante se dissolve e se difunde (SALEM, 2002).

2.10.3 – Tingimento de Poliéster à Alta Temperatura

A velocidade do tingimento aumenta com o aumento de temperatura. A temperaturas muito baixas, inferiores a 70°C, as cadeias poliméricas encontram-se quase que paralisadas e, na medida em que se aumenta a temperatura, aumenta a vibração, aumentando a mobilidade de segmentos poliméricos nas regiões amorfas, abrindo cavidades suficientemente grandes, através das quais o corante pode se difundir. O volume livre do polímero aumenta com o aumento da temperatura.

Há duas maneiras de transmitir esta energia de ativação:

- Em tingimentos por esgotamento em equipamentos fechados, com temperaturas de 128°C / 130°C sob pressão de aproximadamente 3,5 atmosferas. Esse processo é denominado de HT (alta temperatura).
- Tingimento em tempos curtos de 60 a 120 segundos com calor seco a 200 / 220°C no processo denominado Thermosol.

2.10.4 - Tingimento de Poliéster por Esgotamento – Processo Convencional e em Meio Ácido

Utilizando-se o processo de tingimento de poliéster a alta temperatura, freqüentemente ocorrem tingimentos desiguais, provocando reprocessos. Para evitar isso, as velocidades de aquecimento são lentas e os tempos de fixação prolongados. Apesar dessas medidas preventivas, nem sempre os resultados são bons.

Com o aquecimento lento, pretende-se assegurar uma montagem uniforme e, com o prolongamento do tempo a 130°C, procura-se garantir:

- A completa difusão do corante, especialmente em cores escuras e com corantes de alta energia.
- A igualização mediante migração.

Usualmente é feita uma lavagem redutiva posterior, conforme ilustra a Figura 14. Com isto pretende-se eliminar todo o corante superficial que não difundiu para o interior da fibra e que reduziria a solidez do tingimento.

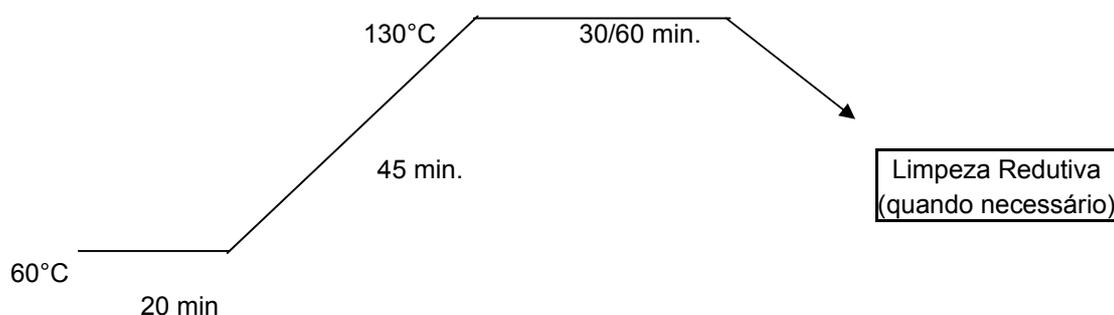


Figura 14 - Tingimento Convencional (por esgotamento) de Poliéster

2.10.5 - Tingimento de Poliéster em Meio Alcalino

A fibra de poliéster vem sendo tingida desde seu lançamento em meio ácido. Pesquisas revelam benefícios que um tingimento em meio alcalino pode proporcionar. Empresas fabricantes de corantes estão lançando corantes que resistem em banhos alcalinos e alta temperatura (PROCHNOW, 2001).

WALLES et al. (2000) desenvolveram um procedimento de tingimento alcalino para fibras de poliéster, visando eliminar eventuais problemas de qualidade gerados pela formação de depósitos aglomerados de oligômeros. Um sistema de tamponagem do pH e uma seleção crítica dos corantes utilizados fizeram parte destas observações. Em condições convencionais, a fibra de poliéster é tingida a um pH de 4,5 a 5,0, apesar dos tratamentos prévios e dos tratamentos posteriores serem alcalinos. Para executar o tingimento a um pH alcalino, utiliza-se uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, que atuam como tampão, agindo de forma a solubilizar os oligômeros presentes, visto que muitos corantes se dispersam em meio alcalino (pH entre 8,5 a 9,5). Em função disto, é necessário se selecionar corantes que possuam pH de dispersão alcalino e ainda utilizar um dispersante resistente neste meio.

As vantagens de se poder executar todo o processamento em meio alcalino são:

- Simplificação do controle;
- Economia no enxágüe e neutralização;
- Pouca importância de eventual arraste de álcali ao banho de tingimento;
- Detergência superior sobre impurezas em meio alcalino;
- Redução de tempo total;
- Mínima formação dos oligômeros;
- Máquinas de tingimento limpas por maior tempo;
- Quantidade mínima de corante residual na superfície da fibra;
- Maior facilidade na limpeza posterior ou em alguns casos eliminação.

Estas vantagens são consequência da superior solubilização de gomas e ensimagens e saponificação dos oligômeros que migravam da fibra para o banho. Em ambiente alcalino, a extração dos oligômeros da fibra demonstrou-se bem mais intensa que no processo ácido.

2.10.6 – Mecanismo do Tingimento

Os corantes dispersos são de baixa solubilidade em água fria, variando de corante para corante, mas da ordem de poucos mg/L. A solubilidade aumenta com a temperatura, atingindo algumas centenas de mg/L na temperatura de tingimento.

Conforme ilustrado na Figura 15, no início da Fase **A**, algumas moléculas do corante se dissolvem. Com o aquecimento do banho, a energia térmica aumenta a atividade das moléculas dissolvidas e estas, ao se aproximarem da superfície da fibra, começam a ser adsorvidas – Fase **B**. Em seguida, em temperaturas mais altas, o corante migra para o interior da fibra – Fase **C**.

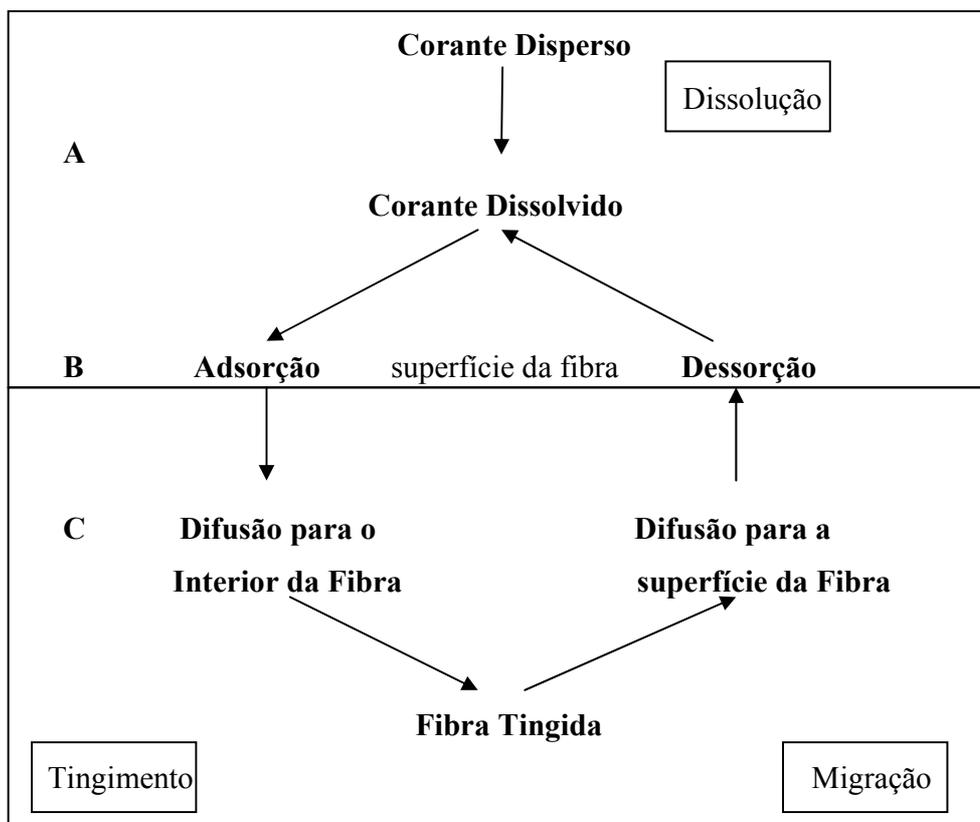
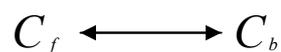


Figura 15 - Mecanismo do Tingimento de Poliéster

Na medida em que o corante se difunde, mais corante é adsorvido e mais partículas se dissolvem. Esse processo cinético depende do corante e de sua quantidade. A velocidade do tingimento é função da solubilidade e das velocidades de adsorção e difusão.

Depois de determinado tempo, na temperatura de tingimento, usualmente chamada temperatura de fixação, o sistema entra em equilíbrio (fase termodinâmica), conforme a curva isotérmica de Nernst:



$$K = \frac{C_f}{C_b} \quad (4)$$

onde,

C_f = Corante na Fibra

C_b = Corante no banho

K = Constante de equilíbrio

2.10.7 – Auxiliares Utilizados no Tingimento de Fibras de Poliéster

- Dispersante: mantém a dispersão e garante a distribuição uniforme no banho.
- Igualizante: promove a adsorção uniforme do corante pela fibra e aumenta a afinidade corante/banho.
- “*Carriers*”: aumentam a difusão do corante na fibra sendo os tingimentos realizados a temperaturas menores que 130°C.
- Ácido: evita a redução ou hidrólise do corante.
- Solução Tampão: garante a estabilidade do pH durante todo processo.
- Antiquebradura: evita o amassamento do substrato durante o tingimento.

2.11 – MICROFIBRAS DE POLIÉSTER

As microfibras representam uma revolução tecnológica de fibras químicas. São mais finas e apresentam uma relação custo/benefício melhor que a seda natural. O seu toque é suave, proporcionando um aspecto “*macio*” ao artigo e eliminando o desconforto do sintético.

As microfibras são filamentos muito finos de poliéster ou poliamida. A estrutura química da fibra é igual a de uma fibra sintética de geração anterior; o que difere é o diâmetro do filamento. Na Tabela 11 é apresentado o título das microfibras em comparação com o das demais fibras de menor finura.

Tabela 11 - Título das Microfibras Comparadas às Demais Fibras

TÍTULO DAS FIBRAS	FIBRAS
Dtex*	* Dtex = decitex = 1 g/10.000 m
> 7	Grossas
7 – 2,4	Médias
2,4 – 1	Finas
1 – 0,3	Microfibras
< 0,3	Supermicrofibras

Os fios de microfibras são definidos por sua denominação numérica. Por exemplo, fio 100 Dtex f 140 é o fio de 100 Dtex, contendo 140 fibrilas. Isto significa que cada fibrila tem um título unitário de $100/140 = 0,7$ Dtex.

A Figura 16 ilustra microfotografias da espessura de fibras naturais com microfibras.

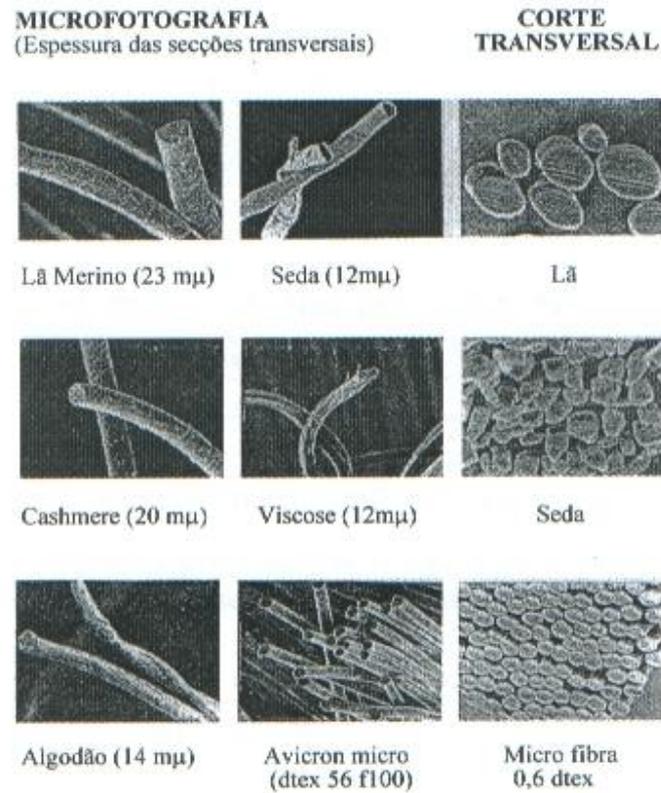


Figura 16 - Comparação da Espessura de Fibras Naturais com Microfibras
(SALEM, 2000)

Microfibras são tingidas com as mesmas classes de corantes das fibras sintéticas tradicionais. Assim, microfibras de poliéster são tingidas com corantes dispersos e de poliamida com corantes ácidos.

2.11.1 – Propriedades das Microfibras

As microfibras possuem elevada superfície específica. Na medida em que diminui a circunferência das fibras, aumenta a superfície global do fio. Na Figura 17 estão ilustrados os fatores de ampliação da superfície externa de três fios de mesmo título, porém com diferentes finuras da fibrila. Quanto menor a finura, maior o número de fibrilas.

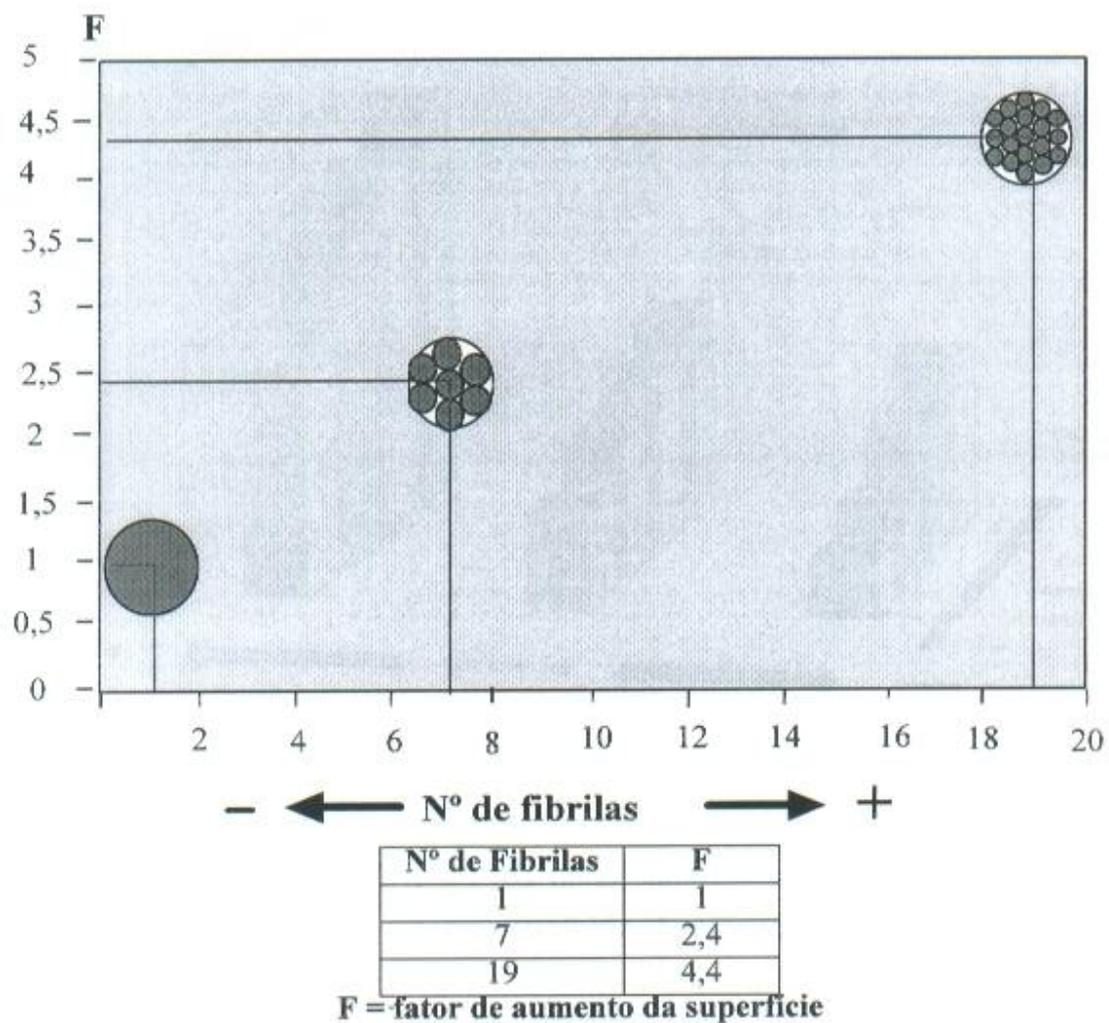


Figura 17 - Superfície da Fibra

As microfibras são tingidas em cores mais claras que as fibras de maiores títulos, quando se emprega a mesma porcentagem de corante. Isso ocorre devido:

- a superfície de uma fibra reflete uma certa porcentagem da luz incidente. Essa porção de luz refletida independe da quantidade de corante mas do aumento de sua superfície: quanto mais fina a fibra, maior a superfície e maior a reflexão de luz. Essa maior reflexão da superfície reduz a reflexão que vem do interior.
- se aparte da luz é refletida pela superfície, menor porção de luz alcançará o interior da fibra e menor será a reflexão das camadas internas.

A - Forma e Grau de Matificação das Fibras

Além do diâmetro, deve-se considerar o grau de matificação das fibras, ou fios. Quanto maior o grau de matificação (opacidade), há necessidade de maior porcentagem de corante para uma determinada intensidade de cor. Esse fator não é específico de microfibras.

B – Efeito Sobre a Solidez à Luz

Na medida em que aumenta a finura das fibras, aumenta a superfície externa exposta à luz provocando maior destruição da cor, o que pode ser interpretado como piora da solidez à luz do mesmo corante.

2.11.2 – Tingimento de Microfibras

As microfibras são tingidas com as mesmas classes de corantes e por processos bastante semelhantes aos empregados para as fibras normais correspondentes, uma vez que ambas tem as mesmas estruturas químicas.

Há algumas diferenças que devem ser consideradas.

A – Escolha dos Corantes

Para o tingimento de microfibras de PES, deve-se proceder a uma escolha adequada dos corantes, considerando-se intensidade da cor e solidez.

Já foi mencionada a necessidade de emprego de maior quantidade de corante para se alcançar a cor. Por este motivo devem-se selecionar corantes que atinjam a cor com porcentagens de aplicação razoáveis. Com determinados corantes, devido aos limites de saturação, não se alcança a intensidade desejada.

B – Processos

Em linhas gerais os processos são iguais, recomendando-se, em função da intensidade da cor, certos cuidados na adição inicial dos corantes (de preferência: adições parceladas) e, especialmente, em cores claras e velocidade de aquecimento controlada.

2.12 – FIBRA DE ELASTANO

As fibras de Elastano são compostas por macromoléculas lineares. São formadas por polímeros de alto peso molecular. Compõem-se principalmente de 85% de poliuretano segmentado. Por causa da sua estrutura química, as fibras de Elastano são extremamente deformáveis. Normalmente a fibra de Elastano pode se deformar de 400 % a 800 %. Uma vez aplicada à força de deformação, a fibra recupera completamente sua forma inicial.

Na Figura 18 ilustra uma fibra de elastano.

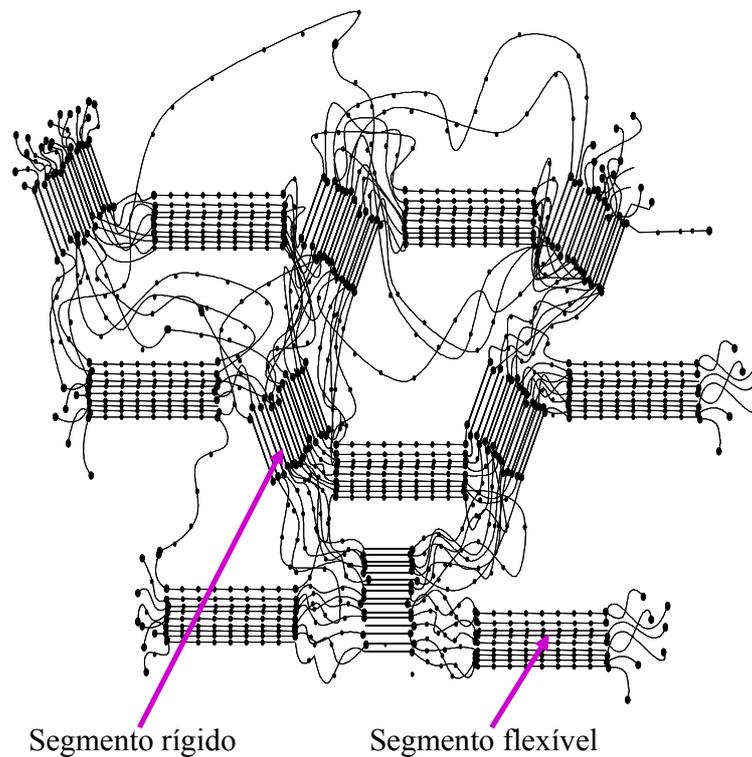


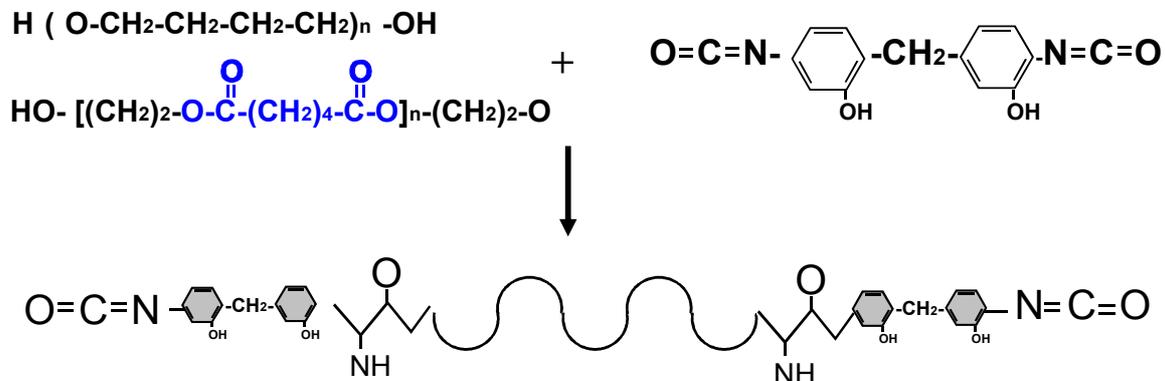
Figura 18 - Fibra de Elastano

O poliuretano segmentado é composto de um segmento rígido cristalino, com orientação no sentido do comprimento e um segmento flexível amorfo. Os segmentos flexíveis estão sob a forma de aglomerações desordenadas. Quando estes últimos são estirados para uma configuração mais orientada, os segmentos rígidos atuam como resistentes a esta força, buscando recuperar a sua forma original.

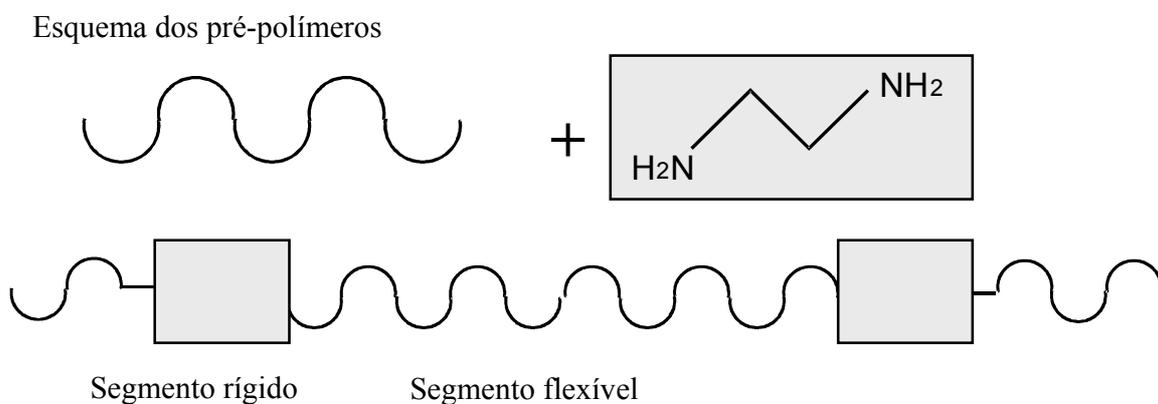
2.12.1 – A Produção de Fibras de Elastano

As fibras de elastano são produzidas pela reação por adição de di-isocianatos com glicóis:

A – Nível: Produção dos segmentos flexíveis



B – Nível: Prolongamento da cadeia e construção dos “Segmentos rígidos”



Para garantir um processo produtivo seguro, é necessário que as fibras de elastano tenham um acabamento com óleo de silicone. A parte residual deste óleo de silicone deverá ser eliminada na preparação. Uma eliminação incompleta proporcionaria uma queda muito grande na resistência à elasticidade da fibra. O óleo contém ácidos graxos que podem atacar e amarelar a fibra de elastano.

A Figura 19 ilustra uma fibra de Elastano acabado com Óleo de Silicone.

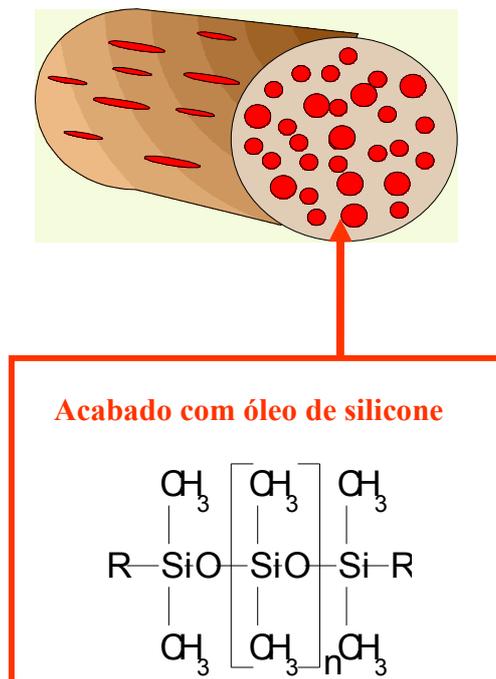


Figura 19 - Fibra de Elastano Acabada com Óleo de Silicone

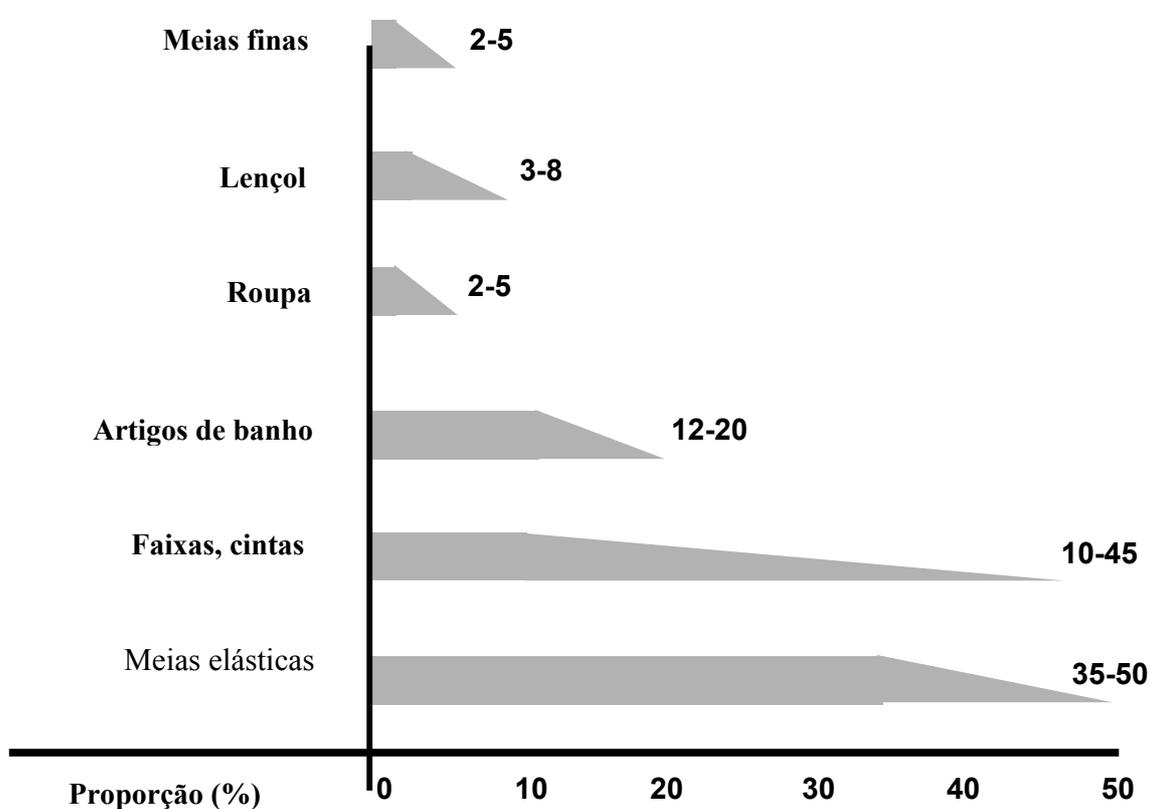
Entre 2% e 5% de lubrificante à base de óleo de silicone tem que ser aplicado durante a manipulação de fios com filamento de Elastano. Esse óleo forma um filme protetor na superfície do fio de elastano que garante uma estrutura de pontos / malha perfeita. Como resultado tem-se.

- Lisura superficial melhorando o deslizamento e evitando que os fios sejam atritados entre si. De outra maneira, qualquer outro processamento na fabricação do fio não seria possível;
- Nenhuma flutuação da tensão nos dispositivos nas máquinas da fiação;
- Os fios não ficam colados.

2.12.2 - A Presença do Elastano nos mais Diferentes Substratos Têxteis.

O mercado dos elastanos está se expandindo. A incorporação de filamento de elastano possibilita a produção de artigos elásticos com extraordinária elasticidade permanente e estabilidade dimensional. Em combinação com poliamida e poliéster, o elastano pode ser usado na fabricação de alta qualidade de roupas íntimas, roupas para natação, para esporte e lazer e meias. Em cada ano, são produzidas no mundo inteiro cerca de 200.000 toneladas de artigos de fibras sintéticas contendo elastano, acompanhando o aumento do consumo (BAYER SA, 1995).

A Figura 20 ilustra a presença do elastano nos diferentes substratos têxteis.



Fonte: BEHNKE, 2002.

Figura 20 - Presença do Elastano nos Diferentes Substratos Têxteis

2.13 – FIBRA DE POLIÉSTER / ELASTANO

O uso dos Elastanos foi crescendo nos substratos têxteis, especialmente nos últimos anos, quando se tratou de conferir elasticidade aos artigos tradicionais de algodão, lã, poliéster, poliamida e outros, misturando-os com Elastanos (ECHEVERRÍA, 1999).

As vantagens dos substratos com Elastanos são:

- Maior conforto e comodidade no uso;
- Maior adaptação ao corpo;
- Maior elasticidade;
- Bom poder de recuperação dos tecidos;
- Facilidade nos cuidados;
- Baixa tendência à formação de rugas.

2.13.1 – Combinação de Fios com a Fibra de Elastano

O elastano é exclusivamente combinado com outras fibras têxteis as quais não requerem tamanha elasticidade. O elastano raramente se apresenta em sua forma original; normalmente se produzem mesclas com demais fios utilizando técnicas especiais. O fio ao final contém dois componentes: o núcleo do fio elástico de elastano e a superfície do fio enrolado em materiais como, por exemplo, o poliéster.

A Figura 21 ilustra a combinação de fios com a fibra de Elastano

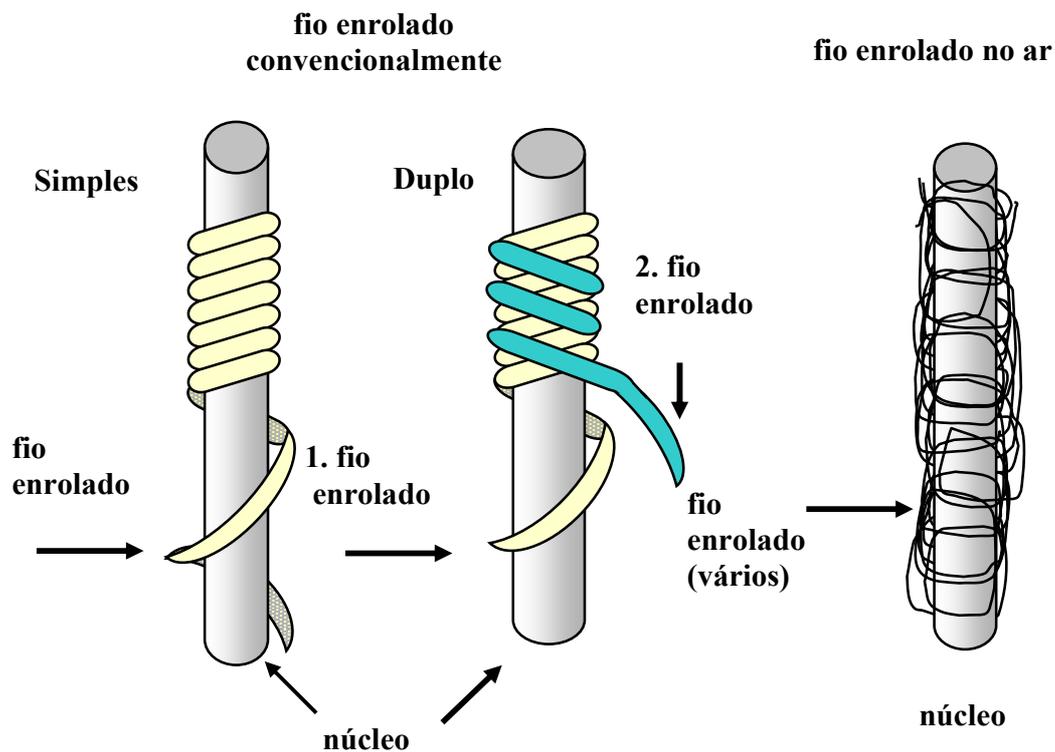


Figura 21 - Combinação de Fios com a Fibra de Elastano

2.13.2 – Estabilidade Dimensional

Os armazenamentos prolongados devem ser evitados, especialmente em ambientes úmidos. Para evitar a tendência de encolhimento da maioria das mesclas com conteúdo de elastano, existem diversos processos de fixação e relaxamento.

2.13.2.1– Relaxamento

A mercadoria crua pode ser relaxada por meio de vapor ou água quente. Só com esse processo o encolhimento não é totalmente evitado.

2.13.2.2– Estiragem Sobre Mesa de Vapor

O vapor e a velocidade da passagem do tecido podem ser controlados, evitando-se encolhimentos indesejáveis.

2.13.2.3– Relaxamento e Vaporização em Rama

É possível simultaneamente relaxar o substrato e colocar o tecido na largura determinada. Para conseguir a largura se trabalha à temperatura de 150°C e para realizar a termofixação deve-se operar entre 190 e 195°C.

2.13.2.4– Termofixação

A termofixação se realiza quando se impõe exigência de estabilidade dimensional tanto no comprimento como na largura. Além disso, com este procedimento, evita-se a tendência ao enrolamento do tecido. As condições da termofixação são:

- Tempo: 25 a 60 segundos;
- Temperatura: 185 a 195°C

O processo de termofixação pode ser antes ou depois do tingimento.

Vantagens de uma termofixação antes do tingimento:

- Nenhum risco de mudança de matiz em uma fixação a alta temperatura.
- Nenhum risco de diferenças de elasticidade e variações na largura.
- É possível eliminar um eventual amarelecimento.
- Nenhuma marca de rugas durante os processos seguintes.

2.13.3 – Pré – Lavagem de Substrato com Elastano

O tratamento prévio de substratos contendo elastano depende da construção do tecido. Basicamente, deve-se trabalhar sem tensão, para minimizar o esforço de tração a qual o material é submetido e para não causar influências negativas sobre a elasticidade do artigo.

Durante os processos de fabricação do fio e do tecido, é adicionada grande quantidade de produtos a base de óleos e óleos de silicone. Este óleo tem que ser removido antes do tingimento; caso contrário provoca listas ou faixas, manchas, tingimentos desiguais e propriedades desiguais da hidrofília.

2.13.4 – Tingimento de Poliéster com Elastano

As fibras de elastano são tingidas por corantes ácidos e dispersos. Mas, a seleção dos corantes, no tingimento de fibras com elastano, faz-se em função do componente principal da mistura das fibras.

A mistura poliéster com elastano deve ser tingida em alta temperatura, 120 a 130°C, devido à fibra do poliéster ou com adição de um “*carrier*”.

A elasticidade e a força de tensão das fibras de elastano podem ser muito reduzidas durante o tingimento por danos físicos e químicos. Os produtores de elastano recomendam não passar dos 108°C ao se tingirem essas misturas. Existem atualmente, no mercado, fibras de elastano que resistem à temperatura de até 125 °C.

Na Figura 22 são ilustradas diferenças na elasticidade das misturas com elastano.

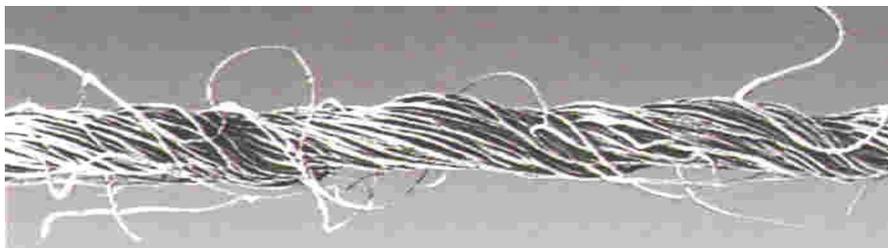


Figura 22 - Diferenças na Elasticidade das Misturas com Elastano

Nos processos de tingimento em temperaturas elevadas ou com a adição de “*carriers*”, os corantes dispersos esgotam sobre a fibra do elastano provocando uma baixa

solidez no produto. Para melhorar os índices de solidez, é necessário proceder a um tratamento alcalino / redutivo posterior.

Para se alcançar tonalidades aceitáveis em temperaturas mais baixas, é necessária a utilização de corantes dispersos de moléculas médias a pequenas.

Dependendo da composição e da estrutura do material, as misturas com elastano são mais sensíveis a quebras. O uso de um ou mais agentes inibidores de quebras em processos contendo elastano é muito importante, principalmente em temperaturas superiores a 80°C. (ECHEVERRÍA, 1999).

Na Figura 23 é apresentado um fluxograma do tingimento de poliéster com elastano, através do método alcalino.

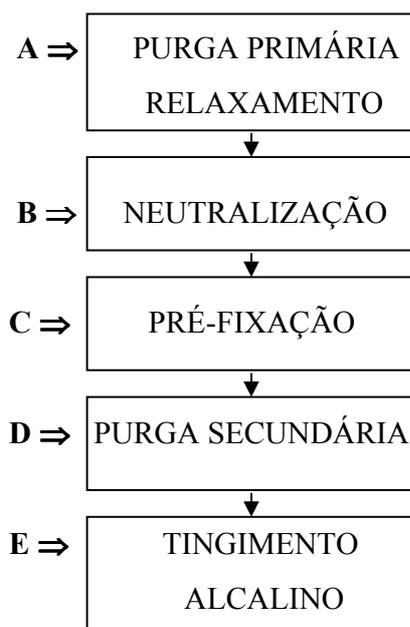


Figura 23 - Fluxograma do Tingimento de Poliéster com Elastano - Método Alcalino

A ⇒ Emulsionar óleo, trimeros e oligômeros presentes na parede externa da fibra.

B ⇒ Neutralizar o álcali da purga. Limpar resíduos graxos que não tenham sido retirados.

C ⇒ Evitar quebras durante o processo, dar estabilidade dimensional ao substrato.

D ⇒ Realizada no mesmo banho em que se vai beneficiar o substrato. Objetiva eliminar qualquer residual de óleo remanescente da purga primária ou presente no corante.

E ⇒ Realizado junto com a purga secundária. Permite maximizar a eficiência do emulgador, saponificando parcialmente os oligômeros ou trímeros desprendidos no banho; melhora a fluidez interna da fibra do poliéster, possibilitando uma migração mais homogênea das moléculas do corante, melhorando a igualização.

A seguir serão apresentados os principais equipamentos, reagentes e metodologia experimental utilizados no presente trabalho.

3 – EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram desenvolvidos estudos sobre o do tingimento de fibras de poliéster com elastano e microfibras de poliéster com elastano, com corantes dispersos.

Os ensaios foram realizados no laboratório químico da empresa Têxtil Farbe Ltda. Foi utilizada uma máquina de tingir a alta temperatura e com agitação constante.

3.1 – EQUIPAMENTOS

Para os ensaios foram utilizados os seguintes equipamentos:

3.1.1 - Equipamento de Tingimento

Neste trabalho foi utilizado o equipamento de tingimento da marca Kimak, Tubotest modelo 24 tubos, conforme ilustrado na Figura 24. O volume dos tubos é de 100 mL e atinge uma temperatura de 140 °C.



Figura 24 - Máquina de Tingimento para Laboratório Kimak

3.1.2 – Espectrofotômetro

Para determinação da concentração de corante no substrato têxtil, foi utilizado o espectrofotômetro X-Rite, modelo CA22, conforme ilustrado na Figura 25.



Figura 25 - Espectrofotômetro X-Rite – CA22

3.1.3 - Balança Analítica Marte Modelo AL 500

Neste trabalho foi utilizada a balança analítica Marte Modelo AL 500, ilustrada na Figura 26. Permite a determinação da massa de substrato têxtil que será utilizado nos ensaios.



Figura 26 - Balança Analítica

3.1.4 - pHmetro

O pHmetro da Marca Marte modelo MB 10, ilustrado na Figura 27, foi utilizado para medição do pH do banho de tingimento.



Figura 27 - pHmetro MB 10

3.1.5 – Secadora de Roupas

Neste trabalho foi utilizada a secadora de roupas marca Brastemp, com capacidade de 6 Kg.

3.2 - SUBSTRATOS

Foram utilizados nos experimentos os seguintes substratos:

- Tecido de malha de Poliéster com Elastano (PES/PUE), com composição de 91% PES e 9% PUE, título do fio 167 Dtex / 96 filamentos e diâmetro do fio de aproximadamente 1,156 milímetros.

- Tecido de malha de microfibra de Poliéster com Elastano (PES/PUE), com composição de 91% PES e 9% PUE, título do fio de 100 Dtex / 96 filamentos e diâmetro do fio de aproximadamente 0,692 milímetros.

Estes substratos foram cedidos pela empresa Têxtil Farbe Ltda.

3.3 - CORANTES

Os corantes utilizados pertencem à classe dos dispersos e representam alguns dos mais normalmente utilizados na indústria têxtil.

Foram escolhidos neste trabalho três corantes com diferentes tamanhos de molécula:

- Nome comercial: Vermelho Brilhante Foron E-2BL 200%

Color Index: Red 60

Molécula Pequena.

- Nome Comercial: Castanho Amarelado Foron S-2RFL 150%

Color Index: Orange 30

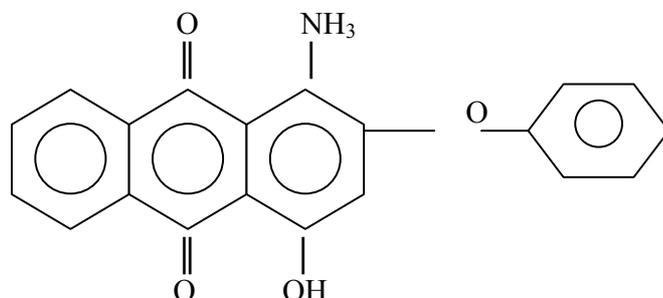
Molécula Média.

- Nome Comercial: Azul Brilhante Foron S-BG 200%

Color Index: Blue 60

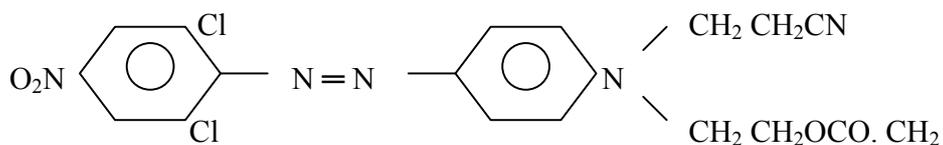
Molécula Grande.

A estrutura molecular dos corantes; vermelho brilhante e castanho amarelado; é apresentada nas Figuras 28 e 29, respectivamente.



1-amino-2-bromo-4-hidroxiantraquinona com fenol em meio alcalino

Figura 28 - Estrutura Molecular do Corante Disperse Red 60



2,6 dicloro-4-nitroanilina → 3-(N-2-Hidroxietilanilina) éster de acetato de propionitrila

Figura 29 - Estrutura Molecular do Corante Disperse Orange 30

3.4 - AUXILIARES

- Dispersante: Cromoclean DP

Caráter químico: associação de Alquilpoliglicoléteres.

- Igualizante: Cromogem ID

Caráter químico: associação de Alquilpoliglicoléteres com tensoativos aniônicos.

Os dois auxiliares foram fornecidos pela empresa Cromoquim.

3.5 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Realizaram-se tingimentos fixando-se variáveis de processo e mantendo-se o mesmo gráfico de tingimentos para todos os ensaios, conforme mostrada a Figura 30. As receitas de tingimento variaram conforme o ensaio.

Os ensaios seguiram os seguintes procedimentos:

3.5.1 – Variáveis Fixadas

- pH dos tingimentos: 6,5
- Relação de banho: 1:10
- Concentração do corante: 1,0 %
- Concentração do igualizante: 0,5 g/L
- Concentração do dispersante: 0,5 g/L
- Temperatura de tingimento: 125 °C
- Tempo de tingimento: 30 minutos

3.5.2 – Tingimento Padrão Realizado nos Ensaios de Laboratório

O tingimento foi realizado conforme ilustra a Figura 30. Iniciaram-se os ensaios a 25°C, com o gradiente de 2,0°C por minuto. As amostras foram coletadas à temperatura e tempos, conforme segue:

A – 2,0 °C por minuto

B – 30 minutos

a – Retirar 1ª amostra a 40 °C

b – Retirar 2ª amostra a 50 °C

c – Retirar 3ª amostra a 60 °C

d – Retirar 4ª amostra a 70 °C

e – Retirar 5ª amostra a 80 °C

f – Retirar 6ª amostra a 90 °C

g – Retirar 7ª amostra a 95 °C

h – Retirar 8ª amostra a 100 °C

i – Retirar 9ª amostra a 105 °C

j – Retirar 10ª amostra a 110 °C

l – Retirar 11ª amostra a 115 °C

m – Retirar 12ª amostra a 120 °C

n – Retirar 13ª amostra a 125 °C

o – Retirar 14ª amostra a 125 °C após 5 minutos

p – Retirar 15ª amostra a 125 °C após 10 minutos

q – Retirar 16ª amostra a 125 °C após 15 minutos

r – Retirar 17ª amostra a 125 °C após 20 minutos

s – Retirar 18ª amostra a 125 °C após 25 minutos

t – Retirar 19ª amostra a 125 °C após 30 minutos

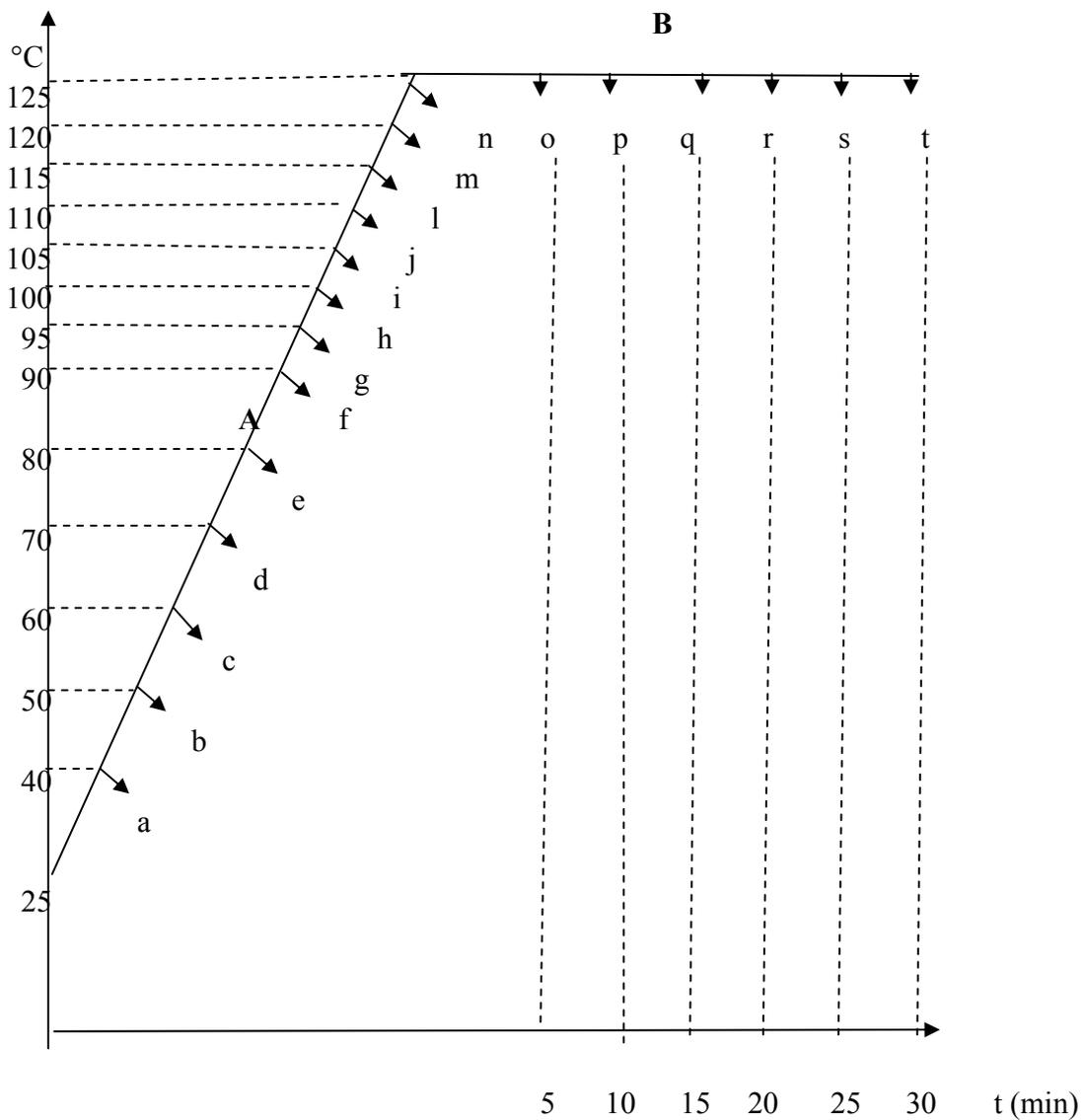


Figura 30 – Tingimento Padrão Realizado nos Ensaios em Laboratório

3.5.3 – Procedimentos Experimentais

Utilizando-se os substratos descritos no item 3.2 e os corantes do item 3.3, realizou-se o ensaio seguindo o tingimento padrão ilustrado na Figura 30.

Fixaram-se variáveis durante a execução dos ensaios, que são apresentadas no item 3.4.1.

- O pH do banho de tingimento foi mantido em 6,5 utilizando-se para a medição o pHmetro e ajustando-se o valor de pH com ácido acético.

- A concentração do corante utilizado para os tingimentos foi fixada em 1,0 % sobre o peso do substrato.

- O substrato utilizado nos ensaios foi retirado do fluxo industrial, o qual foi previamente tratado. Aplicou-se 0,5 g/L de álcali (Barrilha) e 3,0 g/L de emulgador (tenso ativo). O substrato passa numa velocidade de 30 m/min pelo equipamento. O tempo de contato com o banho de tratamento é de 5 segundos à temperatura de 85°C. Este tratamento permite a retirada de óleos e sujeiras. Após sofre uma lavação por 5 minutos à temperatura de 45°C.

- Os corantes e auxiliares foram adicionados ao banho, no início do processo de tingimento.

- As amostras retiradas foram lavadas por 5 minutos à temperatura ambiente e após secas em secadora doméstica.

Os ensaios foram realizados no laboratório químico e as descrições das receitas de tingimento para cada ensaio são apresentadas a seguir:

- Ensaio 1:

Corante: 1,0% - **Disperse Red 60**, molécula pequena.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

- Ensaio 2:

Corante: 1,0% - **Disperse Red 60**, molécula pequena.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

- Ensaio 3:

Corante: 1,0% - **Disperse Red 60**, molécula pequena.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante

- Ensaio 4:

Corante: 1,0% - **Disperse Red 60**, molécula pequena.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante

- Ensaio 5:

Corante: 1,0% - **Disperse Red 60**, molécula pequena.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Dispersante

- Ensaio 6:

Corante: 1,0% - **Disperse Red 60**, molécula pequena.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Dispersante

- Ensaio 7:

Corante: 1,0% - **Disperse Red 60**, molécula pequena.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante e 0,5 g/L - Dispersante

- Ensaio 8:

Corante: 1,0% - **Disperse Red 60**, molécula pequena.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante e 0,5 g/L - Dispersante

- Ensaio 9:

Corante: 1,0% - **Disperse Orange 30**, molécula média.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

- Ensaio 10:

Corante: 1,0% - **Disperse Orange 30**, molécula média.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

- Ensaio 11:

Corante: 1,0% - **Disperse Orange 30**, molécula média.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante

- Ensaio 12:

Corante: 1,0% - **Disperse Orange 30**, molécula média.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante

- Ensaio 13:

Corante: 1,0% - **Disperse Orange 30**, molécula média.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Dispersante

- Ensaio 14:

Corante: 1,0% - **Disperse Orange 30**, molécula média.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Dispersante

- Ensaio 15:

Corante: 1,0% - **Disperse Orange 30**, molécula média.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante e 0,5 g/L - Dispersante

- Ensaio 16:

Corante: 1,0% - **Disperse Orange 30**, molécula média.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante e 0,5 g/L - Dispersante

- Ensaio 17:

Corante: 1,0% - **Disperse Blue 60**, molécula grande.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

- Ensaio 18:

Corante: 1,0% - **Disperse Blue 60**, molécula grande.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

- Ensaio 19:

Corante: 1,0% - **Disperse Blue 60**, molécula grande.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex e de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex.

Neste ensaio, as amostras tingidas em laboratório, nos ensaios 17 e 18, foram submetidas a um processo de termofixação, à temperatura de 190°C com tempo de 50 segundos. O objetivo deste ensaio 19 é avaliar a existência de corante não difundido no substrato através de sublimação.

- Ensaio 20:

Corante: 1,0% - **Disperse Blue 60**, molécula grande.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante

- Ensaio 21:

Corante: 1,0% - **Disperse Blue 60**, molécula grande.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante

- Ensaio 22:

Corante: 1,0% - **Disperse Blue 60**, molécula grande.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Dispersante

- Ensaio 23:

Corante: 1,0% - **Disperse Blue 60**, molécula grande.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Dispersante

- Ensaio 24:

Corante: 1,0% - **Disperse Blue 60**, molécula grande.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante e 0,5 g/L - Dispersante

- Ensaio 25:

Corante: 1,0% - **Disperse Blue 60**, molécula grande.

Substrato: Malha de Microfibra PES/PUE de título 100 Dtex

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante e 0,5 g/L - Dispersante

• Ensaio 26:

Corante: 0,14% - **Disperse Red 60**, molécula pequena.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex, termofixada a 190°C – 50 segundos.

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante e 0,5 g/L - Dispersante

Este ensaio foi realizado no processo industrial. Coletaram-se banhos do processo de tingimento em temperaturas e tempos mostrados na Figura 31. Realizou-se, em laboratório o tingimento, utilizando-se os banhos coletados, com o objetivo de se avaliar a concentração do corante no banho de tingimento durante o processo industrial.

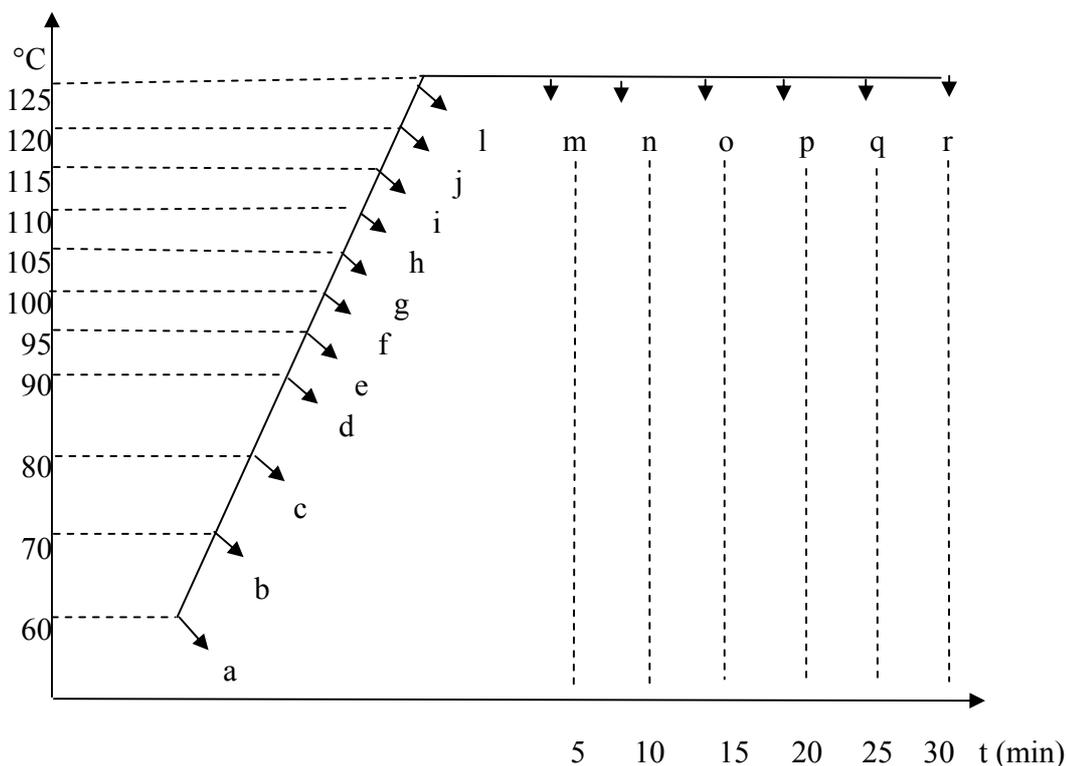


Figura 31 - Coletas dos Banhos do Processo Industrial

a – Retirar 1ª amostra a 60 °C

b – Retirar 2ª amostra a 70 °C

- c – Retirar 3^a amostra a 80 °C
- d – Retirar 4^a amostra a 90 °C
- e – Retirar 5^a amostra a 95 °C
- f – Retirar 6^a amostra a 100 °C
- g – Retirar 7^a amostra a 105 °C
- h – Retirar 8^a amostra a 110 °C
- i – Retirar 9^a amostra a 115 °C
- j – Retirar 10^a amostra a 120 °C
- l – Retirar 11^a amostra a 125 °C
- m – Retirar 12^a amostra a 125 °C após 5 minutos
- n – Retirar 13^a amostra a 125 °C após 10 minutos
- o – Retirar 14^a amostra a 125 °C após 15 minutos
- p – Retirar 15^a amostra a 125 °C após 20 minutos
- q – Retirar 16^a amostra a 125 °C após 25 minutos
- r – Retirar 17^a amostra a 125 °C após 30 minutos

● Ensaio 27:

Corante: 0,14% - **Disperse Red 60**, molécula pequena.

Substrato: Malha de PES/PUE, de título 167 Dtex, termofixada a 190°C – 50 segundos.

Auxiliar: 0,5 g/L - Igualizante e 0,5 g/L – Dispersante

Este ensaio foi realizado no laboratório químico, simulando o tingimento do ensaio 26, realizado no processo industrial. Coletaram-se banhos do processo de tingimento em temperaturas e tempos conforme Figura 31. Realizou-se, em laboratório, o tingimento utilizando-se os banhos coletados, com o objetivo de se avaliar a concentração do corante no banho de tingimento durante o processo em laboratório.

- Ensaio 28:

Corante: Banho do ensaio 26, coletado no processo industrial.

Substrato: Malha de PES/PUE, de título 167 Dtex, termofixada a 190°C por 50 segundos.

- Ensaio 29:

Corante: Banho do ensaio 27, coletado no processo em laboratório.

Substrato: Malha de PES/PUE de título 167 Dtex, termofixada a 190°C por 50 segundos.

A seguir serão apresentados os principais resultados obtidos no presente trabalho, bem como a análise e discussão dos mesmos.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliou-se a concentração do corante nas amostras do substrato, através de leitura no espectrofotômetro.

Foi utilizada, como padrão para avaliação da concentração de corante nas fibras, a amostra do tingimento do substrato de Poliéster com Elastano com composição 91% PES (poliéster) e 9% PUE (elastano) e título 167 Dtex, retirada a 125 °C após 30 minutos. Para cada condição de ensaio, utilizou-se seu respectivo padrão.

4.1 – Concentração do Corante Disperse Red 60

A Figura 32 e a Tabela 12 mostram os resultados obtidos nos ensaios 1 e 2, utilizando-se para o tingimento somente o corante Disperse Red 60.

Tabela 12 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Red 60.

Temperatura e Tempo	PES/PUE - 167 Dtex	Microfibra PES/PUE - 100 Dtex
40°C	1,7	3,1
50°C	2,1	3,2
60°C	2,7	3,5
70°C	3,7	4,4
80°C	5,1	6,9
90°C	9	8,8
95°C	12	14
100°C	16	16,1
105°C	22,8	23,2
110°C	27,9	37,2
115°C	54,4	50,4
120°C	77,4	85,8
125°C	102,9	108
125°C-5'	120,7	108,7
125°C-10'	116,8	118,1
125°C-15'	116,5	97,8
125°C-20'	123,2	102,2
125°C-25'	113	93
125°C-30'	100	101

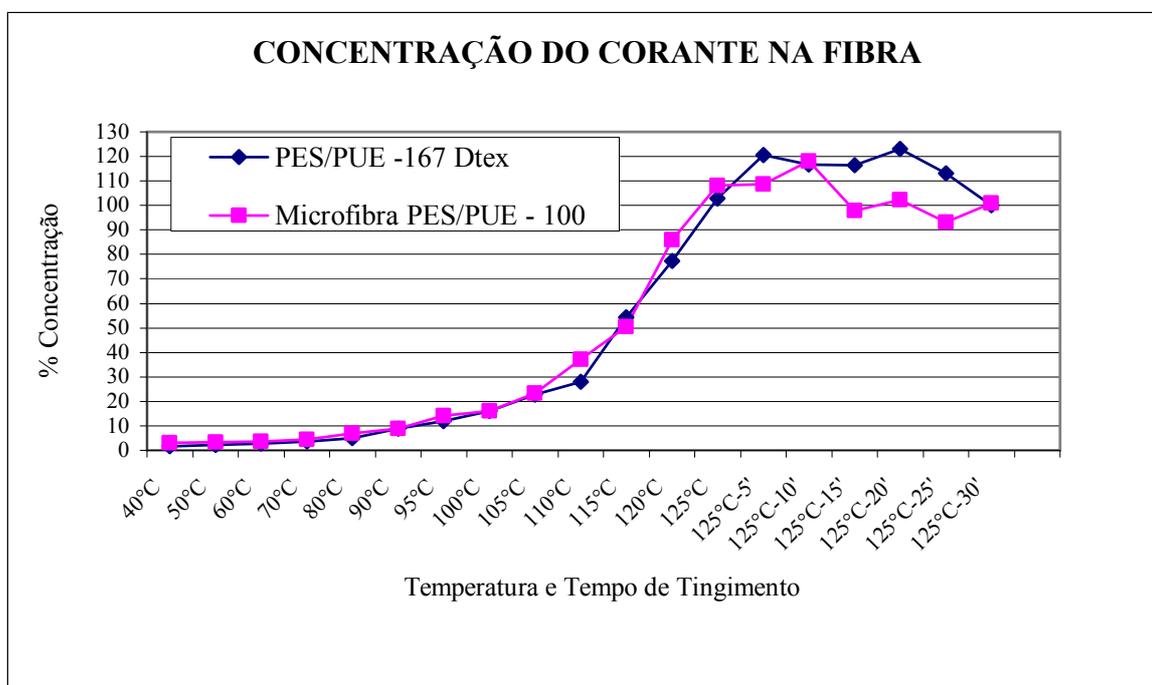


Figura 32 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Red 60.

Através da análise dos resultados ilustrados na Figura 32 e Tabela 12, pode-se avaliar a transferência de massa do corante de molécula pequena, Disperse Red 60, nas fibras. Até a temperatura de 125°C, o corante difundiu-se de maneira semelhante nas duas fibras. Ao longo do tempo, em que os substratos permaneceram a 125°C, houve uma difusão maior do corante, na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex. O mesmo ensaio foi repetido e os resultados apresentaram boa reprodutibilidade.

4.2 – Concentração do Corante Disperse Red 60 com Igualizante

A Figura 33 e a Tabela 13 mostram os resultados obtidos nos ensaios 3 e 4, utilizando-se para o tingimento o corante Disperse Red 60 e o Igualizante.

Tabela 13 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Red 60 e o Igualizante.

Temperatura e Tempo	PES/PUE - 167 Dtex	Microfibra PES/PUE – 100 Dtex
40°C	2,0	1,7
50°C	2,2	2,0
60°C	2,4	2,3
70°C	4,1	2,9
80°C	3,4	4,6
90°C	5,7	7,0
95°C	7,2	9,6
100°C	9,9	12,0
105°C	13,9	14,4
110°C	20,1	24,3
115°C	27,8	31,8
120°C	67,9	46,3
125°C	99,2	66,9
125°C-5'	103,0	76,6
125°C-10'	90,3	75,8
125°C-15'	91,8	76,7
125°C-20'	88,2	79,4
125°C-25'	90,7	75,4
125°C-30'	100	71,3

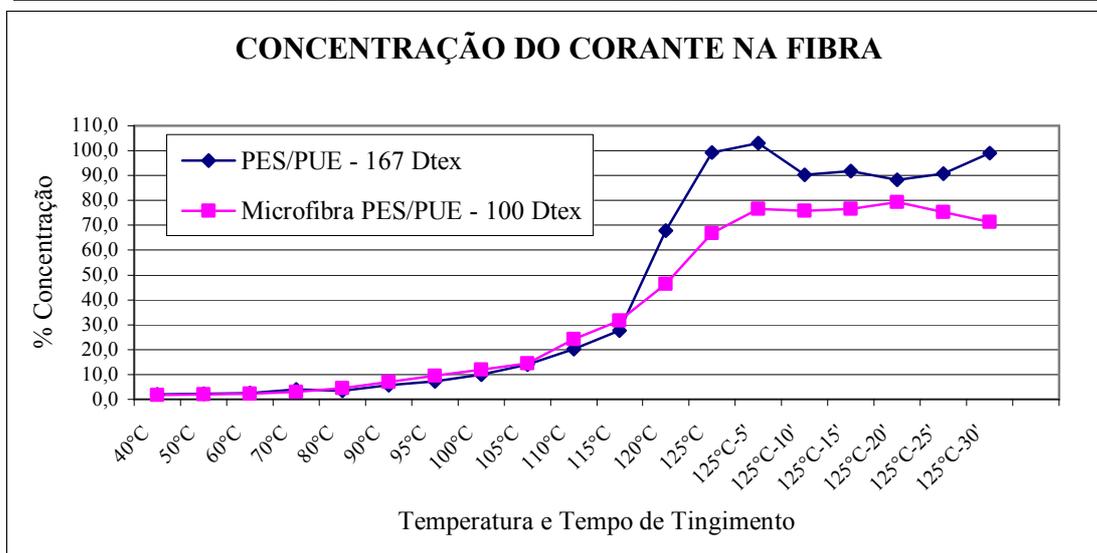


Figura 33 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Red 60 e o Igualizante.

Através da análise dos resultados ilustrados na Figura 33 e na Tabela 13, pode-se avaliar a transferência de massa do corante de molécula pequena, Disperse Red 60 nas fibras. Houve uma maior difusão do corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex, praticamente ao longo de todo o processo de tingimento. Esta fibra possui um título do fio maior. Conseqüentemente, o espaço de vazios contidos em seu interior; porosidade da fibra; se apresenta maior, favorecendo o processo de difusão do corante para o interior da fibra.

4.3 – Concentração do Corante Disperse Red 60 com Dispersante

A Figura 34 e a Tabela 14 apresentam os resultados dos ensaios 5 e 6, utilizando-se para o tingimento o corante Disperse Red 60 e o Dispersante.

Tabela 14- Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Red 60 e o Dispersante.

Temperatura e Tempo	PES/PUE - 167 Dtex	Microfibra PES/PUE - 100 Dtex
40°C	1,6	1,4
50°C	1,9	2,1
60°C	2,3	1,6
70°C	3,2	2,8
80°C	5,2	3,9
90°C	8,5	6,1
95°C	11,5	7,2
100°C	15,2	9,9
105°C	17,1	14,7
110°C	20,1	19,2
115°C	25,2	33,3
120°C	43,0	51,3
125°C	54,3	60,3
125°C-5'	106,6	84,7
125°C-10'	109,2	82,8
125°C-15'	100,2	88,5
125°C-20'	103,1	83,4
125°C-25'	102,0	82,4
125°C-30'	100	87,9

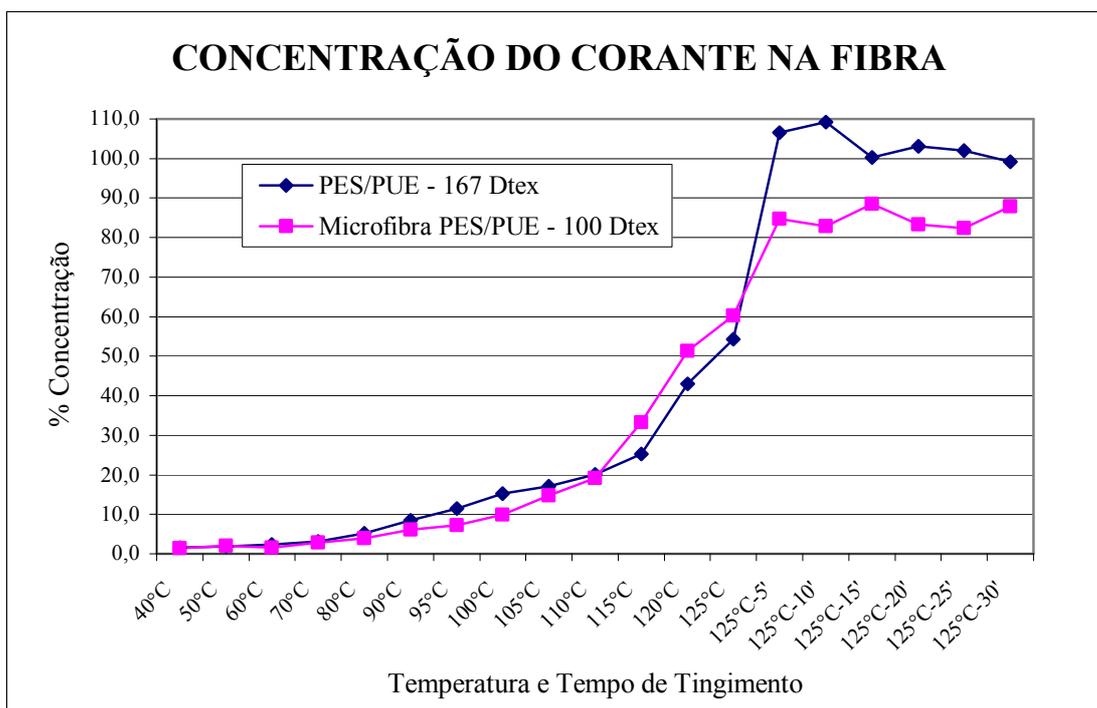


Figura 34 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Red 60 e o Dispersante.

Observando-se a Figura 34, verifica-se que o processo de difusão do corante de molécula pequena Disperse Red 60 nas fibras, ocorre de forma semelhante aos ensaios da Figura 33. A maior difusão do corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex ocorreu quase em todo o processo de tingimento. Neste ensaio as concentrações de corantes nas duas fibras ficaram maiores, comparando-se com os valores do ensaio da Tabela 13, onde se utilizou o Igualizante como auxiliar no processo de tingimento. O Dispersante homogeneizou o corante no banho, permitindo uma melhor difusão do corante nas duas fibras.

4.4 – Concentração do Corante Disperse Red 60 com Igualizante e Dispersante

A Figura 35 e a Tabela 15 mostram os resultados dos ensaios 7 e 8, utilizando-se para o tingimento o corante Disperse Red 60, o Dispersante e o Igualizante.

Tabela 15 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Red 60, o Igualizante e o Dispersante.

Temperatura e Tempo	PES/PUE - 167 Dtex	Microfibra PES/PUE - 100 Dtex
40°C	2	2
50°C	2,0	1,7
60°C	2,9	2,1
70°C	3,9	2,0
80°C	6,5	2,6
90°C	9,4	3,4
95°C	10,9	4,9
100°C	12,8	6,3
105°C	15,8	8,3
110°C	17,6	10,4
115°C	27,9	17,4
120°C	43,9	25,9
125°C	95,4	40,9
125°C-5'	93,3	78,8
125°C-10'	95,2	80,2
125°C-15'	91,7	88,9
125°C-20'	94,0	90,2
125°C-25'	96,0	95,1
125°C-30'	100	97,2

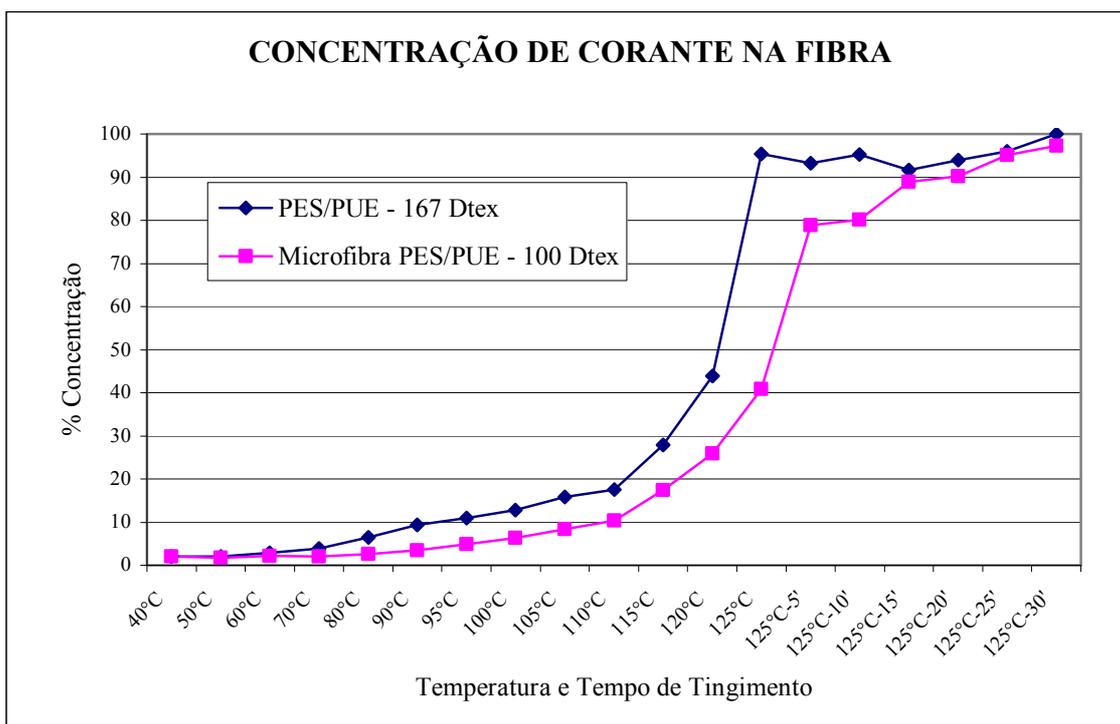


Figura 35 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Red 60, o Igualizante e o Dispersante.

Pela Figura 35, avalia-se o processo de difusão do corante de molécula pequena, Disperse Red 60 nas duas fibras. Usando-se corante de molécula pequena, observa-se que na fibra de PES/PUE título 167 Dtex ocorreu uma maior transferência do corante para a fibra em todos os ensaios. Esta fibra possui a porosidade maior quando comparada com a microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex, favorecendo o processo de difusão do corante na fibra.

4.5 – Concentração do Corante Disperse Orange 30.

A Figura 36 e a Tabela 16 ilustram os resultados dos ensaios 9 e 10, utilizando-se para o tingimento o corante Disperse Orange 30.

Tabela 16- Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Orange 30.

Temperatura e Tempo	PES/PUE – 167 Dtex	Microfibra PES/PUE – 100 Dtex
40°C	2,6	2,4
50°C	3,3	3,1
60°C	3,4	3,6
70°C	6,8	6
80°C	7,3	9,4
90°C	11,3	10,1
95°C	17,4	14,5
100°C	20	18,4
105°C	28,3	26,1
110°C	39,9	33,4
115°C	62,7	49,7
120°C	78,1	67,2
125°C	85,4	78,9
125°C-5'	91,3	90,2
125°C-10'	95,2	85,6
125°C-15'	94,4	94
125°C-20'	100,5	96,7
125°C-25'	99,4	90,8
125°C-30'	100	91,7

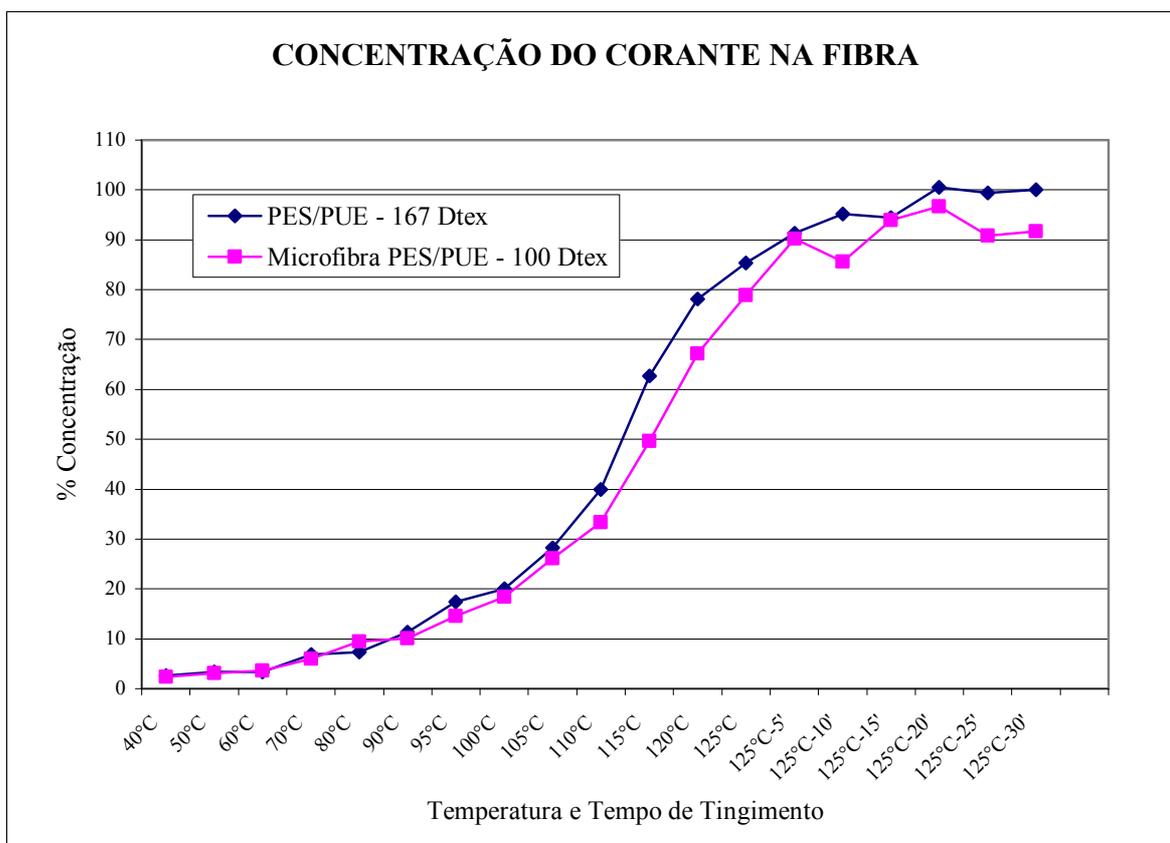


Figura 36 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Orange 30.

A partir dos resultados apresentados na Figura 36 e Tabela 16, pode-se acompanhar o processo de transferência de massa do corante de molécula média, Disperse Orange 30 nas fibras. Observa-se que o corante apresentou uma maior difusão na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex, ao longo do processo de tingimento, em virtude da maior porosidade desta fibra, em comparação com a microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex.

4.6 – Concentração do Corante Disperse Orange 30 com Igualizante.

A Figura 37 e a Tabela 17 apresentam os resultados dos ensaios 11 e 12, utilizando-se para o tingimento o corante Disperse Orange 30 e o Igualizante.

Tabela 17- Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Orange 30 e o Igualizante.

Temperatura e Tempo	PES/PUE - 167 Dtex	Microfibras PES/PUE – 100 Dtex
40°C	2,3	3,4
50°C	2,9	3,7
60°C	3,4	4,3
70°C	4,9	5,2
80°C	6,2	6
90°C	9,4	8,5
95°C	9,9	10,8
100°C	11,5	13,7
105°C	15,3	16,2
110°C	21,4	23,4
115°C	29,5	45,9
120°C	45,9	65,9
125°C	58,1	85,3
125°C-5'	87,7	80,1
125°C-10'	77,9	81,2
125°C-15'	84,9	79,7
125°C-20'	87,4	79,1
125°C-25'	82,1	86,7
125°C-30'	100	84,9

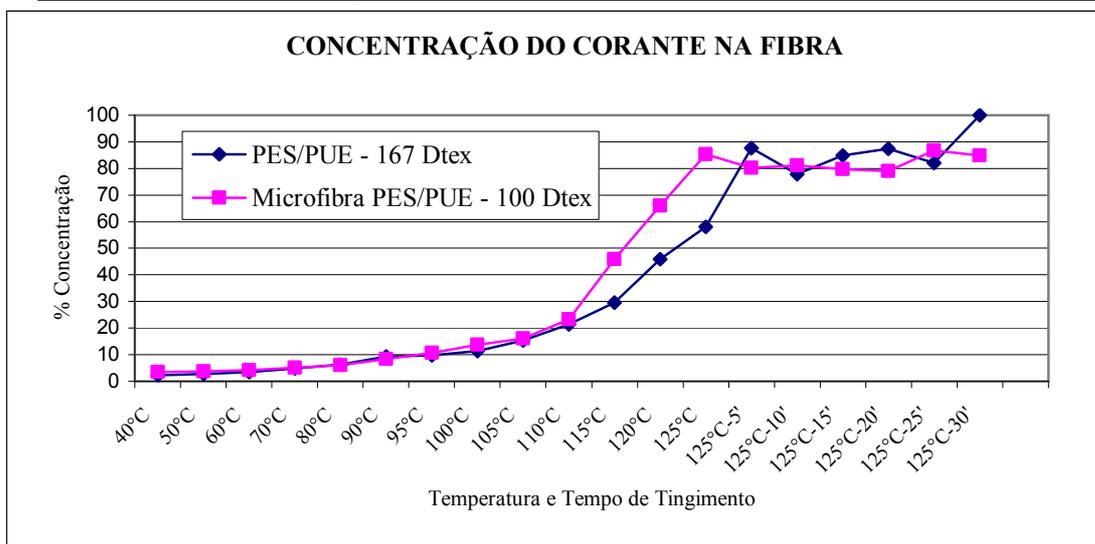


Figura 37 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Orange 30 e o Igualizante.

Pode-se observar, através da análise dos resultados ilustrados na Figura 37 e na Tabela 17, que ocorre uma difusão maior na microfibrila de PES/PUE de título 100 Dtex, nas temperaturas de 110°C a 125°C. Por possuir uma porosidade menor o corante necessita de um tempo maior para difundir-se na fibra, permanecendo no início do processo depositado na superfície da fibra. Ao se atingir a temperatura de 125°C e ao longo dos 30 minutos de processo, as duas fibras mantiveram uma velocidade de difusão do corante semelhante.

4.7 – Concentração do Corante Disperse Orange 30 com Dispersante

A Figura 38 e na Tabela 18 mostram os resultados dos ensaios 13 e 14, utilizando-se para o tingimento o corante Disperse Orange 30 e o Dispersante.

Tabela 18- Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Orange 30 e o Dispersante.

Temperatura e Tempo	PES/PUE - 167 Dtex	Microfibrila PES/PUE – 100 Dtex
40°C	2,5	2,2
50°C	3	2,7
60°C	3,2	3,2
70°C	4,2	4
80°C	6,2	5,6
90°C	8,2	7,3
95°C	10	8,8
100°C	12	10,8
105°C	16,1	15,5
110°C	22,6	21,0
115°C	32,8	39,0
120°C	44,4	68,5
125°C	59,7	87,4
125°C-5'	75,2	84,2
125°C-10'	96,7	76,7
125°C-15'	96,3	85,9
125°C-20'	95,1	81,5
125°C-25'	91,8	76,3
125°C-30'	100	79,5

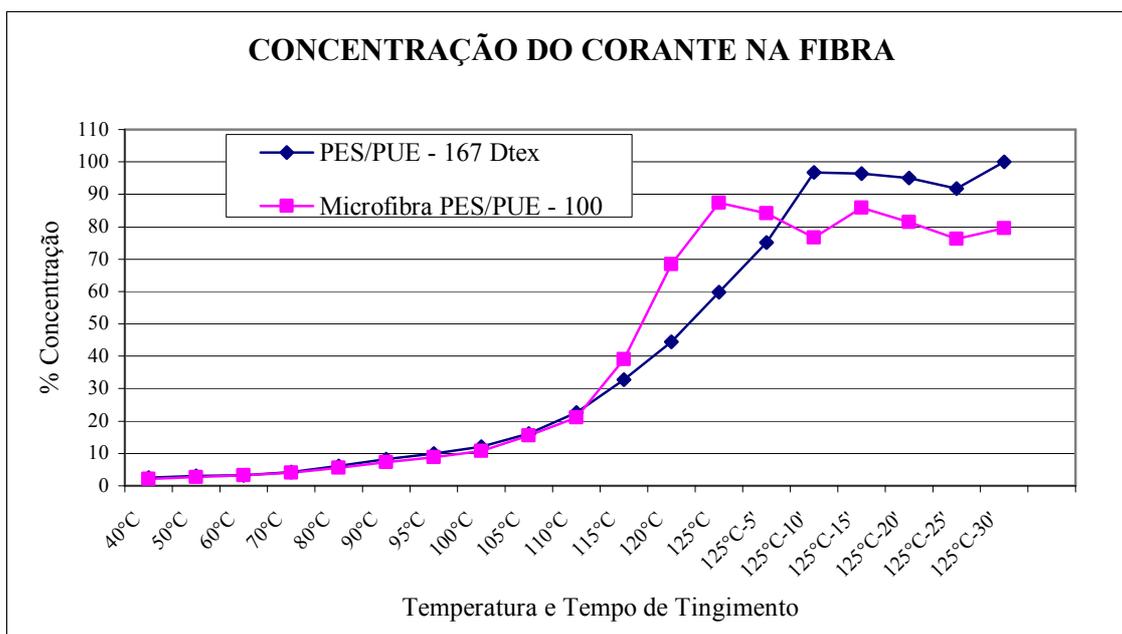


Figura 38 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Orange 30 e o Dispersante.

Nestes ensaios, foi utilizado no banho de tingimento o Dispersante. Observa-se novamente uma difusão maior na microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex, nas temperaturas de 115°C a 125°C por 5 minutos, devido à deposição do corante na superfície da fibra. Ao longo da temperatura de 125°C a difusão do corante foi maior na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex, em virtude de sua maior porosidade.

4.8 – Concentração do Corante Disperse Orange 30 com Dispersante e Igualizante

A Figura 39 e na Tabela 19 são ilustrados os resultados dos ensaios 15 e 16, utilizando-se para o tingimento o corante Disperse Orange 30, o Dispersante e o Igualizante.

Tabela 19 - Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Orange 30, o Dispersante e o Igualizante.

Temperatura e Tempo	PES/PUE – 167 Dtex	Microfibras PES/PUE – 100 Dtex
40°C	2,7	2,7
50°C	3,2	3,0
60°C	3,9	3,5
70°C	5,0	5,0
80°C	7,0	6,0
90°C	9,4	8,9
95°C	11,4	10,9
100°C	14,5	13,5
105°C	19,7	19,9
110°C	23,8	26,7
115°C	43,7	35,4
120°C	61,7	74,4
125°C	100,1	89,1
125°C-5'	102,3	89,6
125°C-10'	105,1	95,3
125°C-15'	107,8	90,0
125°C-20'	102,8	90,4
125°C-25'	108,2	97,7
125°C-30'	100	95,9

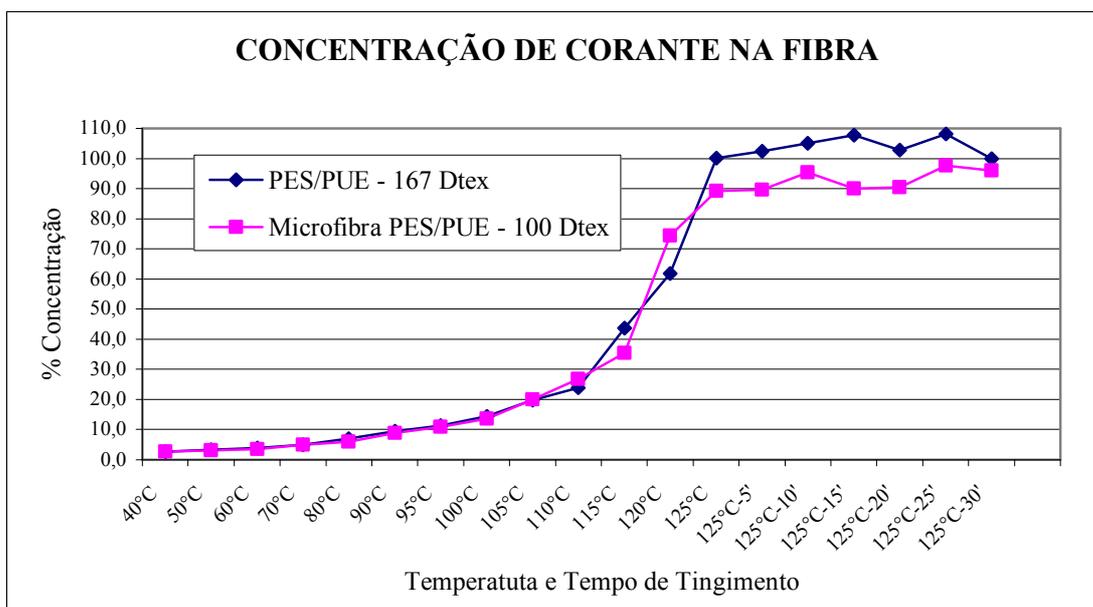


Figura 39 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Orange 30, o Dispersante e o Igualizante.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 39 e na Tabela 19, pode-se concluir que, até a temperatura de 120°C, o corante difundiu-se de forma semelhante nas duas fibras. Quando o processo de tingimento alcançou a temperatura de 125°C, a difusão do corante foi maior na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex, mantendo-se dessa forma até o final do processo. Isto se deve, provavelmente, à maior porosidade da fibra de PES/PUE de título 167 Dtex, comparativamente à microfibra de PES/PUE de título 100 Dtex.

4.9 – Concentração do Corante Disperse Blue 60

Na Figura 40 e na Tabela 20, são apresentados os resultados dos ensaios 17 e 18, utilizando-se para o tingimento somente o corante Disperse Blue 60.

Tabela 20- Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Blue 60.

Temperatura e Tempo	PES/PUE – 167 Dtex	Microfibra PES/PUE – 100 Dtex
40°C	2	2
50°C	2,7	3,1
60°C	3	3,3
70°C	4,1	3,6
80°C	5,7	5,1
90°C	7,7	8,1
95°C	10,4	11,7
100°C	13	14,6
105°C	22,8	20,6
110°C	29,8	30,4
115°C	41	43,5
120°C	59,2	65,5
125°C	90,3	86,1
125°C-5'	116,8	135,2
125°C-10'	112	135,8
125°C-15'	105,2	125,9
125°C-20'	109	122,8
125°C-25'	96,9	124,7
125°C-30'	100	107,3

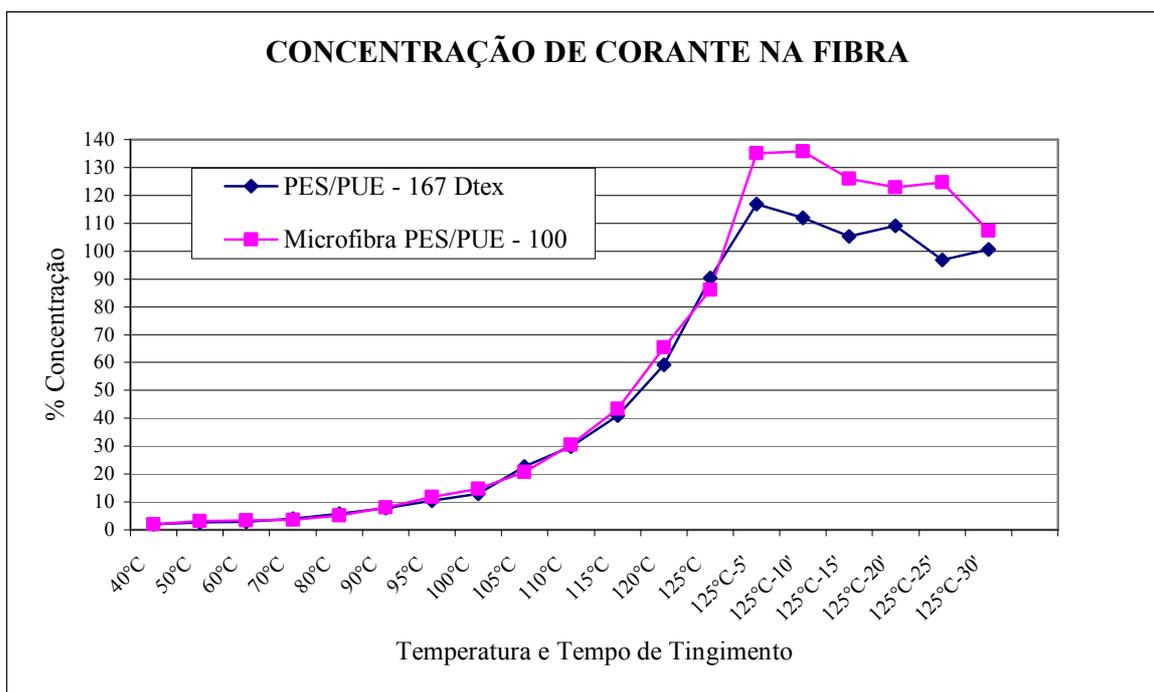


Figura 40 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibril de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Blue 60.

Os resultados apresentados na Figura 40 e na Tabela 20 indicam que, até a temperatura de 125°C, o corante difundiu-se de forma semelhante nas duas fibras. Ao longo do tempo, em que os substratos permaneceram a 125°C, houve uma difusão maior do corante, na Microfibril de PES/PUE de título 100 Dtex. A microfibril de PES/PUE de título 100 Dtex necessita de maior energia para a difusão do corante para o interior da fibra. A concentração maior obtida na leitura do substrato em relação à fibra de PES/PUE de título 167 Dtex pode estar relacionada com a deposição do corante na superfície da fibra. Desta forma, o mesmo ensaio foi repetido, mas agora utilizando-se a termofixação das amostras (Ensaio 19).

4.10 – Concentração do Corante Disperse Blue 60 no Substrato Tingido Antes e Após a Termofixação

A Figura 41 e a Tabela 21 mostram os resultados obtidos nos ensaios 17, 18 e 19, utilizando-se para o tingimento somente o corante Disperse Blue 60. No ensaio 19, as amostras tingidas foram submetidas à termofixação, como descrito no item 3.4.3.

Tabela 21- Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras Antes e Após a Termofixação – Ensaios 17, 18 e 19.

Temperatura e Tempo	PES/PUE – 167 Dtex s/ termofixação	PES/PUE – 167 Dtex c/ termofixação	Microfibras PES/PUE – 100 Dtex s/ termofixação	Microfibras PES/PUE – 100 Dtex c/ termofixação
40°C	2	2	2	2
50°C	2,7	2,7	3,1	3,1
60°C	3	3	3,3	3,3
70°C	4,1	4,1	3,6	3,6
80°C	5,7	5,7	5,1	5,1
90°C	7,7	7,7	8,1	8,1
95°C	10,4	10,4	11,7	11,7
100°C	13	19,2	14,6	14,6
105°C	22,8	37,6	20,6	22,1
110°C	29,8	46,6	30,4	40,9
115°C	41	60,5	43,5	53
120°C	59,2	67,8	65,5	68,2
125°C	90,3	92,8	86,1	92,5
125°C-5'	116,8	122,8	135,2	114
125°C-10'	112	105,8	135,8	125,1
125°C-15'	105,2	101,8	125,9	100,8
125°C-20'	109	113,6	122,8	104,4
125°C-25'	96,9	104	124,7	120,8
125°C-30'	100	107,6	100	108,4

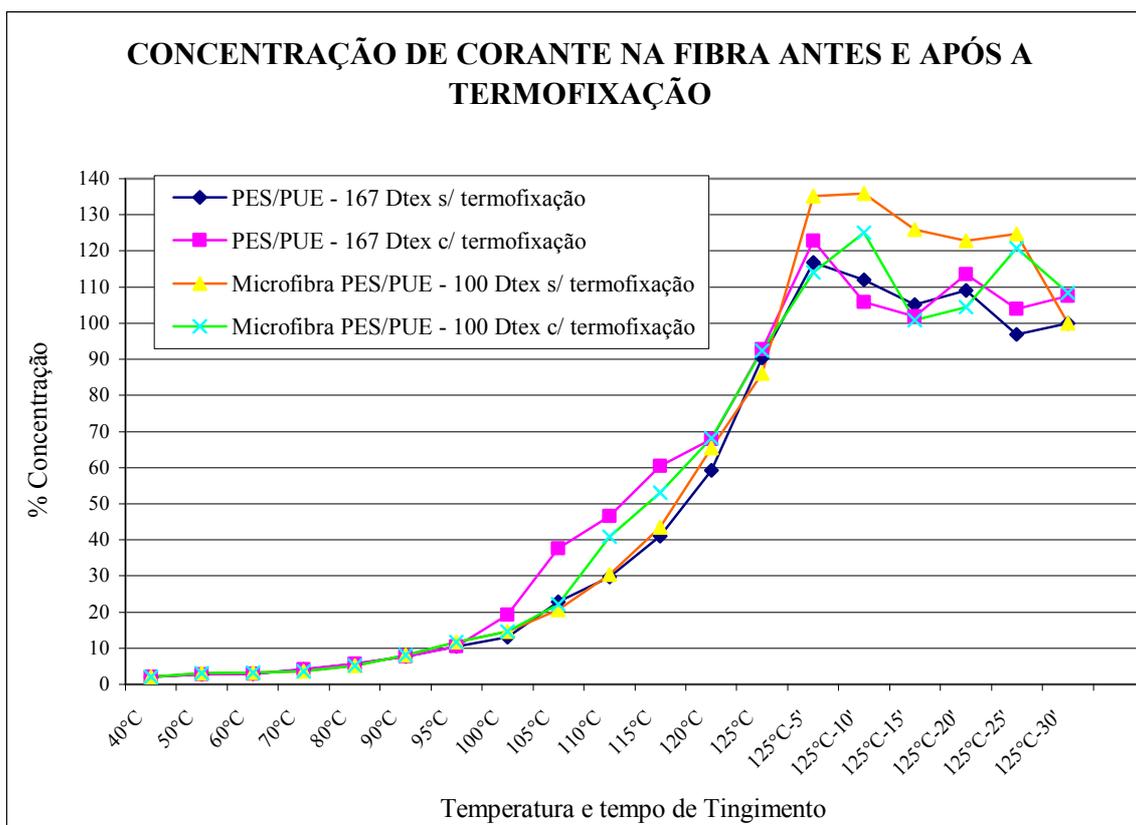


Figura 41 – Concentração de Corante PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex, Antes e Após a Termofixação - Ensaios 17, 18 e 19.

Analisando-se a Figura 41, pode-se concluir que a concentração de corante no substrato tingido, submetido à termofixação, diminuiu, principalmente na Microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex. Isto prova a existência de corante depositado na superfície da fibra após o tingimento. Com a aplicação de termofixação, à temperatura de 190°C por 50 segundos, o corante depositado na superfície da fibra sublimou, o que resultou em concentrações menores de corante no substrato, quando submetido a novas leituras no espectrofotômetro, comparativamente ao processo de tingimento sem termofixação.

4.11 – Concentração do Corante Disperse Blue 60 com Igualizante

A Figura 43 e a Tabela 22 apresentam os resultados dos ensaios 20 e 21, utilizando-se para o tingimento o corante Disperse Blue 60 e o Igualizante.

Tabela 22- Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Blue 60 e o Igualizante.

Temperatura e Tempo	PES/PUE – 167 Dtex	Microfibra PES/PUE – 100 Dtex
40°C	1,3	1,4
50°C	1,4	2
60°C	2,1	1,9
70°C	2,3	2,2
80°C	4,1	2,8
90°C	4,1	4,5
95°C	5,3	5,2
100°C	7,7	6,6
105°C	10,2	8,9
110°C	12,6	13,7
115°C	18,1	18,5
120°C	30,5	28,5
125°C	61,2	47,9
125°C-5'	95,4	101,2
125°C-10'	96,1	103
125°C-15'	96,9	94,7
125°C-20'	93,3	88,5
125°C-25'	96,5	97,4
125°C-30'	100	90,2

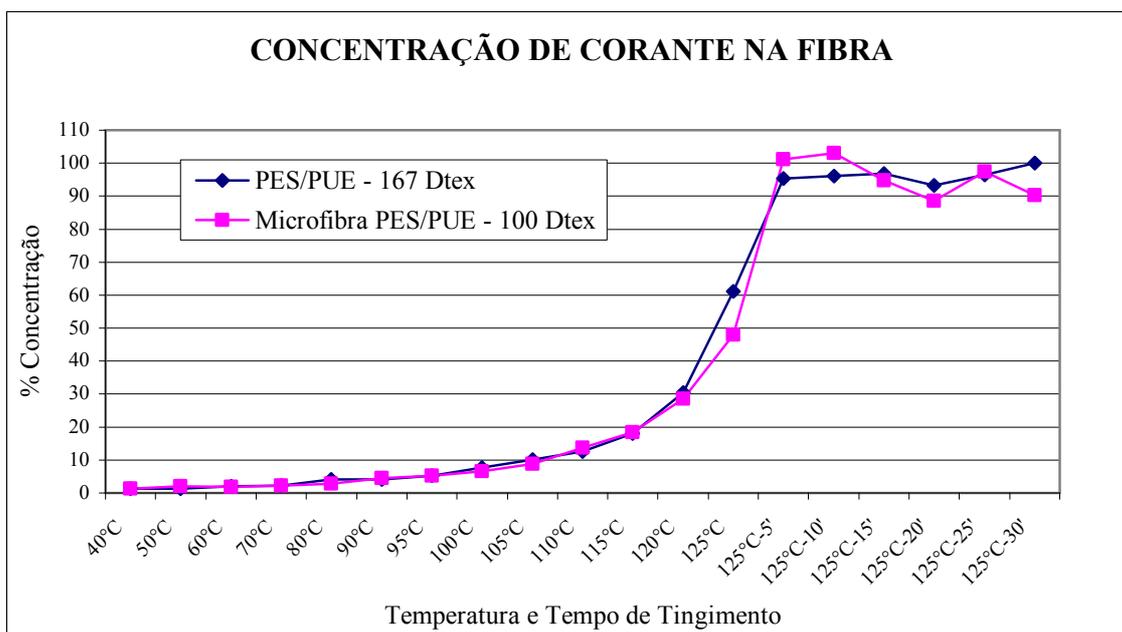


Figura 42 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Blue 60 e o Igualizante.

Nos ensaios 20 e 21, foi utilizado no banho de tingimento o igualizante, cuja função é promover a adsorção uniforme do corante pela fibra. Pode-se observar, comparando os valores da Figura 42 com os valores da Figura 40, que o igualizante agiu como retardante na montagem do corante na fibra. Nas mesmas temperaturas, os valores de concentração de corante na fibra são menores para o ensaio utilizando-se o igualizante no banho de tingimento. A difusão do corante nas fibras foi uniforme até a temperatura de 125°C no tempo de 5 minutos. Após este tempo, observa-se uma pequena variação de concentração entre as duas fibras. A fibra de PES/PUE de título 167 Dtex, apresentou concentração mais estável ao longo dos 30 minutos de tingimento.

4.12 – Concentração do Corante Disperse Blue 60 com Dispersante

Na Figura 43 e na Tabela 23, são apresentados os resultados dos ensaios 22 e 23, utilizando-se para o tingimento o corante Disperse Blue 60 e o Dispersante.

Tabela 23- Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Blue 60 e o Dispersante.

Temperatura e Tempo	PES/PUE – 167 Dtex	Microfibra PES/PUE – 100 Dtex
40°C	1,3	1,6
50°C	1,6	1,8
60°C	1,8	2,1
70°C	2,6	2,4
80°C	3	2,8
90°C	4,4	3,9
95°C	6	6,1
100°C	7,1	7,7
105°C	9,3	11,1
110°C	13,3	17,9
115°C	23,4	25
120°C	30,7	50,9
125°C	54,8	87,6
125°C-5'	103,8	77,9
125°C-10'	100,3	91,5
125°C-15'	102,1	83,4
125°C-20'	99,5	83,7
125°C-25'	99,7	79,3
125°C-30'	100	77

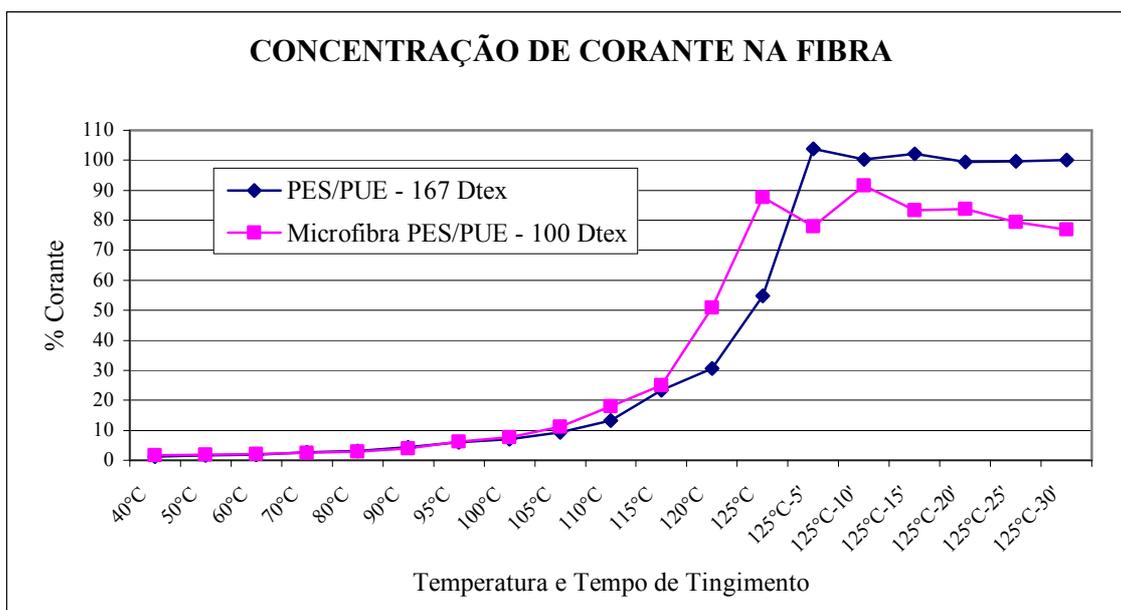


Figura 43 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibril de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Blue 60 e o Dispersante.

Nestes ensaios, foi utilizado no banho de tingimento o Dispersante, com função de manter a distribuição uniforme do corante no banho de tingimento. Pode-se observar, pela Figura 43, que ocorreu uma difusão uniforme do corante nas fibras até a temperatura de 115°C. Nas temperaturas de 120 a 125°C, a microfibril de PES/PUE de título 100 Dtex apresentou-se com uma maior concentração de corante. Isto se deve, provavelmente, pelo depósito de corante na superfície da fibra. Durante o tempo final de tingimento de 30 minutos, a fibra de PES/PUE de título 167 Dtex apresentou uma maior concentração de corante e maior uniformidade na concentração de corante na fibra.

4.13 – Concentração do Corante Disperse Blue 60 com Dispersante e Igualizante

A Figura 44 e a Tabela 24 ilustram os resultados dos ensaios 24 e 25, utilizando-se para o tingimento o corante Disperse Blue 60, Dispersante e Igualizante.

Tabela 24- Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante nas Fibras utilizando-se o corante Disperse Blue 60, o Dispersante e o Igualizante.

Temperatura e Tempo	PES/PUE – 167 Dtex	Microfibra PES/PUE – 100 Dtex
40°C	1,4	1,6
50°C	1,6	1,7
60°C	1,6	1,9
70°C	2,0	2,4
80°C	3,0	2,8
90°C	4,3	3,9
95°C	5,6	4,8
100°C	6,6	5,9
105°C	8,1	7,8
110°C	13,1	12,3
115°C	18,6	17,6
120°C	26,1	27,4
125°C	45,3	61,4
125°C-5'	103,6	91,7
125°C-10'	106,7	94,2
125°C-15'	95,8	84,8
125°C-20'	97,1	84,2
125°C-25'	99,2	86,6
125°C-30'	100	86,9

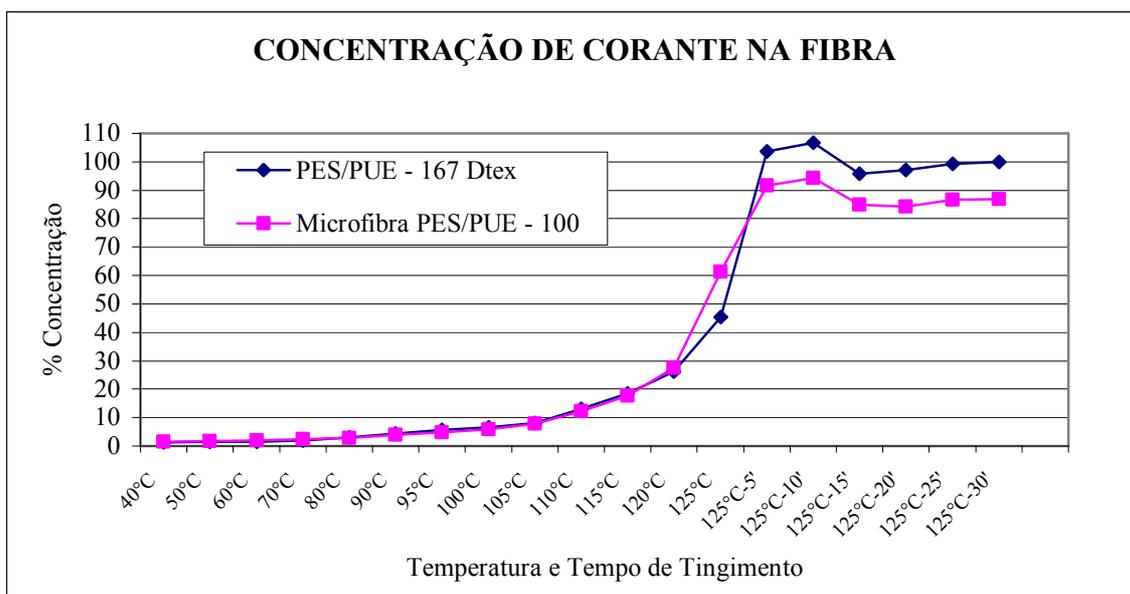


Figura 44 – Concentração de Corante na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex Versus Microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex utilizando-se o corante Disperse Blue 60, o Dispersante e o Igualizante.

Nos ensaios 24 e 25, foram utilizados no banho de tingimento o Dispersante e o Igualizante. Pode-se observar que ocorreu uma difusão uniforme do corante nas duas fibras até a temperatura de 120°C. Na temperatura de 125°C, a microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex apresentou novamente uma maior concentração de corante. Provavelmente, ocorreu um depósito na superfície da fibra. Durante o tempo final de tingimento de 30 minutos, a fibra de PES/PUE de título 167 Dtex apresentou uma maior concentração de corante.

4.14 – Coletas de Banhos de Tingimento do Processo Industrial e do Processo de Laboratório.

O tingimento do ensaio 26 foi realizado na produção, e o tingimento do ensaio 27 foi realizado no laboratório. Nos dois ensaios, coletaram-se os banhos de tingimento em temperaturas e tempos conforme mostrados na Figura 31. Utilizaram-se os banhos coletados para se avaliar a concentração de corante no banho de tingimento. O substrato

utilizado para o tingimento com os banhos da produção e o banho do laboratório foi à fibra de PES/PUE de título 167 Dtex. Os resultados são apresentados no item 4.15.

4.15 – Concentração do Corante Disperse Red 60 no Banho de Tingimento do Processo Industrial e do Laboratório Químico.

Foi utilizada, como padrão para avaliação deste ensaio, a amostra final do substrato tingido no processo industrial, fibra de PES/PUE de título 167 Dtex.

A Figura 45 e a Tabela 25 apresentam os resultados dos ensaios 28 e 29, utilizando-se para o tingimento, o banho de tingimento do processo industrial e o banho de tingimento do processo em laboratório.

Tabela 25- Valor da Percentagem (%) de Concentração do Corante Disperse Red 60 nos Banhos do Processo industrial Versus o Processo de Laboratório.

Temperatura e Tempo	Banho da Produção	Banho do Laboratório
PADRÃO	91,3	92,1
60°C	81,2	74,1
70°C	76,2	62,9
80°C	63,9	47,4
90°C	46,2	31,0
95°C	28,5	27,9
100°C	17,1	25,8
105°C	16,1	18,5
110°C	17,1	15,4
115°C	13,1	15,6
120°C	13,8	13,1
125°C	8,0	8,3
125°C-5'	11,2	7,2
125°C-10'	7,9	6,8
125°C-15'	10,9	6,9
125°C-20'	9,1	6,3
125°C-25'	9,7	7,7
125°C-30'	8,7	7,9

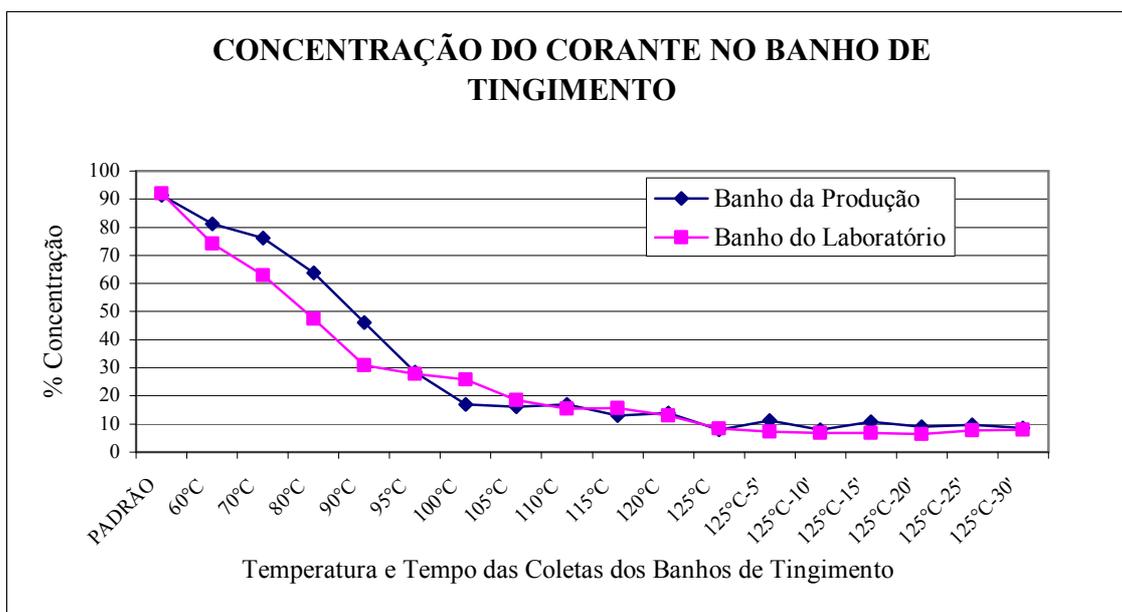


Figura 45 – Concentração do Corante Disperse Red 60 nos Banhos de Tingimento do processo industrial e do processo em laboratório.

Na Figura 45, é apresentada a concentração de corante Disperse Red 60 no banho de tingimento. Neste ensaio, utilizou-se o banho de tingimento retirado no processo industrial e o banho de tingimento retirado no processo de laboratório. Seguiram-se as temperaturas e tempos de retiradas conforme apresentado na Figura 31. Observa-se uma grande concordância entre os perfis de concentração obtidos nos dois processos. As pequenas variações podem ser devido à diferença de equipamentos e peso total do material têxtil, mas mantendo-se a relação de banho igual para os dois processos.

A diferença máxima entre os valores de concentração obtidos no processo industrial e no processo de laboratório foi de 32,90 % no início do processo na temperatura de 90°C. No final do processo a 125°C – 30', a diferença de concentração foi de 9,19 %.

5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nos tingimentos de fibras sintéticas, como o poliéster, são utilizados corantes da classe dos dispersos. A escolha do corante para o tingimento da fibra está relacionada com as características finais que se deseja alcançar do produto tingido (solidez, reprodutibilidade, igualização).

No presente trabalho, utilizaram-se nos ensaios corantes de moléculas pequenas, médias e grandes, aplicados em fibras de poliéster com elastano de título 167 e 100 Dtex.

Foram analisadas as concentrações de corante nas fibras em relação à temperatura e tempo de tingimento obtendo-se a cinética de montagem do corante na fibra. Os ensaios foram divididos em processos utilizando-se somente os corantes e ensaios utilizando-se auxiliares de tingimento (dispersante e igualizante), em conjunto com os corantes.

Na avaliação dos ensaios utilizando-se o corante de molécula pequena Disperse Red 60, conclui-se que a transferência de massa do corante é maior na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex, tanto nos ensaios utilizando-se somente o corante, como nos ensaios utilizando-se os auxiliares de tingimento. A fibra de PES/PUE de título 167 Dtex possui a porosidade maior quando comparada com a microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex, favorecendo o processo de difusão do corante para o interior da fibra.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios utilizando-se o corante de molécula média Disperse Orange 30, observa-se que, entre as temperaturas de 100 a 125°C, a concentração de corante na fibra é maior na microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex. Ao longo do tempo de tingimento de 30 minutos, à temperatura de 125°C, observa-se que na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex o processo de difusão do corante é maior. Isto se deve, provavelmente, à influência da temperatura na deformação das fibras, que possuem porosidades diferentes.

Avaliando-se os ensaios utilizando-se o corante de molécula grande Disperse Blue 60, observa-se que se obteve uma concentração maior de corante na microfibras de PES/PUE de título 100 Dtex. Esta maior concentração de corante no substrato em relação à fibra de PES/PUE de título 167 Dtex está relacionada com a deposição do corante na superfície da fibra. Ao se aplicar a termofixação após o tingimento das amostras, verificou-se que a concentração de corante foi maior na fibra de PES/PUE de título 167 Dtex. Isto

prova que a microfibrila de PES/PUE de título 100 Dtex, por possuir uma menor porosidade, sofreu um depósito de corante na superfície da fibra após o tingimento, e que ao se submeter o material à termofixação, o corante sublimou obtendo-se valores de concentração menores quando comparados com a fibra de PES/PUE de título 167 Dtex.

Nos ensaios utilizando-se o corante Disperse Blue 60 com os auxiliares de tingimento, a fibra de PES/PUE de título 167 Dtex apresentou maiores concentrações.

Avaliando-se separadamente o tingimento da fibra de PES/PUE de título 167 Dtex e a microfibrila de PES/PUE de título 100 Dtex, com os corantes de moléculas pequena, média e grande, verifica-se que o corante de molécula pequena possui maior facilidade de se difundir nas fibras, pois como a molécula possui menor diâmetro, pode se difundir nos espaços vazios existentes na fibra com maior facilidade. Conseqüentemente, com o aumento do diâmetro da molécula do corante, aumenta a dificuldade de difusão do corante para o interior da fibra. Esta dificuldade também é verificada entre a fibra de títulos diferentes. Quanto menor a porosidade da fibra, maior a resistência à difusão do corante para o interior da fibra.

No ensaio utilizando os banhos de tingimentos coletados no processo industrial e no processo de laboratório, observa-se uma grande concordância entre os perfis de concentração obtidos nos dois processos. As pequenas variações podem ser devido à diferença de equipamentos e peso total do material têxtil, mas mantendo-se a relação de banho igual para os dois processos.

Para possíveis trabalhos futuros, sugere-se:

- mudar a relação de banho do tingimentos;
- acrescentar outros auxiliares de tingimento, como emulgadores, detergentes, antiebraduras;
- variar as concentrações dos auxiliares de tingimento utilizados;
- avaliar a difusividade do corante na fibra de PES/PUE utilizando-se “carrier” como agente transportador.
- utilizar substrato de poliéster com composição 100%, sem mistura com elastano.
- Avaliar a influência do número de filamentos no fio, para um mesmo título.
- Avaliar as resistências à transferência de massa na fase líquida dentro do fio e nos filamentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAFAS, Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas, A Indústria Brasileira de Fibras Artificiais e Sintéticas – São Paulo, 1999.

ABRAFAS; Chauvel & Lefebvre, “*Petrochemical Processes*”, Paris: Éditions Technip, 1989. Elaboração BNDES.

ABRAFAS; Lyle, D.S., “*Modern Textiles*”, New York: John Wiley, 1976; Fiber manufacturers Association. Inc. Elaboração BNDES.

ALCÂNTARA M. R., DALTIM, D. A., Química do processo Têxtil. QUÍMICA NOVA, Vol. 10, nº 3, p. 320-330, mai./jun. 1996.

ANDRADE, J. E. P., Pólo de Tecelagem Plana de Fibras Artificiais e Sintéticas da Região de Americana. Fev. 2001.

BARBOSA, M. C., ROSA, S. E. S., CORREA, A. R., DVORSAK, P., GOMES, G. L., Setor de Fibras Sintéticas e Suprimento de Intermediários Petroquímicos. Set. 2002.

BAYER, A.S., Tecnologia de Preparação, Revista Química Têxtil, Jun. 1995, Ano XVIII, nº 39, pg. 11.

BEHNKE, H., O Beneficiamento de Malhas e Tecidos Contendo Elastano, Empresa CHT, Agosto 2002.

CAMMIDGE, A. N., An Undergraduate Experiment in Poliéster (PET) Synthesis, Journal of Chemical Education, vol 76, February 1999, pg. 236 – 239.

CARRION, F. J., Processo de Tingimento de poliéster em Baixas Temperaturas: Cinética de Tintura com Corantes Dispersos. REVISTA GALAXIA. Ed. 155, Argentina, 2000, pg. 46 – 54.

CEGARRA, J., Fundamentos Científicos y Aplicados da La Tintura de Materiais Textiles. Barcelona, 1980, pg. 636 – 699.

CIRFS, International Rayon and Synthetic Fibres Committe. 1995.

CRAM, L. A. IILSEN, Y. L. Enzymatic Hydrolysis to Improve Wetting and Absorbancy of Polyester Fabrics. Textile Res J 68 (5), pg. 311 – 319, 1998.

ECHEVERRÍA, J. A. Tratamento Prévio, Tingimento e Acabamento de Artigos que Contenham Elastanos, Revista Química Têxtil, Set. 1999, Ano XXII, pg. 20 – 40.

GUILLÉN, J. G., Nomes Genéricos das Fibras Químicas Normativas e Legislação. REVISTA QUÍMICA TÊXTIL, Ano XXVI, n°70, pg.29, Mar. 2003.

GUILLÉN, J. G., Fibras de Poliéster. Ed. UPC. Terrasa, 1991, pg. 13.

GACÉN, J., CAYUELA, D., MAILLO, J., BOU, J. e GACÉN, I., Modificação dos Parâmetros do Polímero na Termofixação do Poliéster em Diferentes Temperaturas. REVISTA QUÍMICA TÊXTIL, Ano XXIV, set.2001, pg. 64-70.

KÜHN, W. F. Procedimento de Tintura Alcalino para Fibras de Poliéster, Revista de la Indústria Têxtil, março 2000, pg. 50-60.

LEE, W. J. KIM, J. P. Aftertreatment of Polyester Fabric Dyed With Temporarily Solubilised Disperse Dyes, Department of Fibre and Polymer Science, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151 – 742, pg. 270, Korea, 2000.

PROCHNOW, M., Tingimento de Fibras de Poliéster em Meio Alcalino. REVISTA QUÍMICA TÊXTIL, Ano XXIV, nº63, pg.30-32, Jun. 2001.

ROMERO, L. L. et al., Fibras Artificiais e Sintéticas. São Paulo, Jun.1995.

SALEM, V., Tingimento Têxtil, Apostila Curso de Tingimento Têxtil, Módulo 1, pg 65 - 76, Nov.2000.

The Changing Structures of World Fibre Intermediates Markets” TECNON Consulting Group, 1995.

OXTEM, T., AYHAN, H., SEVENTEKIN, N. and PISKIN, E. Modification of Polyester Fabrics by in Situ Plasma or Post-Plasma Polymerisation of Acrylic Acid. JSDC. Vol 15, pg. 274 - 279, 1999.

OPPERMANN, W., HIRT, P., FRITZ, C., Properties and morphology of polyester blends and fibers made therefrom. Chemical Fiber International. Vol 49, 1999, pg. 33-34.