



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL

JULLY SCHMIDT PINTO FILIPPI

**Óleo de Mamona Sulfonado como opção renovável de igualizante e dispersante
em tingimento de Poliéster com corante Disperso**

BLUMENAU

2021

JULLY SCHMIDT PINTO FILIPPI

**Óleo de Mamona Sulfonado como opção renovável de igualizante e dispersante
em tingimento de Poliéster com corante Disperso**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Têxtil.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle.

Coorientador: Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle.

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cintia Marangoni

BLUMENAU

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Filippi, Jully Schmidt Pinto

Óleo de mamona sulfonado como opção renovável de
igualizante e dispersante em tingimento de poliéster com
corante disperso / Jully Schmidt Pinto Filippi ;
orientador, Rita de Cássia Siqueira Curto Valle,
coorientador, José Alexandre Borges Valle, coorientador,
Cintia Marangoni, 2021.

120 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Têxtil, Blumenau, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. 2. Sustentabilidade têxtil. 3.
Óleo de mamona. 4. Tingimento Sustentável. 5. Dispersão de
corante. I. Siqueira Curto Valle, Rita de Cássia . II.
Borges Valle, José Alexandre . III. Marangoni, Cintia IV.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia Têxtil. V. Título.

Jully Schmidt Pinto Filippi

Óleo de Mamona Sulfonado como opção renovável de igualizante e dispersante em tingimento de Poliéster com corante Disperso

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Catia Rosana Lange de Aguiar, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Daniela Bresolin, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Fernanda Steffens
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Têxtil, na área de Sustentabilidade no setor têxtil.

Prof.^a Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dra.
Orientadora

Prof.^a Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dra.
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Blumenau, 2021.

Este trabalho é dedicado com muito amor ao meu marido Carlos Alberto Filippi e aos nossos amados filhos Rafaela Beatriz e Giancarlo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de PósGraduação em Engenharia Têxtil. À CAPES, pela disponibilização de ferramentas de pesquisa.

Agradeço à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Rita de Cássia Siqueira Curto Valle e meu coorientador Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle por serem compreensíveis e sensíveis nos momentos delicados que foram vividos nesta trajetória, sempre incentivando, orientando e transmitindo muitos conhecimentos com dedicação e paciência, o que foi fundamental para o meu desenvolvimento. À minha coorientadora Prof.^a Dr.^a. Cintia Marangoni que também contribuiu de forma assertiva. Gratidão às professoras Dr.^a. Catia Rosana Lange de Aguiar e Dr.^a Daniela Bresolin, por contribuírem com o trabalho, pelo apoio quanto as análises e por comporem a banca examinadora de qualificação e defesa. Agradeço ao Dr. Luiz Fernando Belchior e equipe do Laboratório de Materiais Avançados da UFSC campus Araranguá, pela realização das análises de FTIR. Gratidão ao professor Dr. Fernando Ribeiro (*in memoriam*) e professora Dr.^a. Fernanda Steffens que me incentivaram e por serem inspiração para mim.

Meus agradecimentos à Bruna Casagrande, ao Jefferson Zomignan e à empresa Werken Química, à Anna Paula Tarnovski e a empresa TexNeo, à Bruna Carolina Schmitt e à Color Química, à Juliana Laurindo, ao Airton Hoenicke e Axchem Química, pelas doações e suporte para a realização dos experimentos. Com as questões inerentes a pandemia, como a restrição aos laboratórios, agradeço pelo apoio e suporte quanto às mais diversas dúvidas, à professora Dr.^a. Andrea Cristiane Krause Bierhalz, colegas e amigos, Cintia Kopsch Imme, Leila Araújo Falani, Miriam Albara, Bruna Frainer Xavier, Jeferson Correia, entre outros.

Agradeço ao meu marido Carlos Alberto Filippi que esteve sempre ao meu lado, me apoiando, e que juntamente aos nossos filhos Rafaela Beatriz e Giancarlo, sempre me rodeou de muito amor e muita compreensão. Sou grata aos meus pais José Célio Pinto (*in memoriam*) e Ivanilda Schmidt por todo amor e por sempre me incentivarem quanto à busca por mais conhecimento. Também agradeço à minha irmã Monike Schmidt Pinto pelo apoio durante toda essa trajetória. Agradeço a Deus, pela vida, pela saúde e por colocar em meu caminho pessoas que são a própria presença Dele em minha vida. Pois eu jamais teria concluído este trabalho sem o apoio, ajuda e amor de tantas pessoas especiais. Muito obrigada a cada um que contribuiu nessa jornada de conhecimento e aprendizado, proporcionando a realização e conclusão deste trabalho, gratidão!

RESUMO

Nas indústrias de tingimento têxtil, além do alto consumo de água e de energia, também ocorre grande utilização de produtos químicos, sendo muitos desses perigosos à saúde humana e ao meio ambiente. Além disso, a demanda global de fibras têxteis indica que a popularidade da fibra de poliéster continuará num futuro previsível. A fim de garantir um crescimento sustentável da indústria têxtil, o desenvolvimento de um processo de tingimento de têxteis com apelo sustentável para artigos de poliéster é importante, com alternativas que utilizem compostos não perigosos e amigáveis ao meio ambiente e que também demandem menos energia no processo de tingimento em geral. Neste sentido, tendo o Brasil a posição de terceiro maior produtor de óleo de mamona do mundo, o óleo de mamona sulfonado surge como alternativa potencial e sustentável para possível substituição dos produtos químicos tradicionais à base de petróleo, como o naftaleno sulfonato de sódio. Logo, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o óleo de mamona sulfonado como opção renovável de dispersante e igualizante em tingimento com corantes dispersos em malha de poliéster, em comparação ao padrão industrial naftaleno sulfonato de sódio. Para a avaliação do desempenho, foram realizados tingimentos e leituras de cores via análise de espectrofotometria de refletância em vários pontos das amostras tintas a fim de verificar a igualização do tingimento, bem como da avaliação da quantidade de corante residual, por meio da solução residual de tingimento empregando análise de absorvância. Foram realizados também ensaios de migração para avaliação da efetividade do poder de igualização do óleo de mamona sulfonado. Para a caracterização do substrato tinto foram realizadas as análises de solidez à fricção a úmido e à lavagem, hidrofiliidade, análise termogravimétrica (TGA), análise de superfície com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e alteração de grupos funcionais (FTIR). Foram realizadas comparações entre as amostras com óleo de mamona sulfonado, prova em branco (sem produto) e padrão (com naftaleno sulfonato de sódio), além de ser avaliado comparativamente o óleo de mamona sulfonado com o naftaleno sulfonato de sódio nos ensaios de poder de dispersão, umectação e demanda iônica. Os resultados de tingimento, curva de tingimento, igualização e ensaio de dispersão mostram que o óleo de mamona sulfonado apresenta eficiente poder dispersante e igualizante, quando comparado ao padrão naftaleno sulfonato de sódio, apresentando inclusive potencial para redução de quantidade de produto ou de tempo de processo. Na avaliação das soluções residuais do tingimento, os resultados demonstram que as soluções com óleo de mamona sulfonado apresentam menor resíduo de cor ao efluente do que as soluções com naftaleno sulfonato de sódio. De acordo com as análises de solidez das amostras tingidas o óleo de mamona sulfonado apresentou aumento dessa propriedade quando comparado ao padrão ou à prova em branco. Com a técnica de TGA foi verificado que o tratamento com óleo de mamona sulfonado apresentou menor percentual de perda de massa quando comparado a outras amostras. Diante das análises de hidrofiliidade por capilaridade e umectação ficou evidenciado o poder tensoativo do óleo de mamona sulfonado, apresentando tanto um aumento no poder de hidrofiliidade no material após o tingimento, como o poder de umectação em solução, o que não foi evidenciado no naftaleno sulfonato de sódio. Nas análises de MEV e FTIR não foram evidenciadas diferenças significativas entre as amostras tratadas com óleo de mamona sulfonado quando comparado ao naftaleno sulfonado de sódio. Logo, conclui-se que o óleo de mamona sulfonado apresenta resultados adequados para aplicação como dispersante e igualizante de tingimento de poliéster, além de contribuir para a melhoria de propriedades como hidrofiliidade e solidez, e também apresentar possibilidade de diminuição de tempo de processo, consequentemente com menor consumo de energia, sendo assim uma opção renovável e sustentável aos produtos atuais à base de petróleo.

Palavras-chave: Agente dispersante ecologicamente amigável. Dispersão de corante. Igualização. Sustentabilidade Têxtil. Tingimento sustentável. Turkey Red Oil.

ABSTRACT

In the textile dyeing industries, in addition to the high consumption of water and energy, there is also a large use of chemical products, many of which are dangerous to human health and the environment. In addition, global demand for textile fibers indicates that polyester fiber's popularity will continue for the foreseeable future. In order to ensure sustainable growth of the textile industry, the development of a textile dyeing process with sustainable appeal for polyester articles is important, with alternatives that use non-hazardous and environmentally friendly compounds that also require less energy in the process. of dyeing in general. In this sense, with Brazil being the third largest producer of castor oil in the world, sulfonated castor oil emerges as a potential and sustainable alternative for a possible replacement of traditional petroleum-based chemicals, such as sodium naphthalene sulfonate. Therefore, the objective of this research was to evaluate the sulfonated castor oil as a renewable dispersant and equalizer option in dyeing with dispersed dyes in polyester mesh, compared to the industrial standard sodium naphthalene sulfonate. For performance evaluation, dyeings and color readings were carried out via reflectance spectrophotometry analysis at various points of the ink samples in order to verify the dyeing equalization, as well as the evaluation of the amount of residual dye, through the residual solution of dyeing using absorbance analysis. Migration tests were also carried out to evaluate the effectiveness of the equalizing power of the sulfonated castor oil. For the characterization of the red substrate, the analysis of wet friction and washing fastness, hydrophilicity, thermogravimetric analysis (TGA), surface analysis with scanning electron microscopy (SEM) and change of functional groups (FTIR) were performed. Comparisons were made between samples with sulfonated castor oil, proof blank (without product) and standard (with sodium naphthalene sulfonate), and the sulfonated castor oil was comparatively evaluated with sodium naphthalene sulfonate in the tests of power of dispersion, wetting and ionic demand. The dyeing, dyeing curve, equalization and dispersion test results show that the sulfonated castor oil has an efficient dispersing and equalizing power, when compared to the sodium naphthalene sulfonate standard, even showing potential for reducing the amount of product or time of process. In the evaluation of the residual dyeing solutions, the results demonstrate that the solutions with sulphonated castor oil present less residue of color to the effluent than the solutions with sulphonated sodium naphthalene. According to the solidity analysis of the dyed samples, the sulfonated castor oil showed an increase in this property when compared to the standard or blank proof. With the TGA technique it was verified that the treatment with sulfonated castor oil presented a lower percentage of mass loss when compared to other samples. In view of the hydrophilicity analysis by capillary and wetting, the tensoactive power of the sulfonated castor oil was evidenced, showing both an increase in the hydrophilicity power in the material after dyeing, as the wetting power in solution, which was not evidenced in the naphthalene sulfonate of sodium. In the SEM and FTIR analyzes no significant differences were evidenced between the samples treated with sulfonated castor oil when compared to sulfonated sodium naphthalene. Therefore, it is concluded that the sulfonated castor oil presents adequate results for application as a dispersant and equalizer in polyester dyeing, in addition to contributing to the improvement of properties such as hydrophilicity and solidity, and also presenting the possibility of reducing the process time, consequently with lower energy consumption, thus being a renewable and sustainable option to current petroleum-based products.

Keywords: Dye dispersion. Eco-Friendly dispersing agent. Equalization. Sustainable dyeing. Textile Sustainability. Turkey Red Oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fibras Têxteis.....	21
Figura 2 – Esquema dos principais tipos de estruturas têxteis – (a) tecido, (b) trançado, (c) malha de trama, (d) malha de urdume, (e) felpudo e (f) não tecido.....	22
Figura 3 – Consumo de fibras e filamentos de 1979 a 2019.	23
Figura 4 – Síntese do poliéster	25
Figura 5 – Regiões cristalinas e regiões amorfas	30
Figura 6 – Mecanismo de tingimento do poliéster	31
Figura 7 – Efeitos do clareamento por redução em corantes dispersos azo e AQ.....	32
Figura 8 – Estrutura química de um oligômero (trímero)	33
Figura 9 – Foto de fibras de PES com oligômeros (ampliações de 1200 – 6000 vezes).....	33
Figura 10 – Interação do agente dispersante com corante disperso. C – Corante, (-) -agente dispersante	35
Figura 11 – (A) mamona jovem; (B) cápsulas de mamona maturadas; (C,D,E,F) sementes de mamona de diferentes cores e variedades; (G) óleo de mamona.....	40
Figura 12 – Produção e participação percentual de óleo de mamona pelos principais países produtores (em 1000 toneladas), 2002–2003 a 2011–2012.....	40
Figura 13 – Participação de mercado global de óleo de mamona e derivados, por aplicação, 2018 (%).	42
Figura 14– Estrutura da molécula de óleo de mamona. (A) indica grupos carboxílicos; (B) indica ligações duplas; (C) indica grupos hidroxila	44
Figura 15 - Composição de ácidos graxos de óleo de mamona.....	45
Figura 16 – Algumas reações potenciais do ácido ricinoléico de importância industrial	45
Figura 17 – Sulfonação do óleo de mamona em “turkey-red oil”	47
Figura 18 – Óleo de mamona sulfonado.....	47
Figura 19 – Presença de naftaleno na lista de substância restritas do ZDHC.	50
Figura 20 – Principais atividades experimentais realizadas.	52
Figura 21 – Representação de experimento de composto central 2^2 com $\alpha= 2$	56
Figura 22 – Representação de experimento de composição com $\alpha= 2$, com valores reais.	57
Figura 23 – Máquina de tingimento IR Dyer - marca Texcontrol.....	58
Figura 24 – Processo de tingimento de Poliéster.....	60
Figura 25 – Processo de migração em poliéster.	62

Figura 26 – Espectrofotômetro.	63
Figura 27 – Espectrofotômetro de absorbância UV VIG – M51.....	64
Figura 28 – Equipamento para ensaio de solidez à lavagem – Linitest.....	66
Figura 29 – Bomba de vácuo EOS Value.....	70
Figura 30 – Equipamento Mutek PCD 05 – particle charge detector.....	71
Figura 31 – Estrutura química PolyDADMAC.	71
Figura 32 – Fotos das amostras de malha dos tratamentos a 130°C	75
Figura 33 – Valores de K/S das amostras tratadas a 130°C	76
Figura 34 – Superfície de resposta de K/S para o efeito da concentração de OMS e tempo de tratamento a 130 °C	78
Figura 35 – Curva de nível da relação entre concentração de OMS e do tempo de tratamento para o valor de K/S	78
Figura 36 – Solução residual de tingimento Branco, Padrão e Tratamento 7 - 130°C.....	82
Figura 37 – Solução residual de tingimento dos tratamentos de 1 a 13 - 130°C.....	82
Figura 38 – Fotos das amostras de malha e das soluções residuais de tingimentos a 120°C-30min.....	85
Figura 39 – Gráfico com valores de K/S das amostras de tingimento a 130 °C e 120 °C.	86
Figura 40 – Gráfico da concentração de corante nas soluções residuais de tingimentos a 130 °C e 120 °C.....	86
Figura 41 – Amostras de malha e amostras de soluções residuais de tingimentos a 80°C, 100 °C e 115 °C.....	88
Figura 42 – Gráfico de concentração de corante adsorvido em tingimento com 2,0 g/L OMS x Processo.....	89
Figura 43 – Concentração de corante adsorvido x tingimentos 130 °C - 30 min e 80 °C, 100 °C e 115 °C.....	90
Figura 44 – Valores de K/S em tingimentos 80 °C, 100 °C, 115 °C e 130 °C - 30 min.	91
Figura 45 – Capilaridade das amostras prova em branco, Padrão NSS e 2,0 g/L OMS	92
Figura 46 – Amostras testemunhas de algodão e poliéster após ensaio de solidez à fricção a úmido.....	93
Figura 47 – Amostras após ensaio de solidez à lavagem.	94
Figura 48 – Imagens de MEV das amostras nas ampliações de 1000x.....	95
Figura 49 – Imagens de MEV das amostras nas ampliações de 3000x.....	96
Figura 50 – Análise FTIR – gráfico comparativo entre as amostras.	97

Figura 51 – Análise TGA – gráfico comparativo entre as amostras.	98
Figura 52 – Análise TGA-DTG – gráfico comparativo entre as amostras.....	99
Figura 53 – Ensaio de migração sem igualizante x Padrão	100
Figura 54 – Ensaio de migração - Amostras de malha de reprocesso	101
Figura 55 – Médias de ΔE das amostras – teste de migração.....	102
Figura 56 – Médias de K/S das amostras – teste de migração.	102
Figura 57 – Escala de resíduo em filtro	103
Figura 58 – Filtros com resíduos das filtrações.....	103
Figura 59 – Poder de umectação: teste da gota.	105
Figura A1 – Curva de calibração do corante disperso Orange	120

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Descrição dos reagentes.....	54
Quadro 2 – Produtos utilizados no processo de tingimento a 130 °C e lavagem	59
Quadro 3 – Produtos utilizados no processo de tingimento em diferentes temperaturas e lavagem.....	61
Quadro 4 – Produtos utilizados no ensaio de migração em poliéster.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem de corante não fixado em diferentes aplicações.....	26
Tabela 2 – Publicações de estudo de dispersão de corantes dispersos	38
Tabela 3 – Tratamentos com níveis e variáveis de experimento de composição com $\alpha= 2$	56
Tabela 4 – Níveis e variáveis reais estudadas no planejamento fatorial.	57
Tabela 5 – Tratamentos com níveis e variáveis reais - planejamento fatorial com $\alpha= 2$	58
Tabela 6 – Coordenadas CIE L*a*b*, ΔE e K/S das amostras tingidas.....	74
Tabela 7 – Efeitos dos parâmetros estudados e análise de variância de concentração de OMS e tempo.	76
Tabela 8 – Resultados de Anova	77
Tabela 9 – Leituras de cores por quadrantes.	80
Tabela 10 – Concentração residual de corante conforme leitura de Absorbância.....	83
Tabela 11 – Equivalência de coloração de igualizante com concentração residual de corante.83	
Tabela 12 – Dados de K/S e concentração de corante nas soluções residuais – comparativo entre tingimentos 130 °C -30 min e 120 °C - 30 min.	85
Tabela 13 – Dados de K/S e concentração de corante nas soluções residuais de tingimento – comparativo entre tingimentos 130 °C-30min e 80 °C, 100 °C e 115 °C.	88
Tabela 14 – Concentração de corante adsorvido em tingimento com 2,0 g/L OMS x Processo.89	
Tabela 15 – Concentração corante adsorvido – comparativo entre tingimentos 130 °C – 30 min e 80 °C, 100 °C e 115 °C.....	90
Tabela 16 – Resultados de capilaridade das amostras prova em branco, Padrão NSS e OMS.92	
Tabela 17 - Notas de solidez a fricção a úmido utilizando escala de cinza.....	93
Tabela 18 – Notas atribuídas as amostras quanto a solidez a lavagem utilizando escala de cinza.....	94
Tabela 19 – Algumas das atribuições de bandas de absorção no infravermelho para o PES... 97	
Tabela 20 – Resultados de Análise TGA - <i>Onset</i> , <i>endset</i> e perda de massa (%).	98
Tabela 21 – Médias de ΔE e K/S das amostras – teste de migração.....	102
Tabela 22 – Tempo de filtração	103
Tabela 23 – Demanda iônica.	104
Tabela 24 – Poder de umectação – teste da gota.	105
Tabela 25 – Poder de umectação – teste de submersão.....	105
Tabela A1 – Leituras dos ensaios de migração	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

ABRAFAS – Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas

CAS – Chemical Abstracts Service

FTIR – Espectrometria de Absorção no Infravermelho

g – Grama

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

ISO – Organização Internacional de Normalização

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NSS – Naftaleno Sulfonato de Sódio

OMS – Óleo de Mamona Sulfonado

PES – Poliéster

PET - Polietileno tereftalato

PM – Massa do material

RB – Relação de banho

TA – Temperatura ambiente

TGA - Análise termogravimétrica

T_g – Temperatura de transição vítrea

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

V – Volume

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	19
1.1.1 Objetivo Geral	19
1.1.2 Objetivos Específicos	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 FIBRAS E ESTRUTURAS TÊXTEIS	21
2.1.1 Poliéster	23
2.2 CORANTES	25
2.2.1 Corantes Dispersos	26
2.3 TINGIMENTO TÊXTIL	27
2.3.1 Tingimento de Poliéster	28
<i>2.3.1.1 Auxiliares de tingimento aplicados com corantes dispersos</i>	<i>33</i>
2.4 ÓLEO DE MAMONA.....	39
2.4.1 Óleo de Mamona Sulfonado - Turkey-red oil	46
2.5 SUSTENTABILIDADE E REDUÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 PRINCIPAIS MATERIAIS	53
3.1.1 Substrato Têxtil	53
3.1.2 Vidrarias	54
3.1.3 Reagentes para ensaios de tingimento, migração e dispersão	54
3.1.4 Equipamentos	55
3.2 ENSAIOS DE TINGIMENTO	55
3.2.1 Planejamento Experimental	55
3.2.2 Processo e formulações de tingimento	58
3.3 ENSAIOS DE MIGRAÇÃO	61
3.4 ENSAIOS ANALÍTICOS	63
3.4.1 Análise de cor do tecido	63
3.4.2 Potencial de esgotamento do corante após o tingimento	64
3.4.3 Solidez à fricção	65
3.4.4 Solidez à lavagem – temperatura de 40°C	65
3.4.5 Hidrofilidade por capilaridade	66

3.4.6 Poder de umectação	66
3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67
3.4.8 FTIR.....	68
3.4.9 Análise termogravimétrica (TGA).....	69
3.4.10 Ensaio de dispersão.....	69
3.4.11 Demanda iônica.....	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 TINGIMENTO	73
4.1.1 Tingimento com variações de concentração e tempo.....	73
4.1.2 Tingimento com variações de concentração e tempo – Análise de uniformidade...	79
4.1.3 Determinação das concentrações de corantes nas soluções residuais do tingimento.81	
4.1.4 Tingimento em temperatura de 120 °C – 30 minutos.....	84
4.1.5 Tingimentos em temperatura de 80 °C, 100 °C e 115 °C	87
4.1.6 Hidrofilidade por capilaridade	92
4.1.7 Solidez à fricção a úmido.....	93
4.1.8 Solidez à lavagem	94
4.1.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	95
4.1.10.. FTIR.....	96
4.1.11. Análise termogravimétrica (TGA).....	98
4.2 MIGRAÇÃO E IGUALIZAÇÃO.....	99
4.3 ENSAIOS DE DISPERSÃO	103
4.4 ENSAIOS DE DEMANDA IÔNICA	104
4.5 ENSAIOS DE UMECTAÇÃO.....	104
5 CONCLUSÕES.....	106
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
REFERÊNCIAS	109
ANEXO – LEITURAS DOS ENSAIOS DE MIGRAÇÃO.....	116
APÊNDICE A – DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE.....	120

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil brasileira tem enfrentado forte competição por parte de produtos importados a baixos preços da China e de outros países do Extremo Oriente, com processos têxteis que estão em constante evolução. Para que possam manter a competitividade no mercado local, estas empresas têm buscado por estratégias defensivas com a diferenciação de seus produtos (LUCATO *et al.*, 2015).

De acordo com a ABIT, através de dados gerais do setor no Brasil referente a 2019 (atualizados em dezembro de 2020), o Faturamento da Cadeia Têxtil e de Confecção foi de R\$185,7 bilhões em 2019 contra R\$ 177 bilhões em 2018. Com relação à produção média têxtil: 2,04 milhões de toneladas em 2019 contra 2,03 milhões de toneladas em 2018. O setor têxtil brasileiro é o 2º maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas (juntos); é o quarto maior produtor e consumidor de denim do mundo e ocupa a quarta posição como produtor de malhas em escala global.

“As previsões da demanda global de fibras têxteis indicam que a popularidade acentuada das fibras de algodão e poliéster, que tem apresentado um crescimento constante desde a década de 1970, provavelmente continuará no futuro previsível. A produção global de corantes é de aproximadamente 10^6 t por ano, dos quais corantes reativos e corantes dispersos são duas das classes mais importantes; pode-se presumir que a produção de corantes aumenta em linha com os aumentos esperados na produção de fibras têxteis” (BURKINSHAW e SALIHU, 2013, p 548).

Quanto à produção e ao número de trabalhadores, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo, utilizando ao longo de uma complexa cadeia produtiva grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos (SANIN, 1997).

A poluição ambiental é um dos maiores problemas que vem se enfrentando nos últimos anos (DILARRI *et al.*, 2016). De acordo com Abreu *et al.* (2008), aproximadamente 20% da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil, sendo as atividades tintórias de alto potencial poluidor degradador.

Segundo Pasquet *et al.* (2013) existe uma crescente preocupação ecológica com as indústrias de tingimento e acabamento têxteis, pois geram elevado impacto ambiental. Isso ocorre devido ao alto consumo de água, alto uso de energia e também uma grande utilização de produtos químicos, sendo que muitos são perigosos para a saúde humana e para o meio

ambiente. Por conta disso, nos últimos anos, está se buscando implementar moléculas naturais e mais seguras nestes processos.

A fim de garantir um crescimento sustentável da indústria têxtil, o desenvolvimento de um processo de tingimento com têxteis ecológicos é essencial (VARADARAJAN e VENKATACHALAM, 2016). Neste sentido, políticas ambientais incentivam o desenvolvimento de novas tecnologias que prezem pela sustentabilidade (ASSIS e MUNARO, 2016).

As fibras de poliéster possuem um processo de tingimento desafiador, com alto consumo de energia e uma quantidade significativa de água. Os corantes mais comuns usados para tingir as fibras de poliéster são corantes dispersos, e por serem praticamente insolúveis em água, se faz necessário a utilização de agentes dispersantes para mantê-los dispersos em água. Para obter-se um tingimento com nível de absorção adequado, sem o uso de carreadores, no processo industrial convencional, é necessário aquecimento até temperaturas próximas à 130°C. Estudos recentes buscam processos alternativos para o tingimento de poliéster com compostos não perigosos e mais ecológicos que também requerem menos energia no processo de tingimento em geral (RADEI *et al.*, 2018).

Conforme Kamalakar *et al.* (2014) existe uma busca crescente por recursos renováveis devido ao esgotamento das reservas de petróleo. Logo, a importância dos recursos renováveis está aumentando rapidamente, e uma das fontes de ácidos graxos renováveis e sustentáveis são os óleos de sementes, que podem ser usados para preparar uma série de oleoquímicos, os quais substituem os petroquímicos para aplicações industriais.

O óleo de mamona (também conhecido como óleo de rícino) está se tornando cada vez mais uma importante matéria-prima de base biológica para aplicações industriais. A presença de um grupo hidroxila, uma ligação dupla, um grupo carboxílico e um hidrocarboneto de cadeia longa no ácido ricinoléico (um dos principais componentes do óleo), oferece várias possibilidades de transformá-lo em diferentes materiais. O óleo é, portanto, uma alternativa potencial aos produtos químicos iniciais à base de petróleo para a produção de materiais com várias propriedades (MUBOFU, 2016).

Conforme Kosolia *et al.* (2011) e Gharanjig *et al.* (2019) existem diversas opções em estudo para substituição dos derivados do composto naftaleno sulfonato de sódio (NSS), que é um dispersante comercial usualmente utilizado, e derivado do petróleo. O óleo de mamona apresenta grande capacidade de umedecer e dispersar corantes, pigmentos e cargas segundo

Dehankar (2017). De acordo com Queiroga *et al.* (2021) a sulfonação está entre as principais reações químicas do óleo de mamona. Sendo assim, o óleo de mamona sulfonado (OMS), também conhecido como “*turkey red oil*”, devido suas características específicas, vem sendo, segundo Mubofu (2016), amplamente utilizado nas indústrias têxteis.

Desta maneira, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o óleo de mamona sulfonado (OMS) como opção renovável de igualizante e dispersante, em tingimento de poliéster com corante disperso. Assim, o desejo é de contribuir com a comunidade, buscando estudar as variáveis que permitam desenvolver um processo mais sustentável comparado ao padrão utilizado atualmente pelas indústrias. Foi realizada uma busca na plataforma CAPES para contabilizar os estudos encontrados com as palavras “tingimento de poliéster” como tópico para título e, atualmente, tem-se 340 trabalhos; quando se busca o termo “óleo de mamona”, o número é de 2292 trabalhos; porém ao buscar em conjunto os dois termos “tingimento de poliéster” e “óleo de mamona”, o número de trabalhos encontrados é zero, ou seja, trata-se de um tema sem trabalhos publicados em língua portuguesa, sendo assim um tema promissor para o mundo científico e que deve ser explorado. Tal busca foi realizada em meados de fevereiro de 2021.

1.1 OBJETIVOS

Nesta seção são abordados os objetivos geral e específicos do presente estudo.

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o óleo de mamona sulfonado como opção renovável de dispersante e igualizante em tingimento de malha de poliéster com corantes dispersos.

1.1.2 Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral, tem-se os seguintes objetivos específicos:

a) Avaliar a uniformidade do processo de tingimento de poliéster, realizando tingimentos com variação dos fatores de concentração de OMS, tempo e temperatura, utilizando

um planejamento experimental fatorial para os ensaios, a fim de determinar a concentração de OMS e parâmetros ideais para o tingimento de poliéster;

b) Investigar a eficiência de igualização dos tingimentos através das amostras tingidas, sem igualizante e com OMS, comparando ao padrão de tingimento com naftaleno sulfonato de sódio (NSS), utilizando a colorimetria, com dados de intensidade colorística (K/S) e as coordenadas colorimétricas, avaliando ΔE .

c) Realizar teste de migração para avaliar o poder de igualização, inclusive em situações de reprocesso;

d) Verificar a eficiência do OMS como dispersante, avaliando a solubilidade da solução de corante sem dispersante em comparação com o padrão naftaleno sulfonado de sódio (NSS) e óleo de mamona sulfonado (OMS), empregando o método de filtração e de tamanho de partícula;

e) Avaliar o esgotamento do processo de tingimento por análise de residual de corante na solução;

f) Avaliar comparativamente a demanda iônica do padrão NSS com o OMS;

g) Análise de hidrofiliidade do material tinto final, através de capilaridade, e também análise de poder de umectação do OMS;

h) Caracterizar o material tinto final para examinar as modificações dos substratos de poliéster após o tingimento quanto as análises de solidez à fricção a úmido e à lavagem;

h) Verificar possíveis alterações do material após o tingimento, avaliando através das análises de MEV, FTIR e TGA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma visão geral das fibras têxteis – em específico sobre o poliéster – suas propriedades, evolução e situação atual, seu processo de tingimento, teoria de colorimetria e a classe de corantes dispersos e produtos químicos utilizados nos tingimentos desta fibra, onde também é apresentado como opção renovável o óleo de mamona, com o detalhamento de suas propriedades, aspectos e reação de sulfonação, que o transforma em um tensoativo com propriedades específicas. Também são apresentados os aspectos ambientais envolvidos no processo de tingimento.

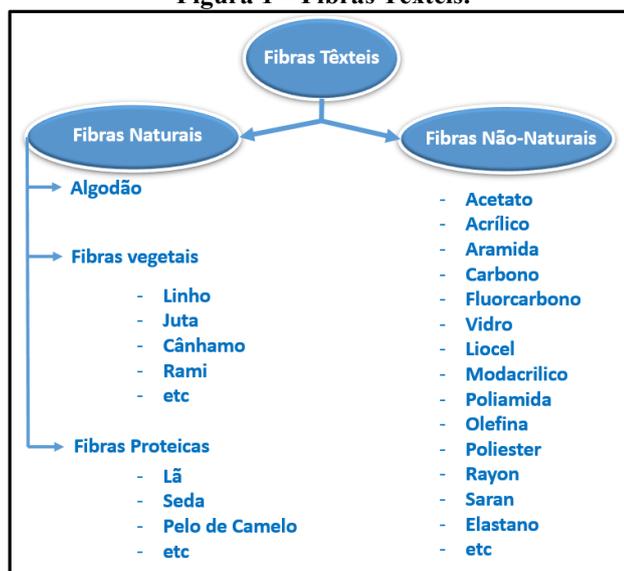
2.1 FIBRAS E ESTRUTURAS TÊXTEIS

Define-se como produto têxtil aquele que é composto exclusivamente de fibras, filamentos têxteis ou por ambos em estado bruto, beneficiado ou semibeneficiado, manufaturado ou semimanufaturado, confeccionado ou semiconfeccionado (CONMETRO, 2019).

“Fibra têxtil ou filamento têxtil é toda matéria natural, de origem vegetal, animal ou mineral, assim como toda matéria artificial ou sintética, que, pela alta relação entre seu comprimento e seu diâmetro, e, ainda, por suas características de flexibilidade, suavidade, elasticidade, resistência, tenacidade e finura, está apta às aplicações têxteis” (CONMETRO, 2019, p. 1).

A classificação de fibras comumente usadas em têxteis está apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Fibras Têxteis.



Fonte: Adaptado de Adanur (2001).

As fibras têxteis podem ser divididas em naturais e não naturais. As fibras naturais são aquelas obtidas de fontes orgânicas vegetais, encontradas na natureza, que são constituídas de celulose (semente, caule, folhas e frutos) ou animais – estas, formadas por proteínas (derme ou secreção) (GUIMARÃES, 2014). Além destas, tem-se as fibras minerais que provêm de rochas com estruturas fibrosas e são constituídas essencialmente por silicatos, como o amianto (abesto), crisotila e crocidolita (KUASNE, 2008).

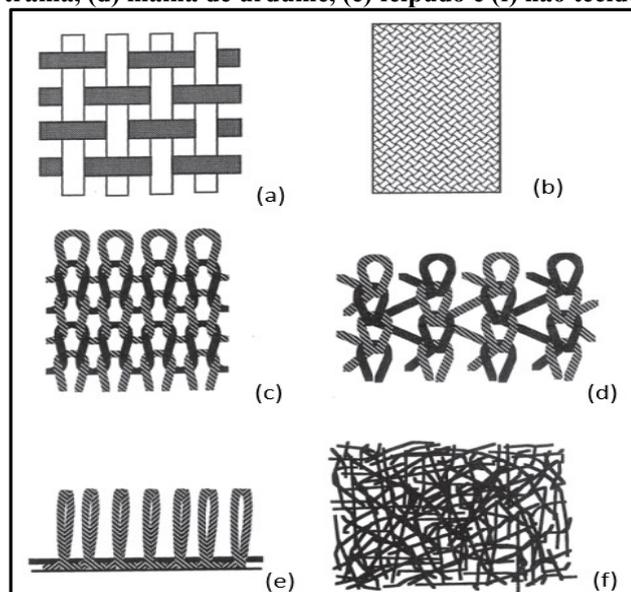
As fibras não naturais também são conhecidas como fibras químicas ou manufaturadas. São aquelas produzidas por processos industriais. Já as artificiais são obtidas a partir do polímero natural de celulose, e as sintéticas formam polímeros utilizando resinas derivadas do petróleo como matéria-prima (BARBOSA et al., 2004; MIÚRA e MUNOZ, 2015).

Conforme Adanur (2001), em termos gerais, um tecido têxtil pode ser definido como um conjunto de fibras, fios ou combinações desses, sendo que os fios são as estruturas básicas para a construção dos tecidos; depois que as fibras são formadas ou obtidas.

Existem várias maneiras de fabricar um tecido. Cada método de fabricação é capaz de produzir uma grande variedade de estruturas de tecido que dependem das matérias-primas utilizadas, equipamentos e maquinário empregado e a configuração do controle de elementos dentro dos processos envolvidos.

A Figura 2 traz o esquema dos principais tipos de estruturas têxteis.

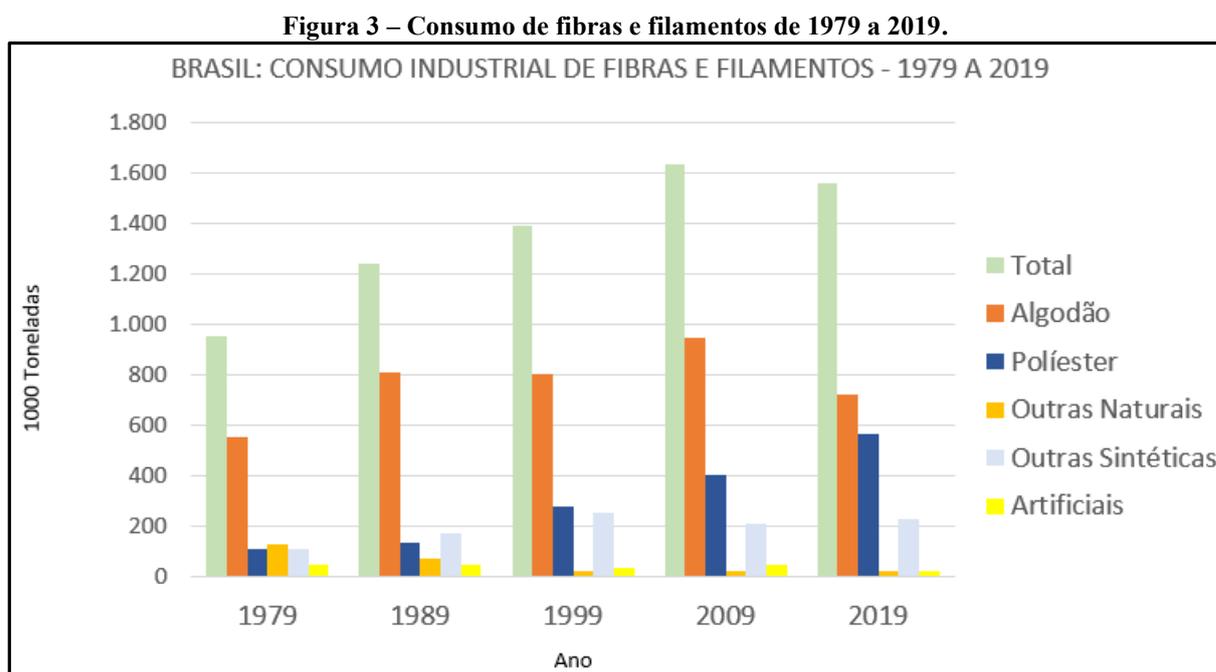
Figura 2 – Esquema dos principais tipos de estruturas têxteis – (a) tecido, (b) trançado, (c) malha de trama, (d) malha de urdume, (e) felpudo e (f) não tecido.



Fonte: Adaptado de Adanur (2001).

2.1.1 Poliéster

Conforme a ABRAFAS e dados divulgados pela ABIT (2020), o poliéster (PES) é a segunda fibra mais consumida no Brasil, conforme pode ser avaliado na Figura 3.



Fonte: Adaptado de ABIT (2020).

As fibras de poliéster, segundo Radei *et al.* (2018), são as mais usadas na indústria global de vestuário. São fibras de natureza hidrofóbica, com uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 80 °C. Os corantes comuns mais utilizados para tingir as fibras PES são corantes dispersos. Esses corantes são quase insolúveis em água, sendo necessário usá-los em combinação com agentes dispersantes. Tingir e evitar o uso de carreadores no processo industrial convencional só é possível em temperaturas mais altas, como 130–135 °C, para produzir um nível de absorção suficiente.

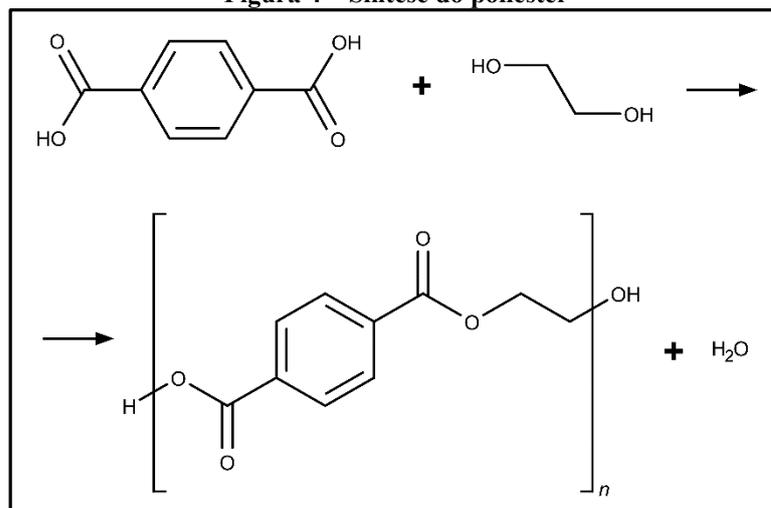
Há décadas as fibras sintéticas estão presentes em artigos de vestuário, em especial as fibras de poli(tereftalato de etileno), o tipo de poliéster mais utilizado em aplicações têxteis. O processo de obtenção de fibras de poliéster ocorre por extrusão via fusão, onde o método de fiação consiste em extrusão e estiramento. Apesar das muitas propriedades vantajosas, as fibras de poliéster são de baixa flexibilidade, extremamente hidrófobas e dispõem de uma baixa taxa de recuperação de umidade, o que dificulta o seu beneficiamento e resulta em desconforto para

o usuário se não devidamente tratadas. Os tecidos resultantes prestam-se à fabricação de inúmeros artigos: camisas, camisetas, pijamas, calças, ternos, lençóis, cortinas, artigos automobilísticos, entre outros (ASSIS E MUNARO, 2016)

A fibra de poliéster, conforme nomenclatura IUPAC, de nome químico poli(etileno tereftalato), de Formula Molécula $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{COO]-}$ (ADANUR, 2001), consiste de uma macromolécula caracterizada por inúmeras funções multiéster, sendo que sua produção é baseada em reação de condensação de um ácido dicarboxílico com um glicol. Usualmente emprega-se ácido tereftálico + etileno glicol (SALEM, 2010).

O poliéster é uma fibra sintética polimérica linear, formada por um ácido e um álcool, que após reação produzem um éster. O ácido que compõe essa fibra é o ácido tereftálico (TPA) e o álcool é o etilenoglicol (EG), síntese que está demonstrada na Figura 4. A produção industrial é realizada em até três etapas, uma pré-polimerização, policondensação e polimerização no estado sólido. O processo de esterificação é o mais utilizado industrialmente e consiste em uma reação heterogênea que dispensa a presença de catalisadores. Durante a polimerização por condensação podem ocorrer reações laterais indesejáveis como reações hidrolíticas, reações de ciclização (formação de oligômeros), reações de formação de acetaldeído e de dietileno glicol. A elevada temperatura de tratamento térmico, durante a síntese do PET, resulta na formação de grupos terminais carboxílicos e ésteres vinílicos. A combinação entre esses grupos pode gerar como subgrupo alcoóis vinílicos que podem existir na sua forma tautomérica, ou seja, como acetaldeído. Nas reações de ciclização são formadas pequenas quantidades de oligômeros cíclicos, que afetam as propriedades físicas dos poliésteres e causam alguns problemas no processo de fiação e tingimento, como a geração de poeira e entupimento de tubulações (ASSIS, 2012).

Figura 4 – Síntese do poliéster



Fonte: O Autor (2021).

O condensado é fiado em feiras contra ar quente e, em seguida estirado. A fibra obtém uma alta compactação e coesão interna que tornam muito difícil a penetração do corante, devido ao fato das cadeias ficarem extremamente orientadas e cristalizadas (SALEM, 2010).

O poliéster tem como propriedades alta resistência à tensão, ao calor (acima de 200°C), alto ponto de fusão (250/260°C), boa resistência ao amassamento e à abrasão (SALEM, 2010) e excelente resistência à tração e resistência química (PASQUET *et al.*, 2013).

2.2 CORANTES

Têxtil, couro, cosméticos, papel, entre outras atividades industriais utilizam corantes sintéticos para colorir seus produtos (SHARMA *et al.*, 2011). Conforme Dallago *et al.* (2005) aproximadamente 10.000 corantes são produzidos em escala industrial. Desses, cerca de 2.000 encontram-se disponíveis para a indústria têxtil. Dos corantes consumidos pela indústria têxtil no Brasil, cerca de 20% são descartados como efluentes. A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento.

Os corantes têxteis são divididos em classes, sendo que cada classe apresenta melhores resultados para cada determinado tipo de fibra, mas, conforme Mahapatra (2018), todos os corantes apresentam uma quantidade não fixada na fibra durante o processo de tingimento. A Tabela 1 fornece a porcentagem de corantes não fixados para diferentes tipos de fibras.

Tabela 1 – Porcentagem de corante não fixado em diferentes aplicações

Fibra	Classe de Corante	Corante Não Fixado (%)
Lã e Poliamida	Ácidos / Reativos para Lã	7 – 20
	Pré-metalizados	2 – 7
Algodão e Viscose	Azóicos	5 – 10
	Reativos	20 – 50
	Diretos	5 – 20
	Corantes a cuba	5 – 2
	Sulfurosos	30 – 40
Poliéster	Dispersos	8 – 20
Acrílico	Básicos	2 – 3

Fonte: Adaptado de Mahapatra (2018).

2.2.1 Corantes Dispersos

Os corantes dispersos são finamente moídos e estão disponíveis na forma de pasta ou pó que se dispersa em água. Essas partículas são adsorvidas pelas fibras e dão cor a elas (MAHAPATRA, 2018). Segundo Salem (2010), os corantes dispersos aplicados em dispersões aquosas são de baixa solubilidade em água fria, variando pouco de corante para corante, sendo que o tamanho das partículas em dispersão é 0,5 a 1 µm, e a solubilidade aumenta com o a temperatura, atingindo algumas centenas de mg/L na temperatura de tingimento. Possuem estrutura química azo ou antraquinônica. É a única classe de corantes que possui propriedade de sublimação, o que pode ocorrer durante a termofixação do substrato.

O corante disperso recebeu esse nome devido ao uso de um agente dispersante para reter os corantes em fina dispersão (CHAKRABORTY, 2014). Existe grande influência dos aditivos na solubilidade. Os agentes aniônicos, por exemplo, aumentam a solubilidade pois evitam que ocorra o coalescimento das partículas dos corantes. Durante o tingimento por esgotamento são principalmente as partículas pequenas que se dissolvem. As partículas maiores, pelo contrário, crescem por haver uma transferência de corante da solução saturada para os cristais de corante. Esse efeito é mais acentuado no resfriamento da solução de tingimento (GOMES, 2008).

Os corantes dispersos não possuem afinidade por nenhuma fibra, pois são eletricamente neutros, mas eles que são usados principalmente para tingimento de fibras não

iônicas, como o poliéster (CHAKRABORTY, 2014). Ao contrário de outras fibras, a fibra de poliéster não tem grupos polares e, por esse motivo, não pode ser tingida por mecanismos iônicos, com corantes hidrossolúveis como os ácidos, catiônicos e diretos. Praticamente só é possível tingir poliéster com corantes dispersos (SALEM, 2010). As partículas de corante geralmente contêm $-NH_2$, grupos substituídos $-NH_2$ ou $-OH$ na estrutura, sendo elas fixadas com a fibra através de ligações de hidrogênio e força de Van der Waals. Os corantes, através de um processo de deposição de superfície, adsorção e difusão, são transferidos em fases moleculares da solução de tingimento para a fibra. Os corantes são retidos pela fibra com forças físicas, propiciando ao poliéster propriedades excelentes quanto a questões de solidez da cor (CHAKRABORTY, 2014).

2.3 TINGIMENTO TÊXTIL

O tingimento de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos. Existe uma disponibilidade comercial enorme de corantes e a tecnologia moderna no tingimento consiste em dúzias de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (GUARATINI e ZANONI, 2000, p. 71). Nesses diversos processos que depende da natureza da fibra e do tipo de corante, os corantes são incorporados às fibras através de vários mecanismos de ligação, como: ligação iônica, ligação covalente, ligações de coordenação, ligações polares, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, forças eletrostáticas e de indução (NADI *et al*, 2018).

Três etapas são consideradas importantes durante o processo: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação (GUARATINI e ZANONI, 2000, p. 71). No processo de tingimento, o pH da solução também é um fator importante, pois pode afetar o comportamento do corante de várias maneiras. Assim, um corante pode ser convertido numa forma mais solúvel por ionização do grupo hidroxila. Em algumas condições extremas de pH, pode ocorrer a

hidrólise de certos corantes, mudando o seu comportamento e até a sua tonalidade (GOMES, 2008).

Existem três tipos principais de processos para o tingimento: baletada, contínuo e semi-contínuo. O tingimento em batelada é frequentemente chamado de tingimento de exaustão ou esgotamento, porque o corante é gradualmente transferido de uma solução de tingimento de volume relativamente grande para o material que está sendo tingido por um longo período de tempo. O processo por esgotamento é o método mais comum e é empregado em tingimento de materiais têxteis, sendo que por muitas vezes depende do tipo de equipamento disponível e dos pesos ou comprimentos do material a ser tingido (SHAMEY e SHIM, 2011).

Todo processo de tingimento possui também a etapa de lavagem, para retirada do excesso do corante não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI e ZANONI, 2000). Com isso ao final do processo, além do material têxtil tingido, é gerado o efluente têxtil, que é o subproduto líquido de todo o processo, sendo a cor forte uma das principais características visuais do efluente, consequência da grande quantidade de corantes não fixados (entre 10 e 15%) durante o tingimento, constituindo passivo ambiental, se não adequadamente tratado (RAJAGURU *et al.*, 1999).

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis, além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento (como por exemplo apresentar solidez a luz, ao cloro, solidez a fricção e solidez a lavagem) e ainda apresentar-se viável economicamente (GUARATINI e ZANONI, 2000, p. 71).

2.3.1 Tingimento de Poliéster

De acordo com Wang *et al.* (2016), as fibras de PET têm sido amplamente utilizadas na indústria têxtil devido às suas propriedades físicas e mecânicas únicas. No entanto, o tingimento de tecidos de PET é uma questão complexa devido à sua alta cristalinidade, estrutura rígida e falta de grupos reativos. Para alcançar as condições gerais de tingimento em tecidos de

PET, são requeridas altas temperaturas (em torno de 130 °C) e altas pressões, o que implica grande consumo de energia.

O tingimento de poliéster em meio aquoso é um processo que apresenta diversas dificuldades, pois é uma fibra hidrofóbica, não possui grupos quimicamente ativos e apresenta estrutura altamente cristalina, o que diminui a taxa de difusão do corante na fibra durante seu tingimento. O tingimento é obtido com corantes dispersos com boa difusividade e solubilidade (PASQUET *et al.*, 2013).

O processo de tingimento de fibras de poliéster pode ser realizado diretamente na massa, ou após o processo de obtenção do fio. O fio é obtido pelo processo de extrusão via fusão. O fio pode ser tingido, ou então seguir para o tingimento já em forma de tecido. No processo de tingimento em fio ou tecido, é necessário que ocorra uma dispersão aquosa do corante na solução de tingimento, a adsorção do corante na fibra e finalmente a difusão e fixação dessas moléculas pela fibra. Para que isso ocorra, considerando as características do Poliéster (baixa polaridade, baixa hidrofiliade, alta orientação molecular devido a presença de maior quantidade de regiões cristalinas do que regiões amorfas - que resultam na falta de interação entre o poliéster e a solução de tingimento - além da baixa solubilidade e acesso dificultado dos corantes dispersos), é preciso propiciar um processo de equilíbrio físico-químico. Esse processo envolve forças de curto alcance como Van der Waals e interações hidrofóbicas, que são as forças motrizes no processo de adsorção dessas fibras. Através de elevação da temperatura, é ultrapassado a transição vítrea, onde o corante terá acesso as áreas amorfas da fibra, decorrente do aumento da energia cinética e da solubilidade dos corantes, onde a etapa cinética é determinante para a velocidade de difusão e adsorção. A etapa termodinâmica é quando ocorre a fixação, assim se mantém o processo em temperatura elevada pelo tempo necessário para que o corante passe a fazer parte integrante da fibra após o tingimento, garantindo uniformidade, e solidez aceitável a lavagem, luz, etc. (ASSIS E MUNARO, 2016).

Conforme Salem (2010), no início do processo de tingimento algumas moléculas do corante se dissolvem, e com o aquecimento da solução de tingimento, a energia térmica aumenta a atividade das moléculas dissolvidas e essas, entrando no campo de adsorção da fibra, começam a ser adsorvidas. Ao chegar nas temperaturas mais altas, o corante migra para o interior da fibra (difusão), conforme o corante é difundido, 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.

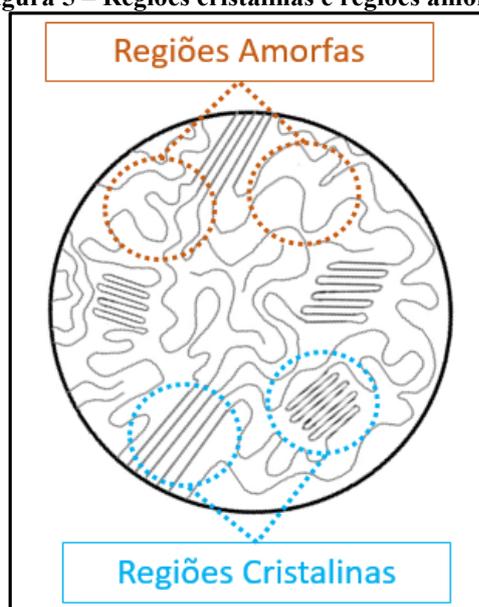
Após determinado tempo na temperatura de tingimento, usualmente chamada temperatura de fixação, o sistema entra em equilíbrio (fase termodinâmica).

Uma das características que interferem diretamente no tingimento do poliéster é sua alta cristalinidade, pois sendo o poliéster um polímero, a orientação e a cristalinidade das cadeias de um polímero têm um impacto significativo nas propriedades da fibra. A absorção do corante no polímero é controlada pelo número de cristais presentes e a orientação da fase amorfa. Isso se baseia no fato de que a difusão do corante depende da mobilidade segmentar da região amorfa, que por sua vez depende da ordem regional, bem como do número, tamanho e distribuição de tamanho dos cristalitos. A porosidade da fibra, ou seja, o número, tamanho e distribuição dos recessos na matriz, também pode afetar a absorção do corante (SHAMEY e SHIM, 2011).

Tendo as fibras têxteis estruturas físicas heterogêneas constituídas de regiões cristalinas e regiões amorfas. Os corantes dispersos são capazes de penetrar nessas regiões amorfas da estrutura para colorir o material, porém o poliéster é dentre as fibras sintéticas, uma das mais compactas e cristalinas. Essa característica de cristalinidade obriga o uso de sistemas de alta temperatura/alta pressão, grande quantidade de água no tingimento do poliéster com corantes dispersos em meio aquoso, para atingirem velocidades de tingimento aceitáveis a nível industrial (SANTOS, 2005).

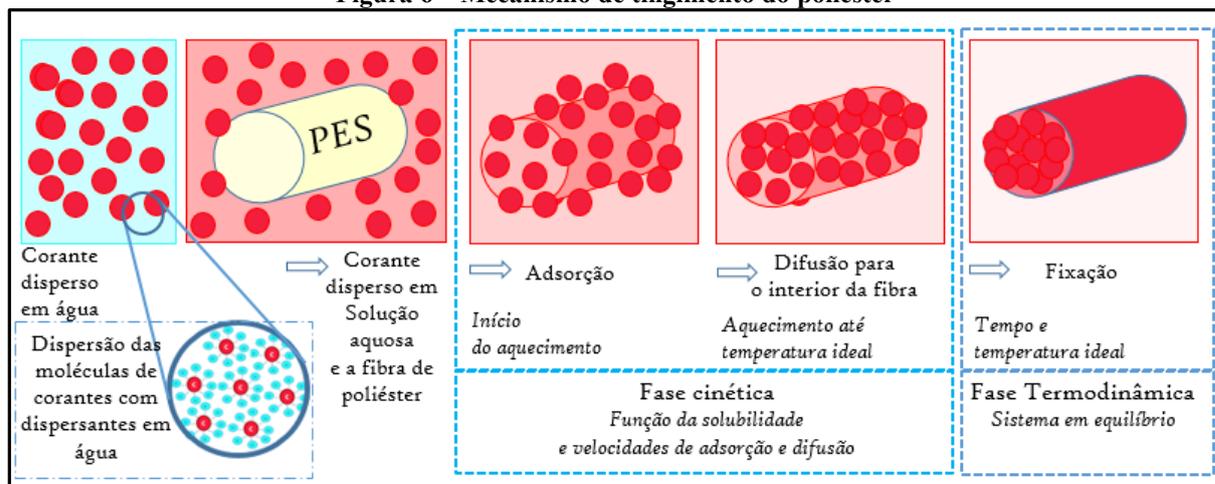
As Figuras 5 e 6 ilustram respectivamente as regiões cristalinas e amorfas, e o mecanismo de tingimento do poliéster.

Figura 5 – Regiões cristalinas e regiões amorfas



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 6 – Mecanismo de tingimento do poliéster

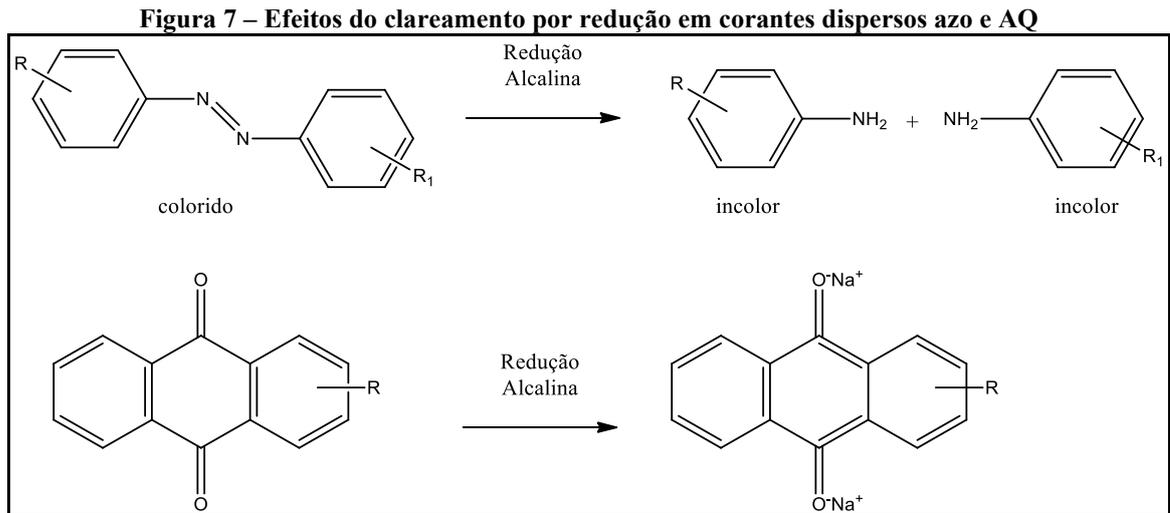


Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Segundo Pasquet *et al.* (2013), conforme a quantidade de tecido de poliéster a ser tingindo, o tingimento pode ser realizado por três métodos diferentes. Para grandes quantidades (milhares de metros de tecidos de poliéster) costuma-se utilizar o processo contínuo, conhecido como Thermosol, realizado pela impregnação do tecido PET na solução de tingimento, seguido por espremer o excesso da solução de tingimento e, em seguida, uma secagem prévia (100–140 °C) antes da fixação do tingimento (200–225 °C durante 12–25 s). Essa técnica, entretanto, é restrita a dispersar corantes que podem sublimar, ou seja, corantes com propriedades específicas de sublimação, que irão penetrar no interior da fibra PET em estado gasoso. Assim, apenas uma quantidade limitada de tons de cores pode ser obtida. Para pequenas quantidades, quando tonalidades especiais são necessárias, ou forma de fibras, fios ou tecidos de malha, o tingimento costuma ser realizado pelo método de exaustão (Esgotamento). O tecido a ser tingido é imerso na solução de tingimento por um período mais longo (cerca de 1 h ou mais) sob alta temperatura e pressão e sob agitação. Dois métodos de tingimento de exaustão podem ser empregados: 1 - Tingimento em condições atmosféricas (abaixo de 100 °C) com auxílio de transportadores (*carriers*) e 2 - Tingimento em condições de alta temperatura e pressão (125–135 °C). O último método é o mais comumente aplicado, mas requer alto consumo de energia devido às condições de alta temperatura.

No caso de fibras poliéster tingidas com corantes dispersos, principalmente em tonalidades escuras, um processo de lavagem específico chamado de limpeza por redução é usado. Esse processo é amplamente utilizado, no caso de cores médias e escuras, para remover o corante não absorvido pela fibra, ou até em alguns casos, independentemente da intensidade

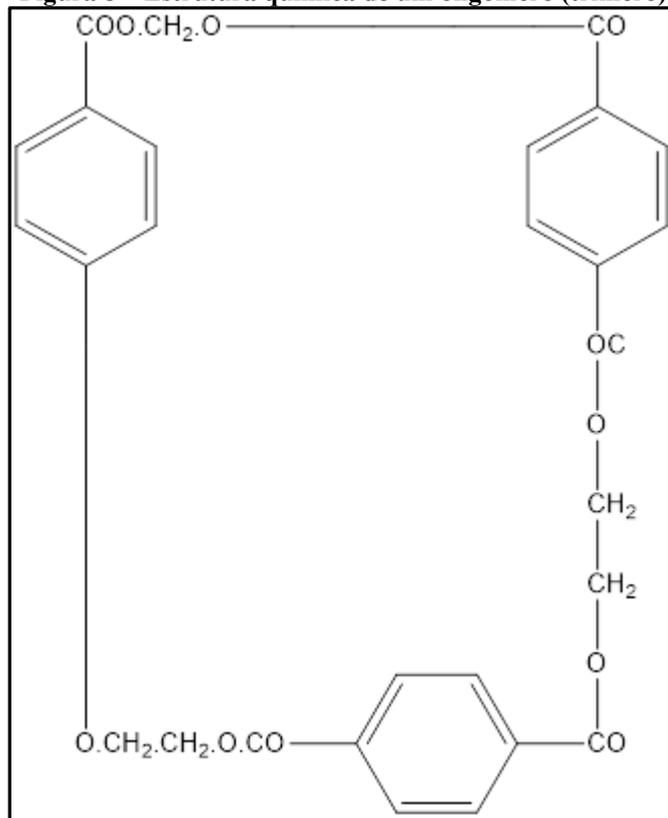
de corante, é utilizada para remover os oligômeros de poliéster depositados na superfície. O processo de lavagem redutiva quebra a ligação azo dos corantes azo, liberando compostos amino incolores e converte os corantes dispersos de antraquinonoides na forma ionizada do corante virtualmente incolor, solúvel em água, de baixa substantividade, conforme Figura 7 (BURKINSHAW e SALIHU, 2013).



Fonte: Adaptado de Burkinshaw e Salihu (2013).

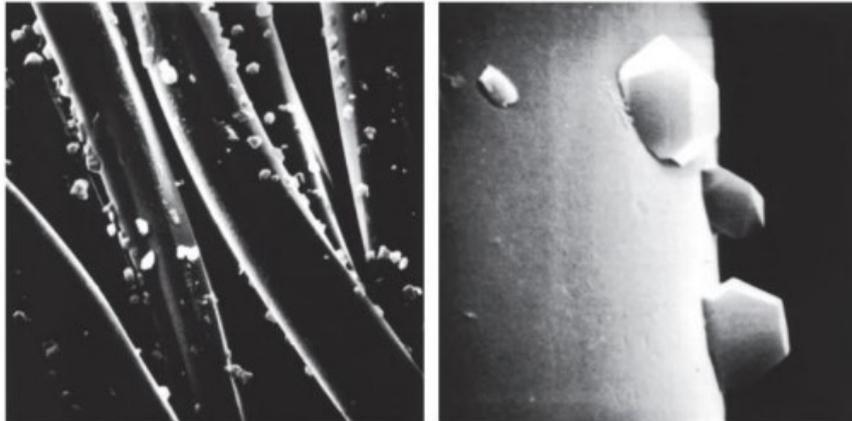
Durante a síntese de produção do poliéster é também produzido o oligômero, que é um termo geral dado a um polímero com um pequeno comprimento de cadeia geralmente composto de algumas moléculas da unidade básica; no caso de poliéster, dois ou mais tereftalatos de etileno, ou seja, dímero linear ou trímero (Figura 8), onde aproximadamente 0,1-1,0 % de oligômero é produzido como uma reação lateral na fabricação de poliéster (SHAMEY e SHIM, 2011). Os oligômeros podem se desligar da fibra durante o tingimento e depositar-se na sua superfície, causando diversos problemas, como no enrolamento ou na fiação, conforme apresentado na Figura 9, e também se soltando das fibras e se depositando nos equipamentos durante o processo de tingimento, e depósitos oligoméricos em máquinas de tingimento resultam em perda de produtividade devido ao tempo necessário para limpar a máquina com produtos químicos alcalinos. Quando a quantidade de oligômeros aumenta, ele se manifesta na formação excessiva de pó branco (SHAMEY e SHIM, 2011).

Figura 8 – Estrutura química de um oligômero (trímero)



Fonte: Adaptado de SALEM (2010).

Figura 9 – Foto de fibras de PES com oligômeros (ampliações de 1200 – 6000 vezes)



Fonte: SALEM (2010).

2.3.1.1 Auxiliares de tingimento aplicados com corantes dispersos

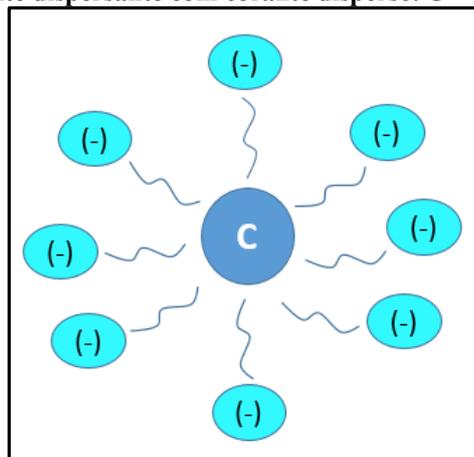
No caso dos corantes dispersos, para manter uma dispersão estável de tão pequenas partículas é necessário a adição de agentes dispersantes, os quais formam uma camada protetora

ao redor das partículas de corantes, prevenindo contra uma aproximação dessas, o que ocasionaria aglomeração dos corantes no tingimento. Os dispersantes são incorporados na finalização dos corantes, durante a moagem, após síntese, ou podem também ser empregados nos processos de tingimento (SALEM, 2010). Contudo, quando usados em excesso, reduzem o esgotamento e adsorção dos corantes, podendo ocasionar pouca solidez à fricção (CHAKRABORTY, 2014).

Dispersantes são produtos químicos que estabilizam as partículas sólidas em meio líquido, migrando para interfaces sólido-líquido, sendo a mudança na energia livre superficial de partículas sólidas o principal mecanismo de dispersão de dispersantes de baixo peso molecular. Os polímeros com uma densidade de cadeia lateral mais baixa, ou seja, polímeros com menor concentração de ramificações, demonstram uma maior dissolução do corante em água, o que poderia ser o resultado de uma adsorção mais eficaz do dispersante na superfície do corante disperso, e existe uma densidade ótima de cadeia lateral do polímero, a fim de controlar a solubilidade do corante e a capacidade de dispersão. Dispersantes de alto peso molecular têm grupos de âncora que proporcionam forte adsorção do polímero na partícula. Suas longas cadeias moleculares podem criar o efeito de repulsão. Isso ocorre por causa de voltas ou caudas que surgem quando o polímero é adsorvido na superfície da partícula. São fatores importantes para dispersantes poliméricos para dispersar partículas: peso molecular médio, distribuição de peso molecular, solubilidade, "*anchor groups*" (grupos de âncora) e a configuração de polímeros. A dissolução de corante aumenta com o aumento de temperatura, e também aumenta com a adição de dispersante. O dispersante deve ter a capacidade de evitar a aglomeração do corante, mesmo em altas temperaturas. Uma concentração de dispersante polimérico apropriada é necessária para cobrir a superfície da partícula a fim de evitar a aglomeração de partícula. Isso resulta na produção de partículas com um tamanho menor, e quanto menor o tamanho da partícula, maior a solubilidade (GHARANJIG *et al.*, 2019).

Segundo Chakraborty (2014) é de extrema importância utilizar agente dispersante em solução de tingimento para uma dispersão adequada e para evitar a sedimentação do corante. O agente de dispersão impõe carga negativa ao corante, por meio dessa repulsão entre as moléculas de corante carregadas negativamente, o dispersante mantém o corante em dispersão consistente ao longo do tingimento, envolvendo uma única partícula de corante com um filme protetor, para melhorar sua solubilidade aquosa e inibe a formação de agrupamento de corante, conforme Figura 10 (CHAKRABORTY, 2014).

Figura 10 – Interação do agente dispersante com corante disperso. C – Corante, (-) -agente dispersante



Fonte: Adaptado de CHAKRABORTY (2014).

Conforme estudos apresentados por Kosolia *et al.* (2011) e Gharanjig *et al.* (2019) existem diversas opções em estudo para substituição dos derivados do composto naftaleno sulfonato de sódio, que é um dispersante comercial usualmente utilizado, e conforme Gharanjig *et al.* (2019) é observado que esse composto sofre um efeito negativo do calor, ou seja, seu desempenho diminui em altas temperaturas.

Segundo muitos estudos, inclusive alguns envolvendo derivados de naftaleno sulfônico, por meio da análise do tamanho de partículas é possível verificar a eficiência de um dispersante em uma solução com corante disperso, pois sendo o tamanho da partícula do corante uma influência importante na estabilidade da dispersão, a utilização de dispersantes de bom desempenho tendem a reduzir com sucesso o tamanho das partículas de corantes (KOSOLIA *et al.*, 2011, XIU *et al.*, 2013, RADEI *et al.* 2018).

Em tingimentos utilizando corantes dispersos em fibras como o poliéster, o papel dos agentes dispersantes é especialmente importante. Com comportamentos característicos, os agentes dispersantes resultam na obtenção de um bom nível de tingimento e aumentam a solidez do corante na fibra. Podem atuar na dissolução e dispersão do corante, também atuando como agente umectante; auxiliando na afinidade de fibra e de corante; sendo a estabilidade dessas dispersões dos corantes um dos pontos de extrema importância para uniformidade do tingimento, sendo possível verificar as dispersões e suas estabilidades através de análises de filtração, centrifugação e turbidez (GHARANJIG *et al.*, 2012).

Conforme Gharanjig *et al.* (2013) os corantes dispersos têm solubilidade muito limitada em água à temperatura ambiente, os agentes dispersantes facilitam o processo de

conversão de um pó corante em uma dispersão fina por meio da diminuição do tamanho de sua partícula, evitando a coalescência e aglomeração de partículas dispersas. Uma vez que os agentes dispersantes também são conhecidos por aumentar a solubilidade do corante em água, isso pode afetar a velocidade em que ocorre a difusão do corante disperso para a fibra de poliéster, podendo vir a aumentar essa velocidade durante o tingimento. Diferentes tipos de agentes dispersantes, como tensoativos aniônicos e não iônicos, como derivados do naftalenossulfônico e compostos comerciais de diversos fornecedores mundiais, são usados no tingimento de fibras sintéticas. Contudo existem estudos com novos agentes dispersantes, que buscam por alternativas de baixo impacto ambiental. Esse são analisados quanto a eficiência através da estabilidade em dispersões de corantes, medindo sua turbidez, onde é verificado que a estabilidade dos corantes dispersos no meio aquoso contendo agentes dispersantes leva a um incremento na turbidez.

Um auxiliar muito utilizado também é o igualizante. Segundo Alfieri (1991), o efeito igualizante é complexo, sendo um conjunto de ações que ocorrem entre igualizante, corante, fibra e solução de tingimento, produzindo uma série de equilíbrios que levam a uma redução da velocidade de fixação do corante na fibra. Os igualizantes são tensoativos e, às vezes, possuem propriedades solubilizantes. Podem ser tensoativos de caráter aniônico, catiônico, não-iônico e anfótero, e a sua aplicação está relacionada com o tipo de fibra e tipo de corante. Alguns dos efeitos dos igualizantes são o aumento da capacidade migratória do corante e a melhoria da dispersão do corante nas soluções de tingimento. Os igualizantes podem apresentar propriedades solulizantes, geralmente quando usados em quantidades relativamente elevadas. A solubilização do corante por parte desses agentes, se dá pela dissociação das moléculas dos agregados do corante. Um exemplo clássico dessa ação ocorre com igualizantes no tingimento do poliéster com corantes dispersos.

Os igualizantes que agem sobre os corantes limitam a disponibilidade do corante que se fixa sobre a fibra, resultando num retardamento dessa fixação e também em um efeito de migração melhorado. A associação corante-igualizante se estabelece através de um equilíbrio que se desfaz gradualmente. Isto acontece com a liberação de moléculas de corante à medida que essas, em estado livre na solução de tingimento, se fixam na fibra e desfazem o equilíbrio. O igualizante que tem afinidade com a fibra possui, em geral molécula pequena, sendo ela menor que a do corante. Logo, se tornacapaz de se difundir no interior da fibra mais facilmente. Neste caso, no processo de tingimento (antes do corante) o igualizante ocupa os pontos de

acesso mais livres na fibra. A presença do igualizante é, normalmente, transitório e, quando o corante alcança posição, se desloca e se fixa pela maior afinidade que possui com a fibra. A fixação do corante é, conseqüentemente, retardada, promovendo-se um efeito migratório maior (ALFIERI, 1991).

“Temos também, os transportadores (carries) que são usados para o tingimento de fibras PET, a fim de melhorar a adsorção e acelerar a difusão de corantes dispersos na fibra em condições de baixa temperatura e pressão. No entanto, a maioria dos carries são tóxicos para humanos e organismos aquáticos (MURRAY E MORTIMER, 1971A; SHENAI, 1998; TAVANAIE, 2010). Durante o tingimento e enxágue, uma grande quantidade de transportadores é liberada na água residual, mas parte permanece presa na fibra (VIGO, 1994 ; PARK, 2004) e é provável que seja emitida para o ar durante a secagem, termofixação e uso posterior (por exemplo, passar roupa)” (PASQUET, 2013, p. 21).

Sob condições de tingimento de alta temperatura, as propriedades físico-químicas do PET podem ser alteradas. Estudos de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) são realizados para examinar qualquer possível alteração dos grupos existentes como consequência do tingimento na presença de compostos como solventes ou tensoativos. TGA (análise termogravimétrica) é utilizado para examinar a estabilidade térmica do poliéster quando tingido na presença de compostos como solventes ou tensoativos (XU *et al.*, 2016).

Os tensoativos, que têm historicamente desempenhado um papel importante na indústria têxtil, também são adicionados para auxiliar na dispersão uniforme dos corantes e a penetração da solução de tingimento na fibra, sendo muito utilizados nas fibras sintéticas (MYERS, 2016). Os tensoativos são amplamente utilizados para regular a taxa de adsorção e difusão de corantes nos tingimentos de poliéster, a fim de obter uma cor uniforme e intensa. Existe uma grande variedade de transportadores, agentes de nivelamento, agentes de dispersão e carriers. No entanto, essas substâncias podem aumentar o teor de oligômeros de poli(tereftalato de etileno) cíclicos na fibra, o que pode ocasionar uma coloração de baixa qualidade. Neste caso, existe a possibilidade da utilização de um agente de dispersão de oligômero no tingimento, ou outra possibilidade é utilizar um tensoativo para tingimento que não apenas regule a adsorção do corante pela fibra e sua difusão no polímero, mas também evitam a precipitação de oligômeros na superfície do tecido (VAVILOVA *et al.*, 2001).

Sendo a origem da hidrofobicidade do poliéster a falta de grupos polares (ligação simples OH, COOH, ligação simples NH₂, etc.) em sua estrutura polimérica modificações de superfície no poliéster também podem ser realizadas, para buscar uma melhora na questão de hidrofiliidade. Modificações de superfície usando vários métodos podem ser realizadas para

melhorar as propriedades de absorção de água e umidade do tecido de poliéster, como por exemplo a utilização de um tensoativo. Onde, além das avaliações de molhabilidade, também é verificado a superfície dos tecidos tratados usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e FTIR (ZAMAN *et al.*, 2013).

Diversas pesquisas são encontradas na literatura referente a estudos científicos quanto a dispersão de corantes dispersos, envolvendo os mais diversos dispersantes e tensoativos conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Publicações de estudo de dispersão de corantes dispersos

Publicação	Dispersante/Tensoativo	Fibra/Corante	Autor (Ano)
Derivados de poliéster-corante sensíveis ao pH como dispersantes de seu corante original. Parte 2: Estabilidade de Dispersão e Desempenho de Tingimento	Derivados de poliéster-corante	Poliéster / Corante disperso vermelho CI 60 (CI Disperse Red 60)	Dong <i>et al.</i> (2009)
Solubilidade de dois corantes dispersos derivados de naftalimidazóis de ácido N-álquil e N-carboxílico na presença de surfactantes catiônicos Gemini	Brometo de n-dodeciltrimetilamônio (DTAB) e Tensoativos gemini catiônico tipo 12-4-12 e 14-4-14	Poliéster / Corantes dispersos	Gharanjig <i>et al.</i> (2011)
Estabilidade de dispersões de corante na presença de alguns agentes dispersantes ecológicos	sal de metileno-bis sódico do ácido naftalenossulfônico, monolaurato de polioxietileno sorbitano, monooleato de polioxietileno sorbitano	Poliéster / Corantes dispersos	Gharanjig <i>et al.</i> (2013)
Estabilidade de dispersões de corante na presença de vários agentes ativos de superfície e aditivos	Asutol 644; Irgasol DAM e Irgasol P800; Dispertane MF; Nanionic Arofoam N300; β -ciclodextrina	Poliéster / Corante Disperso (CI Disperse Red 1)	Gharanjig <i>et al.</i> (2013)
Corantes dispersos livres de dispersantes para poliéster, uma abordagem ecologicamente correta	Sem dispersante	Poliéster / Corantes dispersos	Meena <i>et al.</i> (2016)
Efeitos da densidade da cadeia lateral de dispersantes de policarboxilato nas propriedades de dispersão de corante	Polinaftalenossulfônico de sódio formaldeído, policarboxilatos	Poliéster / Corante Disperso (CI Disperse Blue 79)	Gharanjig <i>et al.</i> (2019)
Uso do aditivo de β -ciclodextrina como uma boa alternativa para a substituição de aditivos prejudiciais ao meio ambiente em processos de tingimento industrial	Dispersante Goldsolt, umectante Goldwet, Agente de nivelamento Goldgen PES Conc, β -ciclodextrina	Poliamida-6 / Corante disperso vermelho DR 60 (CI Disperse Red 60)	Ferreira <i>et al.</i> (2020)

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Logo, nas pesquisas realizadas não é encontrado referência ao OMS em utilização para dispersão de corantes dispersos, porém por suas propriedades tensoativas e dispersantes (apresentadas a seguir nos próximos itens, onde é apresentado os pontos principais do óleo de mamona em um contexto geral e na sequencia propriedades específicas do OMS), esse possui promissor potencial para dispersão e igualização em tingimentos têxteis, porém ainda inexplorado cientificamente, existindo assim uma lacuna para ser preenchida no meio científico.

2.4 ÓLEO DE MAMONA

Segundo Jadhav (2018) o nome usualmente utilizado óleo de mamona (também conhecido como óleo de rícino), é dado ao óleo vegetal obtido da extração das sementes da planta de mamona (*Ricinus communis*).

A mamoneira é cultivada em diferentes países em escala comercial, sendo os 3 principais países produtores Índia, China e Brasil, responsáveis por 90 % da produção mundial de mamona. As sementes de mamona contêm em média aproximadamente 50 % de óleo por peso. O processo de fabricação geral de óleo de mamona e derivados é: Semeadura> Cultivo> Colheita> Semente > Descascamento e limpeza> Extração de óleo> Filtração de óleo e Purificação> Refino de óleo> Produção de classes e derivados de óleo de mamona. O óleo de mamona é usado em diversas aplicações, e seus derivados químicos vem alcançando ainda mais aplicações industriais, com utilizações que estão aumentando rapidamente (DEHANKAR, 2017).

O óleo de mamona é extraído da semente da Mamoneira, conforme imagens da Figura 11.

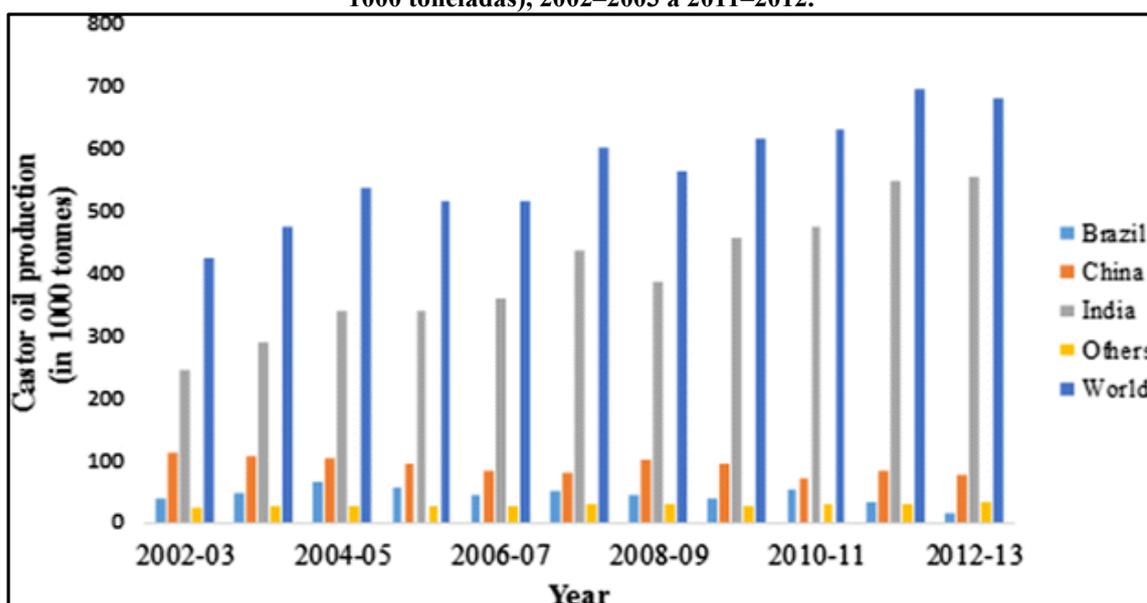
Figura 11 – (A) mamona jovem; (B) cápsulas de mamona maturadas; (C,D,E,F) sementes de mamona de diferentes cores e variedades; (G) óleo de mamona



Fonte: YEBOAH et al. (2020).

Segundo Mubofu (2016) sendo a Índia o maior produtor de sementes de mamona, também domina fortemente a produção de óleo de mamona em todo o mundo. No geral, houve um aumento mundial na produção de óleo de mamona; avaliando dados de 2003 para 2012, ocorreu um aumento de cerca de 40% em quase uma década, como pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 – Produção e participação percentual de óleo de mamona pelos principais países produtores (em 1000 toneladas), 2002–2003 a 2011–2012.



Fonte: MUBOFU (2016).

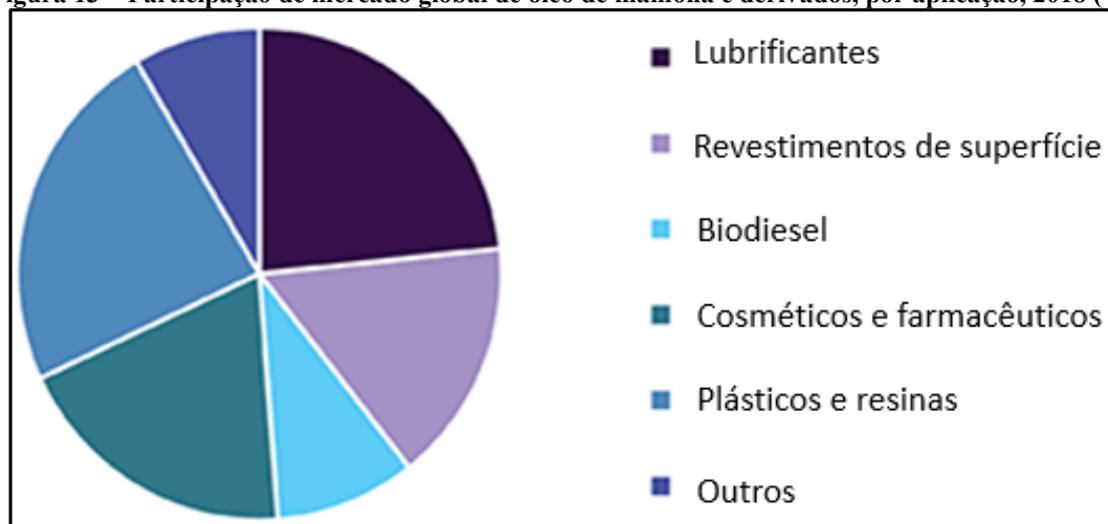
Conforme Oliveira *et al.* (2008, 2012) a mamoneira (*Ricinus communis L.*) com seus produtos e subprodutos utilizados na indústria e na agricultura, com muitas possibilidades de aplicações, é uma cultura oleaginosa de alto valor socioeconômico e fonte de crédito cambial para o Brasil, apresenta cultura produzida tradicionalmente em pequenas e médias propriedades, e tem importante valor social como geradora de renda e empregos no campo.

A mamoneira é uma cultura industrial explorada em função do óleo contido em suas sementes, óleo de excelentes propriedades, de largo uso como insumo industrial, tendo como grandes consumidores as indústrias químicas e de lubrificantes. No mercado internacional a comercialização da mamona pode ser feita tanto na forma bruta (sementes), quanto em formas intermediárias (óleo bruto ou refinado) ou através da exploração de seus derivados de alto valor agregado, como ácido graxo destilado de óleo de mamona desidratado, óleo de mamona sulfuricinado, e outros (QUEIROGA *et al.*, 2021). Conforme Yeboah *et al.* (2020), o óleo de mamona é muito versátil, é utilizado em diversos setores, como agrícola, farmacêutico e industrial.

Embora o óleo de mamona não seja comestível, há muito tempo é um artigo de comércio. Isso se deve à versatilidade do óleo, podendo ser substituído em muitas áreas de aplicação industrial onde óleos comestíveis são usados. O conhecimento dos vários usos do óleo pode ser usado para justificar o aumento de sua produção como matéria-prima vital para as indústrias químicas (OGUNNIYI, 2006)

Conforme dados divulgados no site Grand View Research (2019) a demanda global do mercado de óleo de mamona e derivados em 2018 foi de aproximadamente 813.000 Toneladas e deve crescer a uma taxa composta de crescimento anual 4,1 % pelo menos até 2025. O produto é utilizado como matéria-prima na produção de produtos químicos, que posteriormente são utilizados na produção dos mais diversos produtos, como biodiesel, sabonetes especiais, surfactantes, cosméticos e produtos de higiene pessoal, revestimentos de superfície, produtos farmacêuticos, graxas e lubrificantes, borracha especial, revestimentos e plastificantes. A crescente demanda por produtos orgânicos e naturais de higiene pessoal e cosméticos deve influenciar positivamente a produção de óleo de mamona orgânico, contribuindo assim para o crescimento do mercado no período previsto. A Figura 13 traz a participação de mercado global de óleo de mamona e derivados, por aplicação em 2018.

Figura 13 – Participação de mercado global de óleo de mamona e derivados, por aplicação, 2018 (%).



Fonte: Adaptado de GRAND VIEW RESEARCH (2019).

“As reações químicas do óleo de mamona em ordem de importância mundial segundo ICOA (2005) são: pirólise para produção do Nylon, hidrogenação, desidratação, fusão cáustica para produção do ácido sebácico, ácido undecilênico e heptaldeído (ambos os subprodutos da pirólise), sulfonação, alcoxilação, oxidação/polimerização, esterificação, dimerização (da desidratação) e outras (EMBRAPA, 2006)” (QUEIROGA, et al, 2021, p. 15).

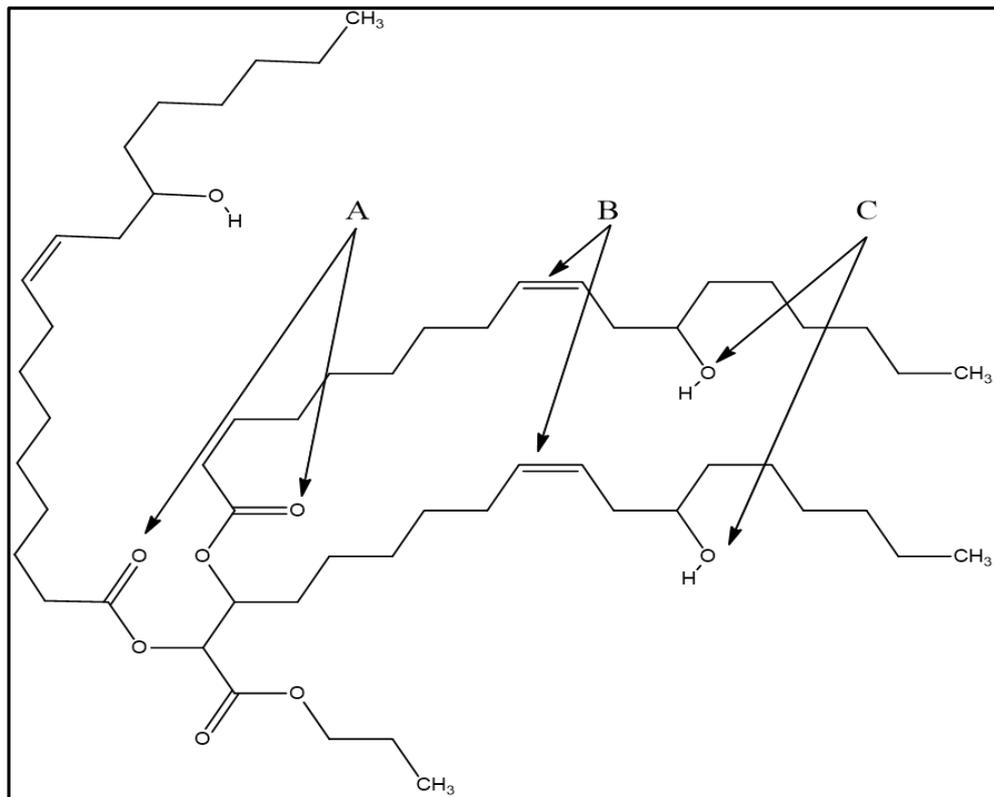
A mamona é uma das oleaginosas com alto teor de óleo devido ao seu alto ácido graxo monoinsaturado e compostos bioativos. Seu perfil de ácidos graxos consiste principalmente de ácido ricinoléico e outros ácidos menores, como ácido esteárico, palmítico e oléico. O óleo de mamona possui um amplo espectro de aplicações, devido ao seu ácido ricinoléico que é único entre todos os outros óleos vegetais. O componente triglicérido predominante no óleo é a triricinoleína. Também estão presentes no óleo de mamona compostos biológicos menores, incluindo carotenóide, tocoferol, tocotrienol, fitosterol, fosfolípido, compostos fitoquímicos e fenólicos. Esses compostos oferecem estabilidade à oxidação, propriedades antiinflamatórias e antioxidantes ao óleo. Os valores de ácido, anidina, iodo, viscosidade e saponificação indicam que a mamona possui óleo de boa qualidade em comparação com outros óleos vegetais. Um ponto importante também observado é que a composição do óleo de mamona é influenciada tanto pela área de produção como pelo método de extração adotado. A estrutura química do óleo de mamona está centrada no ácido ricinoléico e em três grupos funcionais principais ligados pela porção glicerol (YEBOAH *et al.*, 2020).

Segundo Yeboah *et al.* (2020) a química do óleo de mamona possui características químicas, que fornecem resistência adicional à estrutura do óleo, que é baseada na estrutura do ácido ricinoléico, grupo carboxílico, grupo hidroxila e o ponto único de instauração. Os perfis

de ácidos graxos presentes no óleo de mamona são ácido ricinoléico, oleico, esteárico, palmítico, linoléico, linolênico e outros. Entre eles, o ácido ricinoléico, um ácido graxo monoinsaturado, é o ácido dominante constituindo cerca de 75 a 90% da composição total do óleo, pois como outros óleos vegetais, a composição e as propriedades do óleo de mamona variam com relação ao método de extração, localização geográfica e tipo de cultivar. O óleo de mamona é diferenciado pois é o único óleo com uma quantidade tão elevada de ácidos graxos, sendo uma característica dos ácidos graxos da mamona possuírem baixa quantidade de ácidos graxos saturados e poliinsaturados e isso aumenta sua estabilidade. E possui propriedades físico-químicas, como baixo valor de ácido e iodo, alto valor de saponificação e ácido tiobarbitúrico.

“A estrutura do óleo de mamona é composta por triglicerídeos sem glicerina. A molécula de triglicerídeo tem uma longa cadeia de 18 carbonos com uma ligação dupla (PATEL *et al.*, 2016). Sua química é baseada principalmente na estrutura do ácido ricinoléico, grupo carboxila, grupo hidroxila e um único ponto de insaturação Figura 14 (MUBOFU, 2016; OGUNNIYI, 2006). O grupo carboxílico na molécula de óleo de mamona permite a produção de uma ampla gama de produtos de esterificação. O grupo hidroxilo (-OH) no 12^o carbono pode ser acetilado ou eliminado através de um processo de desidratação para recrudescimento a insaturação para originar um óleo semi-secagem (NEZIHE *et al.*, 2010; SINADINOVIĆ-FIŠER *et al.*, 2012). Por meio da fusão cáustica e da pirólise de alta temperatura, o sítio reativo do grupo hidroxila pode ser dividido para gerar produtos úteis com cadeias mais curtas (PATEL *et al.*, 2016). Além disso, o grupo hidroxila confere mais resistência à estrutura para evitar a formação de hidroperóxidos (RAZDI, 2012). A dupla ligação na estrutura pode ser modificada através do processo de carboxilação, epoxidação ou hidrogenação (ALWASEEM *et al.*, 2014). Por último, o único ponto de insaturação pode ser alterado através do processo de epoxidação e hidrogenação. O óleo de mamona hidrogenado, que é uma substância semelhante à cera, pode ser obtido a partir do óleo por redução de hidrogênio (PATEL *et al.*, 2016)” (YEBOAH, 2020, p.3)

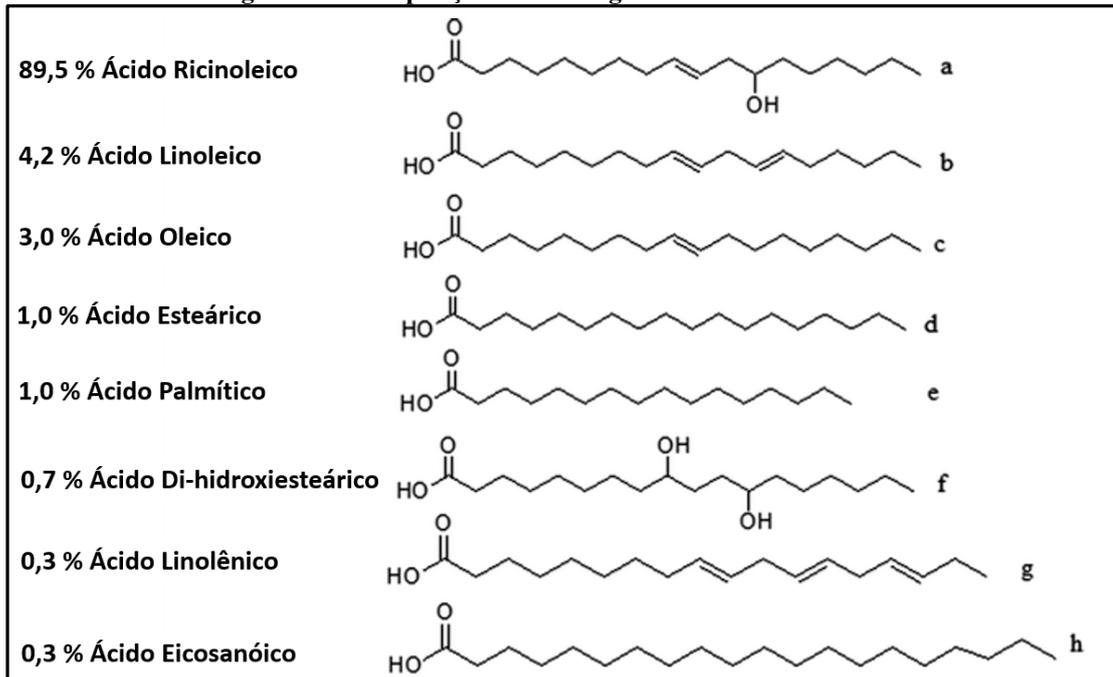
Figura 14– Estrutura da molécula de óleo de mamona. (A) indica grupos carboxílicos; (B) indica ligações duplas; (C) indica grupos hidroxila



Fonte: YEBOAH *et al.* (2020).

Como outros óleos vegetais, o óleo de mamona existe como uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados ligados a um glicerol, na mistura de ácidos graxos de óleos de mamona, o ácido ricinoléico pode chegar a representar até 90% da mistura, com outros componentes em pequenas proporções, não superiores a 5%, conforme Figura 15 (MUBOFU, 2016).

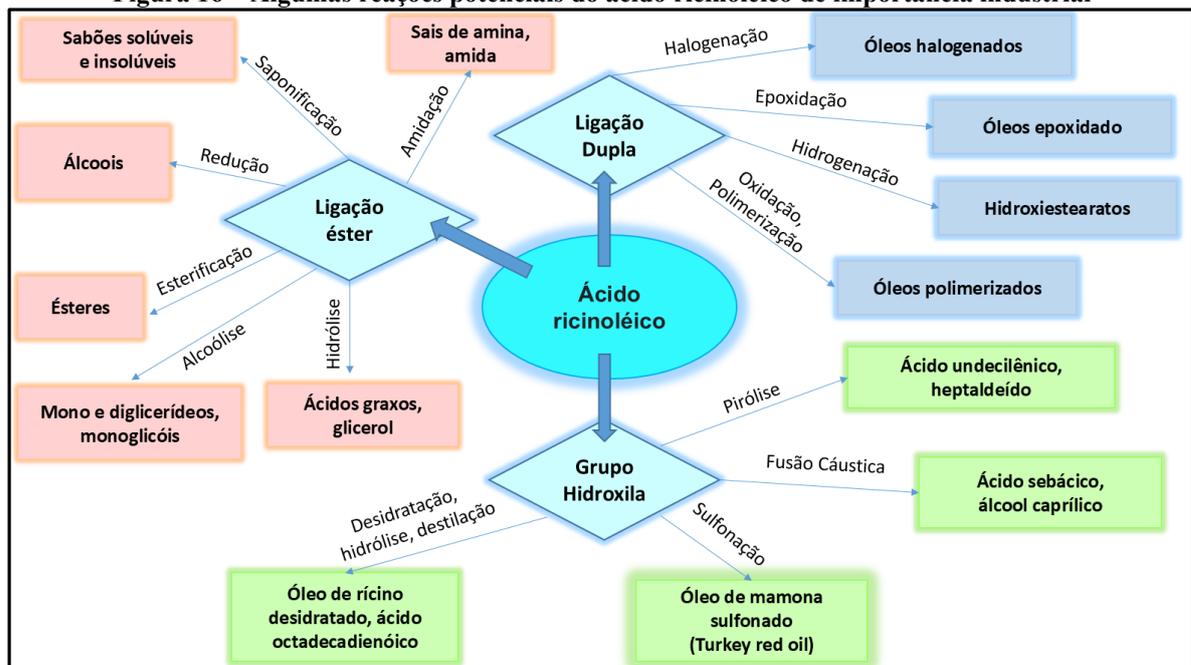
Figura 15 - Composição de ácidos graxos de óleo de mamona



Fonte: Adaptado de Mubofu (2016).

Geralmente, os três grupos funcionais no ácido ricinoléico (Figura 16), dependendo dos usos específicos pretendidos, fornecem inúmeras possibilidades de conversão ou modificação do óleo de mamona em muitos outros produtos úteis (MUBOFU, 2016).

Figura 16 – Algumas reações potenciais do ácido ricinoléico de importância industrial



Fonte: Adaptado de MUBOFU (2016).

Segundo Dehankar (2017) o óleo de mamona também tem excelentes propriedades emolientes e lubrificantes, bem como uma grande capacidade de umedecer e dispersar corantes, pigmentos e cargas. Na forma de seus derivados químicos, a aplicação de óleo de mamona e a versatilidade é ainda mais aprimorada.

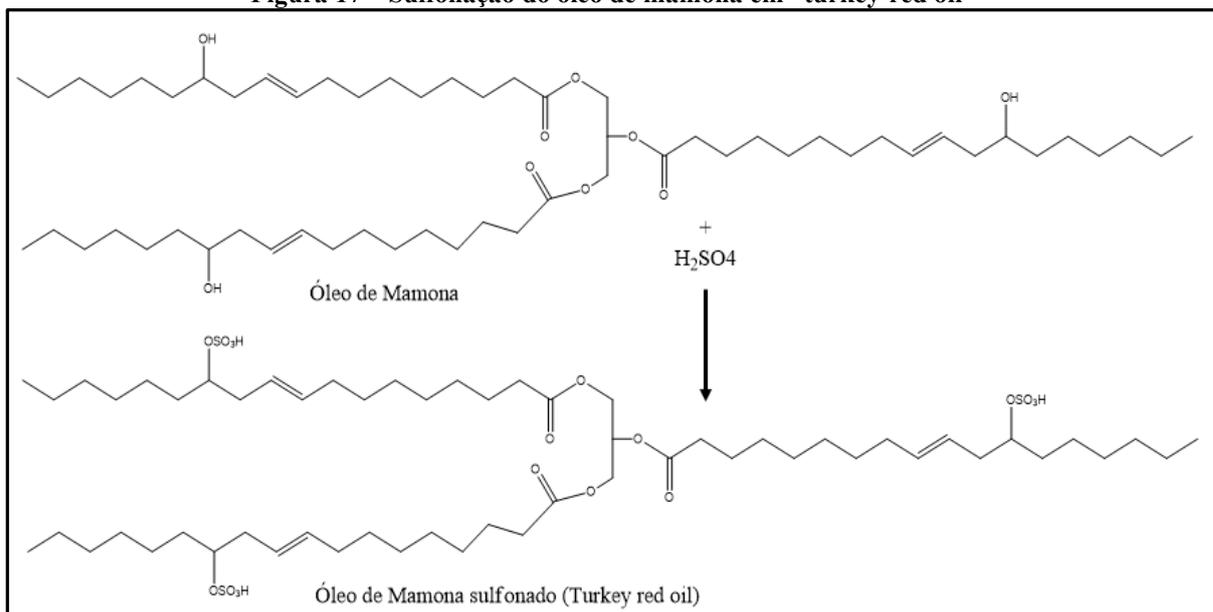
O óleo de mamona em geral vem apresentando diversas aplicabilidades na área têxtil, como uso em compósitos ou na composição de nãotecidos (SILVA *et al.*, 2006, KUMAR e SIDDARAMAIAH, 2007), em microconcapsulação (BUTSTRAEN *et al.*, 2015), e também utilização em estudos para produção e síntese de corantes (Li *et al.*, 2021), porém buscando por dados em bases científicas nada que seja específico para atuação na área de tingimento foi encontrado, no caso do OMS, é encontrado alguns dados generalistas em alguns artigos científicos e também em alguns sites comerciais, que indicam que seja um potencial para a área de tingimentos têxteis, logo a seguir ele é apresentado e descrito com mais informações.

2.4.1 Óleo de Mamona Sulfonado - Turkey-red oil

O óleo de mamona sulfonado, também chamado de *Turkey-red oil*, é feito pela adição de ácido sulfúrico aos óleos vegetais, principalmente o óleo de mamona. É usado na formulação de lubrificantes, amaciantes e auxiliares de tingimento (JADHAV, 2018). O OMS representa um dos primeiros derivados químicos do óleo de mamona (DEHANKAR, 2017).

A sulfonação refere-se à introdução do grupo SO_3 em um composto orgânico para produzir a configuração C-OSO_3 característica. A sulfonação do óleo de mamona produz ésteres de ácido sulfúrico (óleo vermelho turco - *Turkey-red oil*) nos quais o grupo hidroxila do ácido ricinoléico é esterificado, conforme Figura 17. A reação é feita tratando o óleo de mamona bruto em temperatura ambiente ou em temperatura inferior a $35\text{ }^\circ\text{C}$ com ácido sulfúrico concentrado pelo tempo de 3 a 4 horas. O “Turkey-red oil” é amplamente utilizado nas indústrias têxteis e de cosméticos, produzindo detergentes sintéticos em formulações de lubrificantes, amaciantes e corantes. Além disso, o OMS é um agente umectante ativo no tingimento e no acabamento de algodão e linho. Também é usado em receitas de óleo de banho, com fragrâncias naturais ou sintéticas, também em óleos essenciais e xampus (MUBOFU, 2016).

Figura 17 – Sulfonação do óleo de mamona em “turkey-red oil”



Fonte: Adaptado de MUBOFU (2016).

Os “Turkey-red oils” são usados como detergentes, agentes umectantes ou ambos, com boa detergência favorecida pelas cadeias de hidrocarbonetos mais longas e um bom umedecimento pelos homólogos mais curtos (MYERS, 2016). Segundo a Encyclopaedia Britannica (2020) o óleo de mamona e seus derivados são usados em auxiliares de tingimento e materiais de acabamento têxtil. O “Turkey red oil” que é produzido pela reação do óleo de mamona com ácido sulfúrico, é muito utilizado como auxiliar de tingimento. E conforme Rishabh Intermediates (2021) o OMS é um óleo surfactante que possui um aroma distinto e forte é um líquido viscoso de cor âmbar (Figura 18), se dispersa completamente na água, utilizado na Indústria Têxtil, no processo de Tingimento.

Figura 18 – Óleo de mamona sulfonado



Fonte: Capturado pela Autora (2021).

2.5 SUSTENTABILIDADE E REDUÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS

A poluição ambiental é um dos maiores problemas enfrentados pela humanidade e leva a mudanças físicas, químicas e biológicas no meio ambiente que comprometem a qualidade do solo, do ar e da água. Sendo os corpos d'água, devido às atividades industriais, os componentes do meio ambiente mais afetados (DILARRI *et al.*, 2016).

Em geral, estima-se que aproximadamente 20% da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil. O COEMA (2004) define as atividades de fiação e tecelagem da indústria têxtil como de médio potencial poluidor degradador (PPD), quando ocorrem sem tingimento, e de alto PPD quando o processo inclui tingimento ou tinturaria (ABREU *et al.*, 2008, p.160).

Do ponto de vista ambiental, particularmente o processo de tingimento têxtil constitui um grande problema de poluição devido à variedade e complexidade dos produtos químicos utilizados no decorrer do processo (corantes, agentes sequestrantes, transportadores de corantes, igualizantes, tensoativos, agentes dispersantes etc.) (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008), além de altos consumo de água e energia. Com isso existe uma crescente preocupação ecológica onde as questões ambientais estão sendo cada vez mais levadas em consideração devido a legislações rígidas. Como muitos desses produtos químicos são perigosos para a saúde humana e para o meio ambiente, pesquisadores que atuam na área de processamento têxtil úmido, com princípios de desenvolvimento de produtos sustentáveis, vêm tentando nos últimos anos, implementar moléculas naturais e mais seguras (PASQUET *et al.*, 2013).

À medida que a consciência ambiental está aumentando, os governos tentam estipular normas de descartes mais rígidas, porém existem algumas indústrias de pequena escala que não são capazes de cumprir isso. Além disso, as pressões de agências voluntárias e autoridades legais também afetam seriamente a sobrevivência e o crescimento da indústria têxtil. A fim de garantir um crescimento sustentável da indústria têxtil, o desenvolvimento de um processo de tingimento de têxteis ecológico é essencial (VARADARAJAN e VENKATACHALAM, 2016). Cada vez mais políticas ambientais incentivam o desenvolvimento de novas tecnologias que prezem pela sustentabilidade (ASSIS e MUNARO, 2016).

Segundo Ferrero *et al.* (2011) restrições novas e mais rígidas sobre o lançamento de efluentes, bem como o surgimento de rótulos ecológicos, levaram ao desenvolvimento de processos ecologicamente avançados, pois dentre os processos têxteis úmidos, a etapa de tingimento gera águas residuais de grande complexidade química devido à grande variedade de

fibras, corantes, auxiliares, processos e produtos de acabamento. Uma opção consiste em substituir os produtos químicos do processo com alta força poluente, ou propriedades tóxicas, por outros com menor impacto na qualidade da água ou que são mais adequados ao tratamento de águas residuais, como também substituir o uso de auxiliares de tingimento sintéticos, como agentes umectantes e expansores, dispersantes, retardantes e amaciantes, por produtos derivados de fontes naturais.

Quanto aos tensoativos em geral, os mais comuns como nonilfenol etoxilado e álcoois graxos etoxilados vem sendo produzidos por décadas, onde a preocupação na substituição dessas moléculas por tensoativos ambientalmente mais amigáveis tem ocorrido. Para a taxa de biodegradabilidade de um tensoativo, muitos parâmetros são importantes. Além da solubilidade em água, é essencial que o tensoativo contenha ligações químicas que facilitem o trabalho enzimático de quebra das moléculas, a velocidade em que isso ocorre varia bastante. Exemplo de ligações rompidas facilmente são as dos grupos éster (atacado por esterases e lipases) (DALVIN, 2011).

As fibras de poliéster por serem fibras de natureza hidrofóbica e possuírem uma temperatura de transição vítrea em torno de 80°C, apresentam um processo de tingimento desafiador, pois necessitam de alta energia, sendo necessário, para produzir um nível de absorção suficiente, em processo industrial, elevar a temperatura de tingimento até 130–135 °C, além do consumo de quantidades significativas de água. Os corantes dispersos são os mais usados para tingir as fibras de poliéster, são quase insolúveis em água, sendo necessário utilizar juntamente com os corantes, agentes dispersantes. Embora esse sistema seja o processo mais utilizado no mundo, ele requer maquinários caros em relação ao material processado e uma quantidade considerável de energia para aquecer e manter a solução de tingimento na temperatura de operação. Estudos recentes têm investigado processos alternativos para o tingimento de poliéster com compostos não perigosos e mais ecológicos que também requerem menos energia no processo de tingimento (RADEI *et al.*, 2018). Dispersantes também são descartados com o efluente de tingimento, aumentando significativamente os valores de demanda química e biológica de oxigênio (DQO e DBO) do efluente e causando problemas ambientais devido à sua grande dosagem. Portanto, o desenvolvimento de dispersantes eficientes para corantes dispersos, que possam ser utilizados em menor quantidade, tem sido avidamente desejado do ponto de vista da proteção ambiental (DONG *et al.*, 2009).

Conforme Kamalakar *et al.* (2014) pesquisas focando o uso de recursos renováveis, ecologicamente corretos. Devido ao esgotamento das reservas de petróleo, a importância dos recursos renováveis está aumentando rapidamente, e os óleos de sementes são fontes renováveis e sustentáveis de ácidos graxos que podem ser usados para preparar uma série de oleoquímicos que podem substituir os petroquímicos para aplicações industriais.

Já o óleo de mamona está se tornando uma importante matéria-prima de base renovável para aplicações industriais. O óleo não é comestível e pode ser extraído de sementes de mamona da família *Euphorbiaceae*. O óleo é uma mistura de ésteres de ácidos graxos saturados e insaturados ligados a um glicerol. A presença de um grupo hidroxila, uma ligação dupla, um grupo carboxílico e um hidrocarboneto de cadeia longa no ácido ricinoléico (um dos principais componentes do óleo), oferecem várias possibilidades de transformá-lo em diversos materiais. O óleo é, portanto, uma alternativa potencial aos produtos químicos iniciais à base de petróleo para a produção de materiais com várias propriedades, sendo o OMS uma das opções comerciais apresentadas do óleo de mamona (MUBOFU, 2016).

Existem empresas que criaram e padronizaram suas próprias listas de produtos químicos controlados, cuja aplicação que não é permitida em seus artigos têxteis. Também existem órgãos internacionais que regulamentam os produtos químicos na área têxtil, como OEKO TEX, BLUESIGN, ZDHC, etc. No caso do naftaleno ele vem sendo colocado como item a ter sua utilização evitada em processos têxteis, sendo que consta na lista de substâncias restritas do ZDHC (Manufacturing Restricted Substance List), conforme demonstrado na Figura 19.

Figura 19 – Presença de naftaleno na lista de substância restritas do ZDHC.

Resultado da pesquisa		
Capítulo 1: ZDHC MRSL (Lista de Substâncias Restritas de Fabricação)		
CASNO	Substância	Aplicabilidade Orientação do Limite de Fornecedor Formulação
91-20-3	Naftaleno ** 3 **	Têxtil Sem uso intencional Soma das substâncias = 200 ppm ³
		Couro Sem uso intencional 300 ppm
		Polímeros (R, F, A) * Sem Limite

Fonte: ZDHC (2021).

Quanto aos controles de produtos químicos em artigos têxteis no Brasil, em 2019, foi divulgada a NBR 16787 – Materiais têxteis – segurança química em têxteis – Requisitos e métodos de ensaios. Desenvolvida com o intuito de difundir as boas práticas para empresas do setor têxtil brasileiro, alinhando com as práticas internacionais (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRAS DE NORMAS TÉCNICAS, 2019).

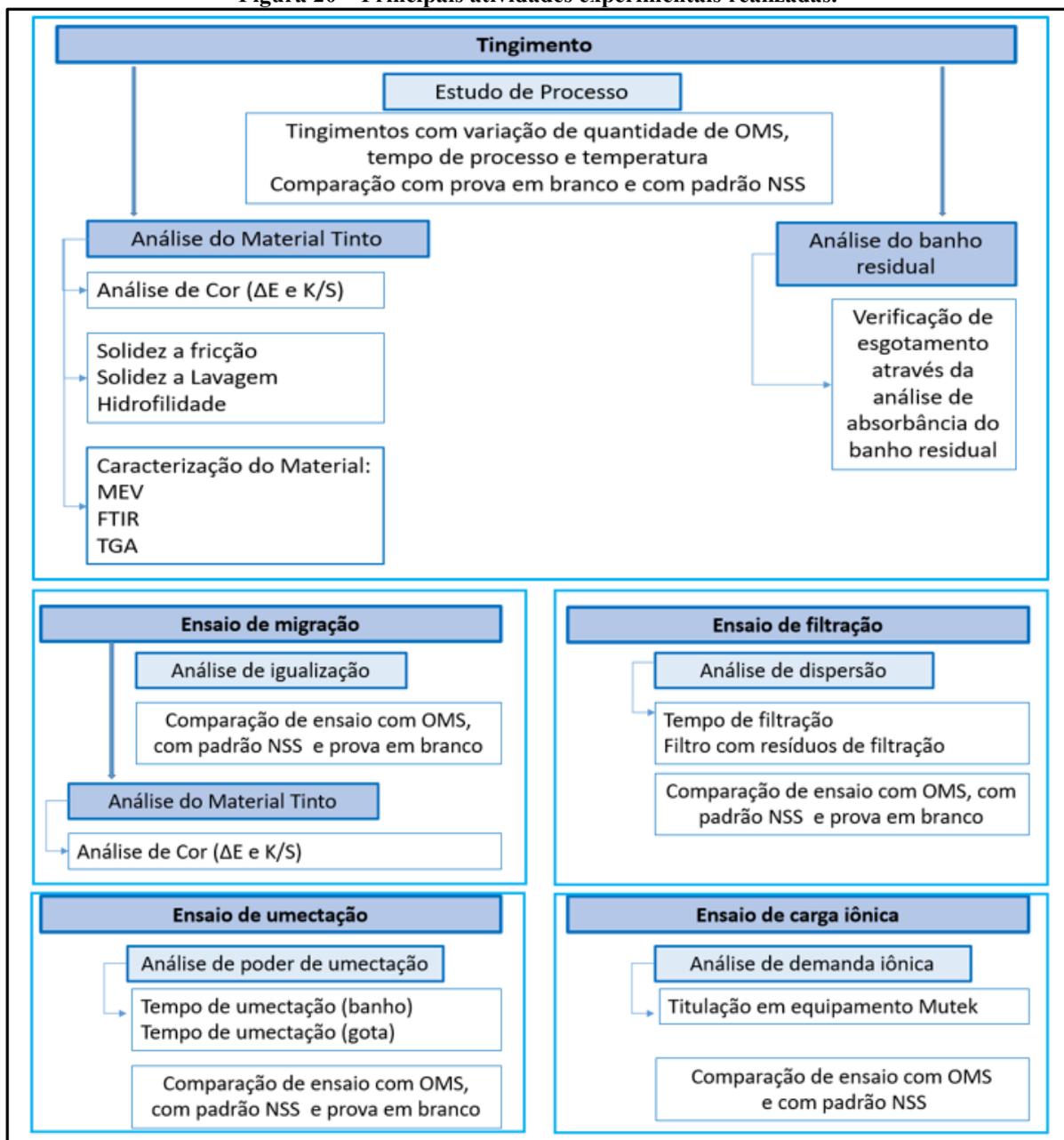
Considerando os aspectos químicos gerais, a ECHA (Agência Europeia das Substâncias Químicas) é a principal força promotora entre as autoridades reguladoras da implementação da legislação inovadora da União Europeia no que diz respeito a produtos químicos, com o objetivo de beneficiar a saúde humana e o ambiente, a inovação e a competitividade (ECHA, 2021). Em questões de segurança dos produtos químicos, quanto a classificação e rotulagem de perigo é verificado que o OMS (CAS 101316-48-7) até momento não possui nenhum perigo registrado. Já o naftaleno sulfonato de sódio (CAS 9084-06-4) consta, de acordo com a classificação fornecida pelas empresas à ECHA, como uma substância que causa irritação ocular grave, é nociva para os organismos aquáticos com efeitos duradouros e causa irritação cutânea. Segundo estudos apresentados por Kosolia *et al.* (2011) e Gharanjig *et al.* (2019), existem diversas opções em estudo para substituição dos derivados do composto naftaleno sulfonato de sódio, que é um dispersante comercial usualmente utilizado, e um derivado do petróleo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os principais materiais utilizados na realização dos ensaios, bem como os métodos e procedimentos experimentais utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

A Figura 20 traz as principais atividades experimentais realizadas.

Figura 20 – Principais atividades experimentais realizadas.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Os Laboratórios utilizados do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Blumenau foram:

Laboratório de Beneficiamento (LABENE): realizado ensaios de tingimento, ensaios de migração, análise de leitura de cor das soluções de tingimento, análise de hidrofiliidade e umectação;

Laboratório de Cuidados Têxteis (LABCT): realizado análises de leitura de cor das malhas em espectrofotômetro;

Laboratório de Meio Ambiente (LABMAN): realizado ensaios de filtração.

Os ensaios de microscopia eletrônica foram realizados no Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) campus Florianópolis. Os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) foram realizados no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da UFSC campus Florianópolis. Os ensaios de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados no Laboratório de Materiais Avançados da UFSC campus Araranguá.

Além da infraestrutura da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) também foram utilizadas estruturas da empresa Werken Química Brasil LTDA para realização dos ensaios de termofixação dos tecidos em rama, análise de solidez a lavagem e análise de solidez a fricção, e utilizada estrutura da empresa Axchem Brasil Indústria Química para determinação da demanda iônica dos produtos em estudo no equipamento MUTEK.

3.1 PRINCIPAIS MATERIAIS

3.1.1 Substrato Têxtil

O estudo foi realizado em tecido de malha interlock, com nome comercial Dry Sport, de composição 100% PES, com gramatura média de 130 g/m², título do fio 75 DEN/72 filamentos, que foi gentilmente fornecida pela empresa Texneo, purgada a 60 °C com o 1,0 g/L do tensoativo WK Fiberclean LC 8 (tensoativo aniônico fornecido pela empresa Werken Química).

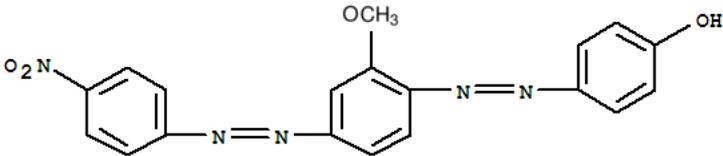
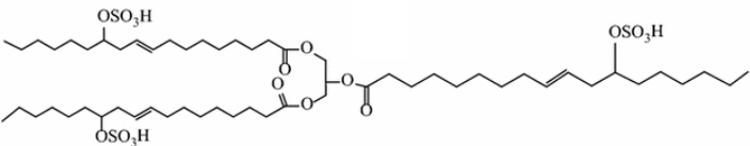
3.1.2 Vidrarias

Para a realização dos ensaios experimentais foram utilizadas vidrarias de uso comum em laboratório, como pipetas, béqueres, provetas, balões volumétricos, bastões de vidros, funil de buchner, kitassato, papel filtro faixa azul.

3.1.3 Reagentes para ensaios de tingimento, migração e dispersão

Os reagentes utilizados para os ensaios de tingimento, migração e dispersão constam no Quadro 1.

Quadro 1 – Descrição dos reagentes

Reagente	Descrição	Fornecedor
Corante Castanho Colorpes D-FRL 200%	Disperse Orange 29, corante de Molécula Grande, de C. I. 26077, estrutura molecular dupla azo CAS Number: 61902-11-2 Fórmula molecular $C_{19}H_{15}N_5O_4S$, Peso molecular 377,35 Estrutura Molecular: 	Color Química do Brasil
Óleo de Mamona Sulfonado 80% (OMS)	Óleo de Mamona Sulfonado / Turkey Red Oil CAS Number: 101316-48-7 Estrutura Molecular: 	Werken Química Brasil
Naftaleno Sulfonato de Sódio (NSS)	Naftaleno Sulfonato de Sódio CAS Number: 9084-06-4 Fórmula química: $C_{21}H_{14}Na_2O_6S_2$	Werken Química Brasil
Ácido acético 100%	Fórmula química: $C_2H_4O_2$ Utilizado para ajustar pH	CRQ Química
Hidróxido de Sódio 100%	Fórmula química: NaOH Utilizado na lavagem redutiva	Neon Comercial
WK Redux ECO 120	Redutor ecológico base açúcar Utilizado na lavagem redutiva	Werken Química Brasil

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

3.1.4 Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados foram:

- Balança analítica, com precisão de 0,1 mg, da marca Even;
- Máquina de tingimento, IR Dyer da marca Texcontrol;
- pHmetro PHS-3E, da marca Even;
- Espectrofotômetro de absorvância, UV VIG – M51 da marca BEL Photonics;
- Espectrofotômetro de refletância, Datacolor 500;
- Estufa;
- Rama, da marca Mathis;
- Crockmeter;
- Bomba de vácuo EOS Value e manômetro;
- Equipamento Linitest;
- Mutek PCD 05.

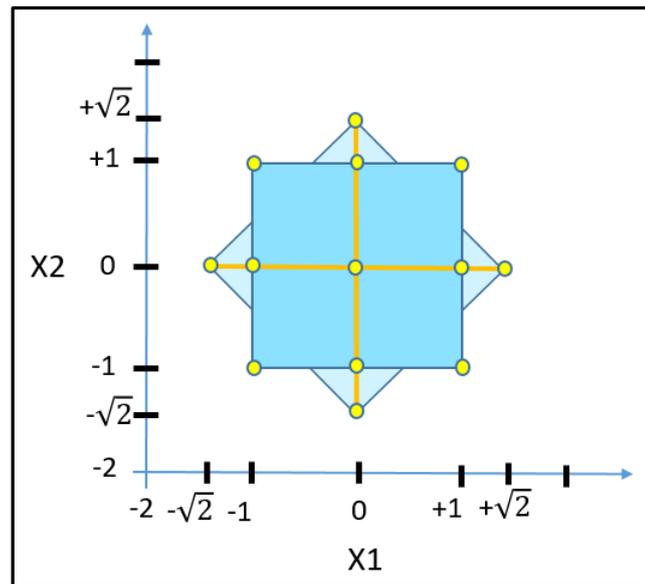
3.2 ENSAIOS DE TINGIMENTO

Os ensaios de tingimento foram realizados utilizando um planejamento experimental fatorial para os ensaios experimentais, com variação dos fatores de concentração de OMS e tempo de processo, a fim de obter os valores ótimos de utilização deste insumo quando comparado ao padrão com naftaleno sulfonato de sódio.

3.2.1 Planejamento Experimental

Com objetivo de obter a melhor condição de processo de tingimento, foi realizado um planejamento estatístico de composto central rotacional, com experimento fatorial base 2^2 , com $\alpha = \sqrt{2}$, acrescido de quatro pontos de combinações dos níveis -1 e +1 e o ponto central para dar maior robustez ao modelo obtido. A distância entre um ponto de estrela e o ponto central em unidades é α , conforme demonstrado na Figura 21 e Tabela 3. Os experimentos de composto central são os mais populares dentre os planejamentos de experimentos de segunda ordem (PORTAL ACTION, 2021).

Figura 21 – Representação de experimento de composto central 2^2 com $\alpha = \sqrt{2}$.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Tabela 3 – Tratamentos com níveis e variáveis de experimento de composição com $\alpha = \sqrt{2}$.

Tratamentos	X_1	X_2
1	$-\sqrt{2}$	0
2	-1	-1
3	-1	0
4	-1	+1
5	0	$-\sqrt{2}$
6	0	-1
7	0	0
8	0	1
9	0	$+\sqrt{2}$
10	+1	-1
11	+1	0
12	+1	+1
13	$+\sqrt{2}$	0

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Os fatores estudados foram tempo de tratamento e concentração de OMS, assim, os dados são modelados de acordo com a Equação 1:

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

onde:

Y representa o valor de resposta, que será avaliado pela análise da cor (K/S);

x_1 representa a variável codificada de tempo em minutos;

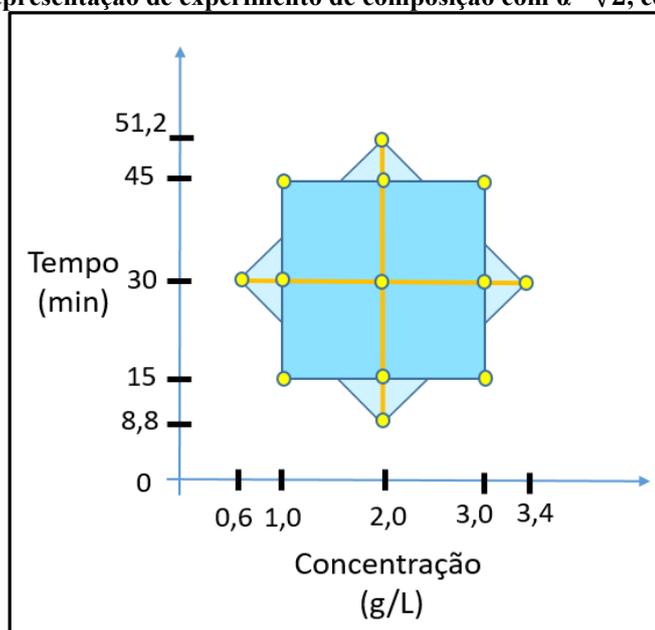
x_2 representa a variável codificada de concentração de OMS em g/L;

ε_{12} é a variável aleatória que representa o erro experimental;

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}$ e β_{12} são os coeficientes do modelo, que são estimados, e que definem a regressão polinomial de segunda ordem.

Com temperatura padrão de 130 °C, partindo do ponto central 30 min com 2,0 g/L de OMS, conforme detalhado na Figura 22 e Tabela 4, foram consideradas como resposta os valores obtidos nas análises de cor. Todos os tratamentos foram realizados em triplicata. Posteriormente, foi realizado o estudo de variação de temperatura.

Figura 22 – Representação de experimento de composição com $\alpha = \sqrt{2}$, com valores reais.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Tabela 4 – Níveis e variáveis reais estudadas no planejamento fatorial.

Variáveis	Nível ($-\sqrt{2}$)	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)	Nível ($+\sqrt{2}$)
(X ₁) Tempo de processo (min)	8,8	15,0	30,0	45,0	51,2
(X ₂) Concentração de OMS (g.L ⁻¹)	0,6	1,0	2,0	3,0	3,4

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

A análise estatística dos resultados se deu por meio de análise de variância (ANOVA) com 5 % de significância, com auxílio do software Statistica 13.0 disponível na Universidade

Federal de Santa Catarina. Como resultado serão analisados os modelos e os gráficos de superfície de resposta de cor (K/S) em função do tempo de processo e da concentração de OMS.

Tabela 5 – Tratamentos com níveis e variáveis reais - planejamento fatorial com $\alpha = \sqrt{2}$

Tratamentos	Tempo (min)	Concentração de OMS (g/L)
1	8,8	2,0
2	15,0	1,0
3	15,0	2,0
4	15,0	3,0
5	30,0	0,6
6	30,0	1,0
7	30,0	2,0
8	30,0	3,0
9	30,0	3,4
10	45,0	1,0
11	45,0	2,0
12	45,0	3,0
13	51,2	2,0

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

3.2.2 Processo e formulações de tingimento

Os ensaios de tingimento foram realizados em equipamento HT (equipamento de canecos), na Máquina de tingimento IR Dyer - marca Texcontrol, conforme Figura 23. O corante utilizado como padrão foi o Castanho Colorpes D-FRL 200 %. Foi utilizado ácido acético para ajuste de pH (4,5 – 5,0) e também na solução final de lavagem. Para o processo de lavagem reductiva foi utilizado hidróxido de sódio 100% e WK Redux ECO 120 (reductor ecológico, base açúcar).

Figura 23 – Máquina de tingimento IR Dyer - marca Texcontrol.



Fonte: Capturado pela autora (2021).

O processo de tingimento foi iniciado em temperatura ambiente (TA), contendo 5 gramas de poliéster, 1,0 % de corante s.p.m, água para R.B. de 1:10. Para a amostra padrão foi utilizado 2,0 g/L de NSS, e para os demais ensaios concentrações variadas de OMS, com aquecimento de gradiente de 3,5° C/min até a temperatura máxima de 130 °C, permanecendo por tempos que foram variados para o estudo, conforme Tabela 4. Após o tempo de patamar, a solução de tingimento foi resfriada, na ordem de 5°C/min e retirada a solução de tingimento (a qual foi armazenada para leitura de cor por absorbância). Para a lavagem reductiva foi empregada nova solução, contendo 2,0 g/L de hidróxido de sódio 100 % e 4,0 g/L WK Redux ECO 120, aquecido até 70 °C, com gradiente de 5 °C/min, permanecendo por 20 min a 70 °C. Dispensada a solução reductiva, foi adicionada nova solução, contendo 0,6 g/L ácido acético, permanecendo em temperatura ambiente (TA) por 10 min. Ao descartar esta solução, foi retirada a malha de poliéster, que foi seca a 120 °C e posteriormente termofixada em rama em temperatura de 160 °C por 30 segundos.

No Quadro 2 são apresentados os produtos utilizados e processos.

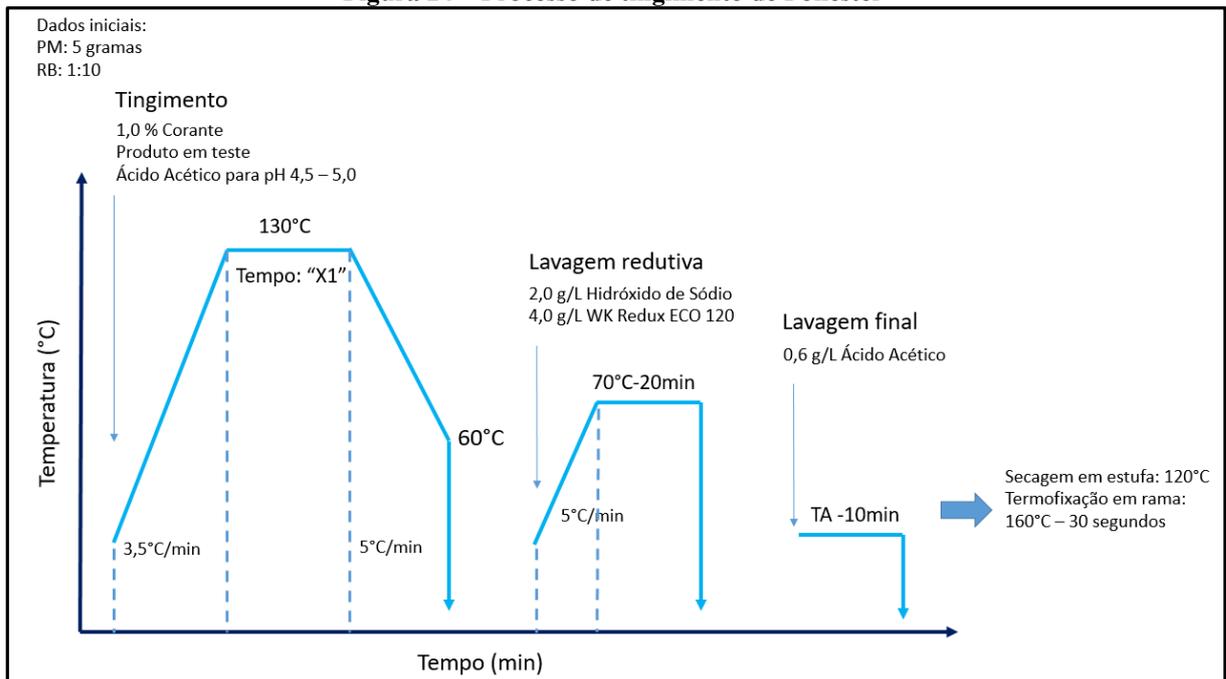
Quadro 2 – Produtos utilizados no processo de tingimento a 130 °C e lavagem

Processo / Produtos	Un	Prova em Branco	Padrão	Testes com OMS
Tingimento – 130°C				
NSS	g/L	-	2,0	-
OMS	g/L	-	-	Conforme Tabela 4
Ácido acético 100 %	g/L	0,3	0,3	0,3
Castanho Colorpes D-FRL 200 %	% s.p.m	1,0	1,0	1,0
Tempo patamar	minutos	30	30	Conforme Tabela 4
Lavagem Redutiva – 70°C-20 min				
WK Redux ECO 120	g/L	4,0	4,0	4,0
Hidróxido de sódio 100%	g/L	2,0	2,0	2,0
Lavagem final				
Temperatura ambiente – 10 min				
Ácido acético 100 %	g/L	0,6	0,6	0,6

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

O processo está demonstrado na Figura 24, onde PM é o peso do material e RB a relação de banho, logo, o volume de banho (VB) utilizado foi de 50 mL.

Figura 24 – Processo de tingimento de Poliéster



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Para verificar a influência da temperatura no processo de tingimento foram realizados ensaios com tingimento a 120 °C, durante 30 min. Também para um melhor entendimento do esgotamento e adsorção do corante, foi efetuado um tingimento com retirada de amostras nas temperaturas de 80 °C, 100 °C e 115 °C, pois de acordo com Salem (2010), é importante fazer o controle da velocidade de adsorção do corante na fibra para garantir um tingimento igualizado e bem difundido, visto que é na fase cinética que ocorre grande parte dos problemas de tingimento. Sendo que no caso do poliéster, conforme Georgiadou *et al.* (2002), a temperatura possui grande influência na adsorção e difusão de corantes dispersos, pois a temperatura leva ao aumento da mobilidade das cadeias moleculares nas regiões amorfas do polímero. Os ensaios de tingimentos foram realizados com formulações conforme segue no Quadro 3.

Quadro 3 – Produtos utilizados no processo de tingimento em diferentes temperaturas e lavação.

Processo / Produtos	Un	Prova em Branco	Padrão	Teste com OMS
Tingimento – 120°C – 30 min, 80°C / 100°C / 115°C				
NSS	g/L	-	2,0	-
OMS	g/L	-	-	2,0
Ácido acético 100 %	g/L	0,3	0,3	0,3
Castanho Colorpes D-FRL 200 %	% s.p.m	1,0	1,0	1,0
Lavagem Redutiva – 70°C-20 min				
WK Redux ECO 120	g/L	4,0	4,0	4,0
Hidróxido de sódio 100%	g/L	2,0	2,0	2,0
Lavagem final				
Temperatura ambiente – 10 min				
Ácido acético 100 %	g/L	0,6	0,6	0,6

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

3.3 ENSAIOS DE MIGRAÇÃO

O ensaio de migração tem como objetivo verificar o potencial de igualização, inclusive durante uma situação de reprocesso. O ensaio representa a situação onde, após o tingimento, existe uma parte do material que não foi tinta, e o material é colocado novamente em aquecimento até 130 °C com adição de igualizante. Com isso, é possível verificar o quanto o material que não estava tinto foi tingido e quanto esse ficou igualizado. Para tal, nesse ensaio, um tingimento é realizado deixando uma parte da amostra de malha separada sem tingimento, simulando uma área de tecido que não foi igualizada em um tingimento real na indústria, a qual somente será adicionada ao processo após um primeiro tingimento ter sido realizado, então a amostra em separado é acionada ao processo juntamente com produto igualizante para reprocesso, e realizado um novo aquecimento até 130 °C, porém neste processo, sem adição de corante.

O ensaio de migração foi realizado partindo de uma massa de material de 10 gramas. Inicialmente 50 % desse material (5 gramas) foi colocado em processo de tingimento, somente com corante, água em RB 1:10, e ácido acético 100 % para pH 4,5 – 5,0, aquecimento com gradiente de 3,5 °C/min até 130 °C com patamar de 30 minutos e resfriado até temperatura ambiente, com gradiente de 5,0 °C/min. Posteriormente sem remover a solução, e também sem remover o material tinto, são adicionados os outros 50 % de material faltante (mais 5 gramas),

bem como o produto igualizante em teste, conforme Quadro 4, juntamente com água para R.B. 1:10. Novamente é realizado o aquecimento, com gradiente de 3,5 °C/min permanecendo em patamar de 30 minutos, resfriado até 60 °C, a solução foi descartada, e então retiradas as amostras que foram secas a 120 °C e posteriormente termofixadas.

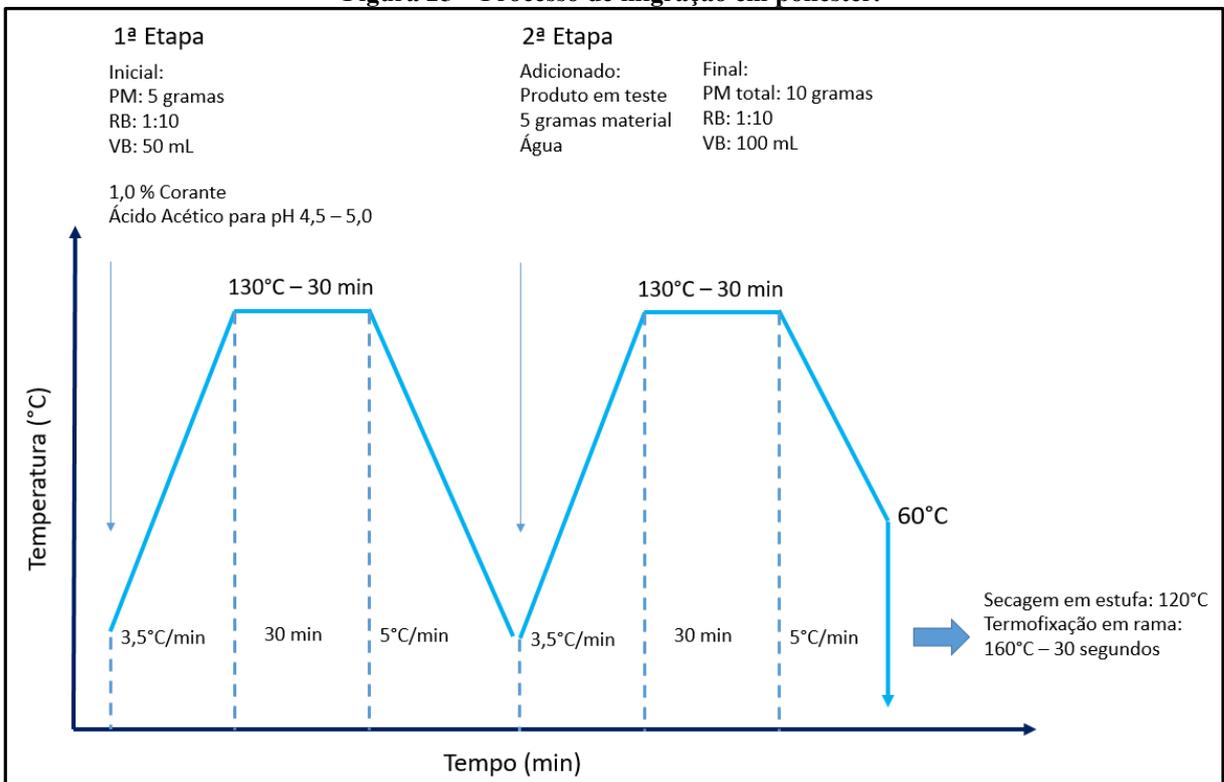
Quadro 4 – Produtos utilizados no ensaio de migração em poliéster.

Processo / Produtos	Un	Prova em Branco	Padrão	Testes com OMS
1ª etapa – 130°C – 30 minutos				
Ácido acético 100 %	g/L	0,3	0,3	0,3
Castanho Colorpes D-FRL 200 %	% s.p.m	1,0	1,0	1,0
2ª etapa – 130°C – 30 min				
NSS	g/L	-	2,0	-
OMS	g/L	-	-	0,6 / 1,0 / 2,0 / 3,0 e 3,4

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

O processo foi realizado conforme demonstrado na Figura 25, sendo que PM é o peso do Material e RB a relação de banho, logo, o volume de banho final (VB), foi de 100 mL.

Figura 25 – Processo de migração em poliéster.



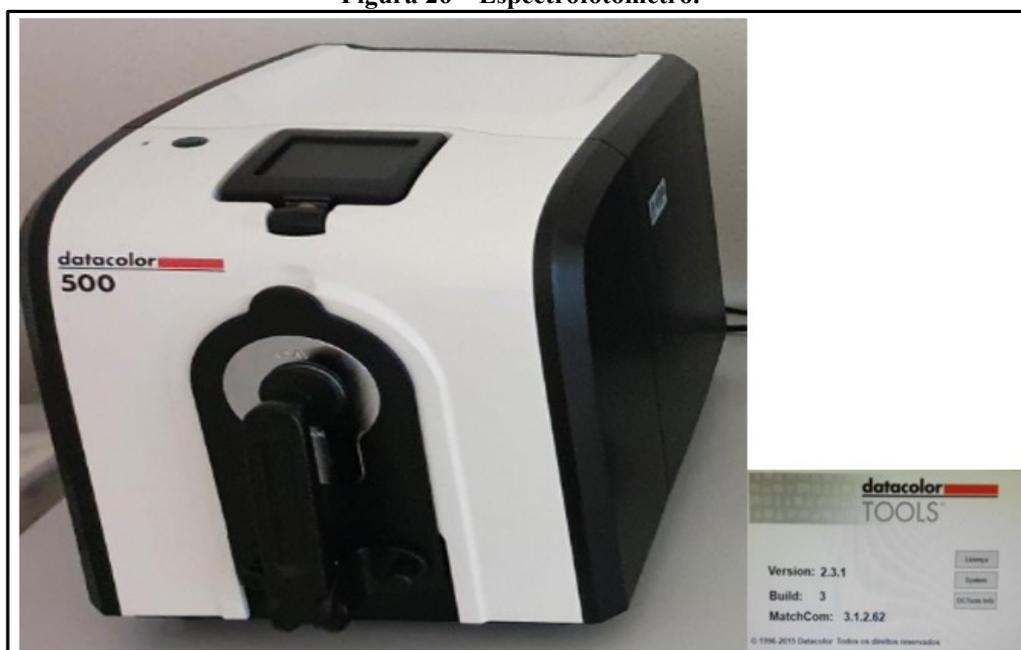
Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

3.4 ENSAIOS ANALÍTICOS

3.4.1 Análise de cor do tecido

Foram realizadas leituras de cor dos materiais após os tingimentos, utilizando o espectrofotômetro DATACOLOR 500 e software datacolor Tools versão 2.3.1, conforme Figura 26, do Laboratório de Cuidados Têxteis (LABCT) da UFSC, campus Blumenau.

Figura 26 – Espectrofotômetro.



Fonte: Capturado pela Autora (2021).

A leitura com espectrofotômetro determina as medidas das coordenadas colorimétricas, onde será utilizado o sistema CIELAB, iluminante D65, sendo possível obter a diferença de cor que pode ser indicada por meio de um único valor, o ΔE , o qual expressa o tamanho da diferença de cor, onde quanto maior o valor, maior a diferença de cor. Também foi possível obter a razão K/S das amostras e comparar a diferença de intensidade de cor entre as amostras e o padrão.

Por meio das análises de cor nos tecidos tintos também foi possível verificar a uniformidade do tingimento, realizando a leitura em vários pontos e analisando o ΔE em uma mesma amostra, o que é um ponto importante na verificação do ensaio de migração com a avaliação da igualização. Para cálculo de ΔE utilizou-se a Equação 2.

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

3.4.2 Potencial de esgotamento do corante após o tingimento

As soluções residuais após a etapa de tingimento (em todas as temperaturas de processo em que foram realizados os tingimentos, ou seja, a 130 °C, 120 °C, 115 °C, 100 °C e 80 °C) foram armazenadas, para medida de absorvância, a fim de verificar o esgotamento da solução de tingimento e determinar a concentração residual de corante.

As leituras foram realizadas no espectrofotômetro de absorvância UV VIG – M51 da marca BEL Photonics, do Laboratório de Beneficiamento (LABENE), da UFSC, campus Blumenau, conforme Figura 27.

Figura 27 – Espectrofotômetro de absorvância UV VIG – M51.



Fonte: Capturado pela Autora (2021).

Segundo Christie (2015) a tonalidade de um corante é determinada, sobretudo, pelos comprimentos de onda absorvidos pela luz e, dessa forma, é possível caracterizá-la por uma aproximação razoável pelo comprimento de onda da absorvância máxima. Logo, o comprimento de onda das análises foi obtido a partir da análise de varredura da solução do corante, para determinar qual melhor comprimento de onda para as futuras leituras de absorvância. Após determinada, foram realizadas as leituras em 5 pontos de concentrações

diferentes de corante (10 mg/L até 50 mg/L) para determinar a curva de calibração, que foi utilizada para obter-se a correlação entre a leitura da absorvância e a concentração do corante.

3.4.3 Solidez à fricção

Esta análise é utilizada para verificar o grau de transferência de cor de um material têxtil tinto para um tecido branco quando friccionados um contra o outro (LIMA, 2020). Com o material em teste foi realizado o ensaio de solidez a fricção a úmido, em equipamento Crockmeter (marca Kimak), localizado no Laboratório de Aplicação Têxtil da empresa Werken Química Brasil. O ensaio foi realizado conforme a norma ABNT NBR ISO 105 – X12 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2019). Foi utilizado um tecido testemunha 5 cm x 5 cm, 100 % algodão pré-alvejado, friccionando o tecido tinto em 10 ciclos (20 movimentos lineares), e outro teste foi realizado utilizando um tecido testemunha 5 cm x 5 cm, 100% PES purgado. O ensaio foi realizado com as testemunhas úmidas. Os resultados foram avaliados utilizando a escala de cinza, para verificar grau de transferência de cor para o tecido testemunha, de acordo com a norma 2019 NBR ISO 105 – A03 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2006).

3.4.4 Solidez à lavagem – temperatura de 40°C

Os ensaios de solidez a lavagem foram realizados no Laboratório de Aplicação Têxtil da empresa Werken Química Brasil, baseados na norma ABNT NBR ISO 105 – C06. Como o artigo tinto é de poliéster, o par de testemunhas foi composto de um primeiro tecido-testemunha de poliéster e o segundo tecido-testemunha de algodão. O ensaio foi realizado a 40 °C por 45 minutos, no equipamento Linitest, com canecos específicos para ensaios de solidez à lavagem, conforme Figura 28. A avaliação da alteração e transferência da cor do corpo de prova foi realizada por meio da escala cinza.

Figura 28 – Equipamento para ensaio de solidez à lavagem – Linitest.



Fonte: Werken Química Brasil Ltda (2021).

3.4.5 Hidrofilidade por capilaridade

Para verificar a hidrofilidade, que é a capacidade que a fibra tem de absorver e reter água, foi utilizado o ensaio de hidrofilidade por capilaridade, baseado na norma JIS L 1907:2004. A capilaridade segundo Myers (2016) é obtida no artigo têxtil através da remoção de impurezas, como óleos, presentes nos poros do material, promovendo uma alteração da tensão superficial desse, permitindo assim acesso do líquido, aumentando a hidrofilidade com penetração do líquido por capilaridade no artigo.

As amostras a serem avaliadas foram cortadas nas dimensões de 2,5 cm x 20 cm e presas por uma das extremidades no sentido vertical, enquanto a outra extremidade de borda inferior (≤ 3 cm) entra em contato com uma solução de corante. Foi utilizada uma solução de 1 g/L corante disperso (Turquesa Colorpes GL 200%), para a coloração auxiliar na visualização da solução que foi absorvida pelo tecido. O tempo estabelecido de contato entre o artigo têxtil e o líquido foi de 1 minuto, sendo medido a altura e verificado a regularidade da expansão.

3.4.6 Poder de umectação

Umectação é o termo utilizado para a molhabilidade de superfícies mais complexas, como o molhamento de um material têxtil, em que a capilaridade é fundamental para que o

líquido penetre profundamente no material. Na indústria têxtil, a completa umectação do tecido significa que quando o tecido é submerso na solução aquosa, todo o ar que estava na estrutura do tecido foi removida, onde o poder de umectação da solução pode ser proporcional ao tempo que o tecido leva para afundar em uma solução (DALTIM, 2011), com isso é possível mensurar o poder de umectação de um tensoativo medindo o tempo necessário para que um artigo têxtil, em um tamanho padrão, demore a ficar submerso em uma solução com concentração conhecida do tensoativo, comparando o tempo de submersão quando colocada a amostra somente em água e quando colocado em solução com tensoativo. Logo, foram preparados três béqueres para verificação de umectação por submersão, um somente com água, um com 2,0 g/L de NSS e outro com 2,0 g/L de OMS, utilizado o artigo 100% PES, com gramatura média de 130 g/m², título do fio 75 DEN / 72 filamentos, purgado, no tamanho de 2 cm x 2 cm, todas em triplicata, e cronometrado o tempo para submersão em cada uma das soluções.

Outra maneira de mensurar a eficiência da umectação, é verificar quanto tempo é necessário para que uma gota da solução colocada sobre o material têxtil demora para ser absorvida. Conforme Daltin (2011) a umectação de alta eficiência é quando o ângulo de contato da gota e material têxtil é zero. Com o intuito de facilitar a visualização, foi preparada uma solução com 0,1 g/L de corante disperso (Turquesa Colorpes GL 200%) para ser a prova em branco, e também foram preparadas as soluções contendo além do corante, uma solução com 2,0 g/L de NSS e outra com 2,0 g/L de OMS. Utilizado o artigo 100% PES, com gramatura média de 130 g/m², título do fio 75 DEN/72 filamentos, purgado, foram gotejadas as soluções sobre o artigo, todas em triplicata, e cronometrado para absorção total de cada uma das gotas das soluções.

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica MEV utiliza-se de um feixe de elétrons que atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material fornece, com imagens de alta resolução, informações sobre a morfologia de uma amostra sólida (LIMA, 2020; ZAMAN *et al.*, 2013).

Conforme Lima (2020) com a análise de MEV é possível verificar detalhadamente a superfície dos tecidos de poliéster tingidos. Com as imagens geradas é possível verificar a

presença de partículas cíclicas, quando existentes, onde essas partículas podem estar relacionadas a oligômeros.

A análise morfológica das amostras foi realizada no Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), utilizando um microscópio eletrônico de varredura, modelo bancada e operação em baixo vácuo, modelo MEV HITACHI TM3030, com potência de aceleração: 5 a 15 kV e magnificação entre 15x a 300.000x. A amostra foi coberta por ouro para realização da análise e foi utilizada a ampliação necessária para a melhor visualização da presença de alterações na superfície do poliéster bem como a presença de oligômeros. Inicialmente foi indicada a utilização da emissão de feixes de potência de 15 kV e na ampliação de 1000x e 3000x.

Quatro amostras foram avaliadas, sendo uma amostra sem tingimento, uma com tingimento sem dispersante, uma com tingimento com dispersante padrão Naftaleno Sulfonato de sódio e por último uma com tingimento com OMS.

3.4.8 FTIR

Para a caracterização de polímeros, como no caso do poliéster, existe a possibilidade de análise por meio da técnica de FTIR, que possibilita a identificação ou determinação de características estruturais, principalmente no que se refere a grupos funcionais e de ligações presentes na amostra, devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular (ZAMAN *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2016).

Foram avaliadas quatro amostras no equipamento FTIR, da marca Shimadzu, modelo IR spirit, situado no Laboratório de Materiais Avançados da UFSC campus Araranguá. As amostras foram analisadas utilizando um módulo ATR, fazendo 32 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

Sendo uma amostra sem tingimento, uma com tingimento sem dispersante, uma com tingimento com dispersante padrão NSS e por último uma com tingimento com OMS, com o objetivo de verificar possíveis alterações químicas na superfície das amostras.

3.4.9 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é avaliada em função da temperatura e tempo, enquanto a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura (XU *et al.*, 2016; Ferreira *et al.*, 2017; Bautista *et al.*, 2018). A técnica foi aplicada para avaliar a estabilidade térmica do poliéster, comparando a amostra sem tingimento com as amostras tintas (sem dispersante, com dispersante padrão e com OMS). Os ensaios de TGA foram realizados no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização da UFSC Campus Florianópolis. O equipamento utilizado foi da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter, utilizado cadinho de alumina, fluxo de gás de 60 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de nitrogênio e range de temperatura 30 a 700°C.

3.4.10 Ensaios de dispersão

Para determinar o grau de dispersão em condições específicas em meio aquoso, foi avaliada a dispersibilidade do corante Disperse Orange 29, por meio do teste de tempo de filtração de soluções de corante com e sem dispersante, sob condições padrão de filtro e filtração, e também foram avaliados os resíduos presentes nos filtros com o emprego da escala de resíduos, teste baseado no Método de Teste AATCC - 146-2001 (Dispersibilidade de Corantes Dispersos: Teste de Filtro)

Foi preparado 200 mL de solução contendo 2 g de corante (sem dispersante) que foi considerada a prova em branco, outra contendo 2 g de corante, mais 2 g do dispersante naftaleno sulfonato de sódio que foi considerada o padrão, e outra contendo 2 g de corante, mais 2 g do OMS. Após tempo de agitação padrão (5 minutos, em agitador magnético), as soluções foram filtradas utilizando duas camadas de filtro faixa azul, funil de buchner, kitassato, e bomba de vácuo com manômetro, Modelo VE245ND, da marca EOS Value, conforme Figura 29, a fim de manter as mesmas condições de pressão durante os ensaios. As amostras foram avaliadas após estarem secas (secagem a temperatura ambiente), com avaliação visual, utilizando escala de resíduo em filtro conforme AATCC RA87 (2019).

Figura 29 – Bomba de vácuo EOS Value.



Fonte: Capturado pela Autora (2021).

3.4.11 Demanda iônica

Existem partículas que quando se encontram em solução aquosa exibem um potencial elétrico na sua superfície. Se dissociam dando assim origem a um potencial elétrico negativo na sua superfície. Consoante a carga da superfície da partícula e dos íons da solução, vão ser observados fenômenos de atração ou de repulsão (Bhardwaj, Kumar, et al. 2004).

Conforme Marques (2013) dado que a superfície de uma fibra se encontra carregada negativamente a primeira camada de íons que se forma à sua volta é de carga oposta, ou seja, positiva. A essa camada é dado o nome de camada de *Stern*, e à diferença de potencial que aí existe de potencial de *Stern*. Mais afastado da superfície da partícula já se encontram tanto íons positivos como negativos, pois a força repulsiva já não é tão forte devido ao aumento da distância para a superfície da partícula. Contudo, ainda existe um potencial, denominado de potencial zeta (ζ).

Para além do potencial zeta das partículas, e relacionado com esse, é também possível determinar a demanda iônica de uma suspensão. Este parâmetro pode ser definido como a quantidade de polímero que é necessário adicionar a uma determinada amostra para anular a carga superficial da matéria coloidal nela existente (Bhardwaj, Kumar, et al. 2004).

A fim de investigar a demanda iônica dos produtos utilizados em solução (NSS e OMS), foi realizada na empresa Axchem Brasil Indústria Química, a medição da demanda iônica, no equipamento Mutek PCD 05 – particle charge detector, conforme Figura 30.

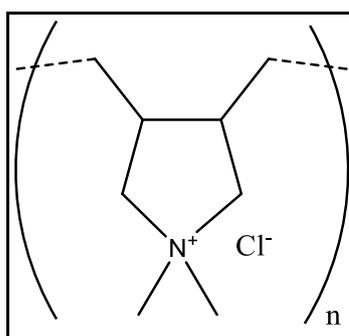
Figura 30 – Equipamento Mutek PCD 05 – particle charge detector.



Fonte: Axchem Brasil Indústria Química (2021).

O titulante catiônico utilizado foi o PolyDADMAC (Cloreto de poli-dialildimetilamônio), com estrutura química conforme Figura 31, suas cargas positivas são atribuídas ao grupo amônio quaternário em cada monômero. A titulação com PolyDADMAC até o ponto de neutralização de carga é uma forma de obter informações sobre a concentração de carga iônica de um composto (TAN, *et al.*, 2011).

Figura 31 – Estrutura química PolyDADMAC.



Fonte: Adaptado de MARQUES (2013).

Para análise foram preparadas soluções de 10 g/L dos produtos em teste, e utilizado 10 mL dessas soluções. Após adicionados os 10 mL de amostra no recipiente de análise, foi titulado com uma solução de 0,01 N de PolyDADMAC até se obter o potencial de mV com valor zero no display do equipamento, anotado então o valor utilizado na titulação. O cálculo utilizado seguiu a Equação 3.

$$\text{Carga iônica } q = (V \times N \times 1000) / \text{Vol} \quad (\text{eq/g}) \quad (3)$$

Onde:

q é a densidade de carga (eq/g);

V é o volume consumidos para titular em mL;

N é a normalidade da solução titulante (0,001N);

Vol é o volume da amostra em mL;

1000 é a constante para cálculo da unidade eq/g.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram executados os ensaios de tingimento a 130 °C com variações de concentração de OMS e tempo de processo, conforme planejamento experimental, com leituras em espectrômetro com análise das coordenadas CIE $L^*a^*b^*$, ΔE e K/S, além dos ensaios de verificação de absorvância das soluções residuais para avaliar concentração de corante e com isso avaliar o esgotamento final do corante, em comparação com a prova em branco e o padrão com NSS. As amostras dos substratos da prova em branco, padrão com 2,0 g/L NSS e teste com 2,0 g/L de OMS foram avaliadas quanto a solidez a fricção, solidez a lavagem, hidrofiliidade por capilaridade, e também realizado caracterização com análises de TGA, MEV e FTIR.

Ensaio também foram realizados, na temperatura e patamar de 120 °C – 30 minutos, e nas temperaturas 115 °C, 100 °C e 80 °C, onde foi avaliado a influência da temperatura, com análise das amostras tintas, com leituras em espectrômetro com análise de K/S, além dos ensaios de verificação de absorvância das soluções residuais para avaliar concentração de corante na solução e com isso avaliar o esgotamento.

Com a realização dos ensaios de migração, foram avaliadas as amostras quanto a igualização, com leituras em espectrofotômetro, com análise das coordenadas CIE $L^*a^*b^*$, ΔE e K/S.

Além das análises dos substratos tintos e soluções de tingimento, também foram realizadas análises de comparação entre os produtos NSS e OMS, por meio dos ensaios de dispersão por filtração, ensaios de umectação e ensaio de carga iônica.

A seguir são apresentados os resultados e discussão dessas análises experimentais realizadas.

4.1 TINGIMENTO

4.1.1 Tingimento com variações de concentração e tempo

Conforme planejado, foram realizados os tingimentos a 130 °C, com 1 % corante disperso Orange 29, com padrão (2,0 g/L NSS), branco (sem dispersante) e diferentes concentrações de OMS em diversos tempos de patamares (conforme detalhados na Tabela 5), todas em triplicata, obtendo assim os desvios médios padrões. As medições de cor das amostras

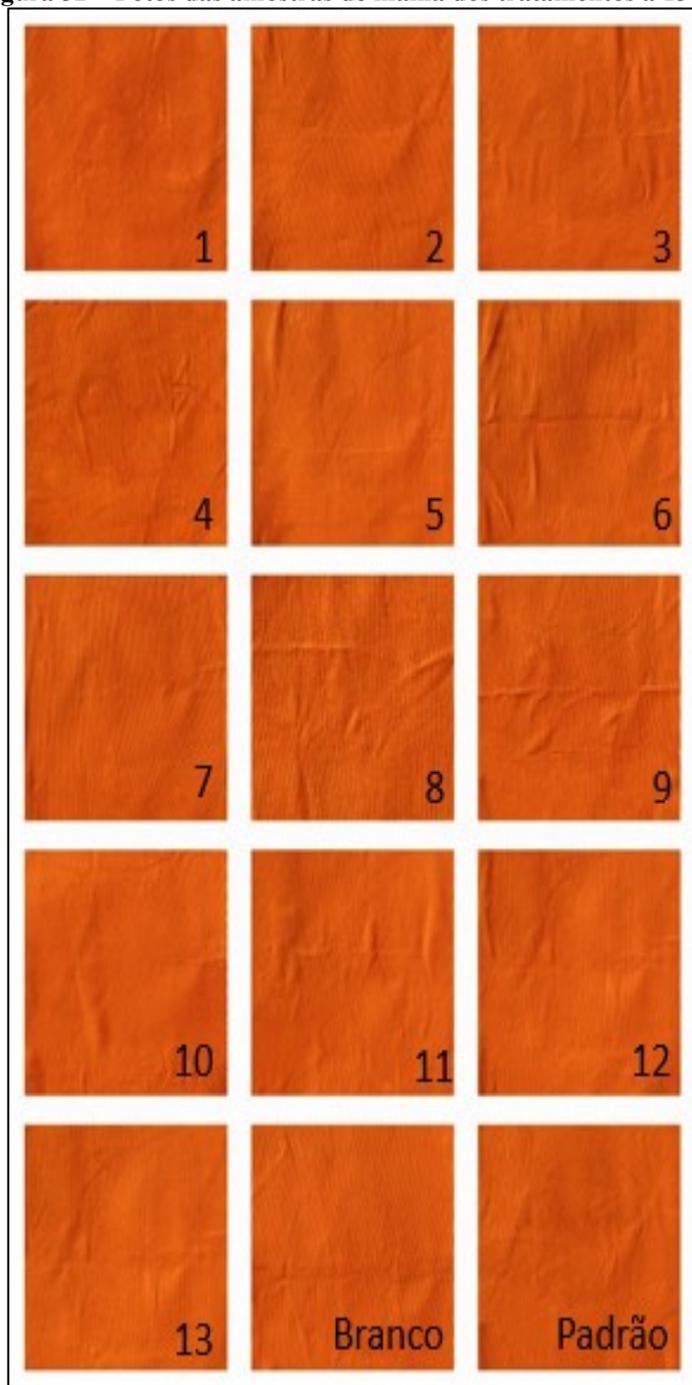
de malha de poliéster tingidas foram realizadas com a amostra dobrada, realizado leituras em quatro diferentes pontos da amostra, a partir das quais foi determinado um valor médio. Estão apresentados na Tabela 6 os valores obtidos através de leituras de Coordenadas CIE L*a*b* e K/S das amostras tingidas.

Tabela 6 – Coordenadas CIE L*a*b*, ΔE e K/S das amostras tingidas.

Tratamento	Tempo Patamar (min)	OMS (g/L)	L*	a*	b*	ΔE em Relação ao Padrão	K/S
Padrão 2,0 g/L NSS	30,0	0,0	59,75 \pm 0,13	38,59 \pm 0,15	53,83 \pm 0,09	-	123,7 \pm 0,5
Branco	30,0	0,0	59,73 \pm 0,34	37,95 \pm 0,15	53,54 \pm 0,21	0,72 \pm 0,29	124,6 \pm 0,3
1	8,8	2,0	60,07 \pm 0,21	38,88 \pm 0,29	54,21 \pm 0,28	0,49 \pm 0,18	122,0 \pm 2,5
2	15,0	1,0	60,08 \pm 0,23	39,18 \pm 0,50	54,46 \pm 0,24	0,74 \pm 0,01	122,4 \pm 0,9
3	15,0	2,0	59,98 \pm 0,19	39,16 \pm 0,31	54,57 \pm 0,23	0,86 \pm 0,26	124,2 \pm 1,5
4	15,0	3,0	59,84 \pm 0,29	39,02 \pm 0,12	54,29 \pm 0,30	0,61 \pm 0,13	124,3 \pm 0,2
5	30,0	0,6	59,92 \pm 0,28	39,20 \pm 0,18	54,62 \pm 0,02	1,07 \pm 0,02	126,6 \pm 0,1
6	30,0	1,0	59,64 \pm 0,10	39,51 \pm 0,09	54,90 \pm 0,04	1,39 \pm 0,02	127,1 \pm 0,9
7	30,0	2,0	59,83 \pm 0,06	39,11 \pm 0,15	54,26 \pm 0,16	0,80 \pm 0,12	126,0 \pm 0,5
8	30,0	3,0	60,10 \pm 0,07	38,95 \pm 0,08	54,45 \pm 0,21	0,81 \pm 0,27	124,4 \pm 1,8
9	30,0	3,4	59,91 \pm 0,15	38,99 \pm 0,23	54,29 \pm 0,13	0,54 \pm 0,06	123,6 \pm 0,9
10	45,0	1,0	60,33 \pm 0,31	38,64 \pm 0,30	54,35 \pm 0,21	0,98 \pm 0,14	124,0 \pm 1,3
11	45,0	2,0	60,29 \pm 0,20	38,78 \pm 0,15	54,29 \pm 0,05	0,78 \pm 0,18	124,3 \pm 0,7
12	45,0	3,0	60,53 \pm 0,08	38,46 \pm 0,11	54,16 \pm 0,12	0,79 \pm 0,05	121,7 \pm 0,6
13	51,2	2,0	59,92 \pm 0,27	39,03 \pm 0,23	54,33 \pm 0,21	0,63 \pm 0,16	123,5 \pm 1,3

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

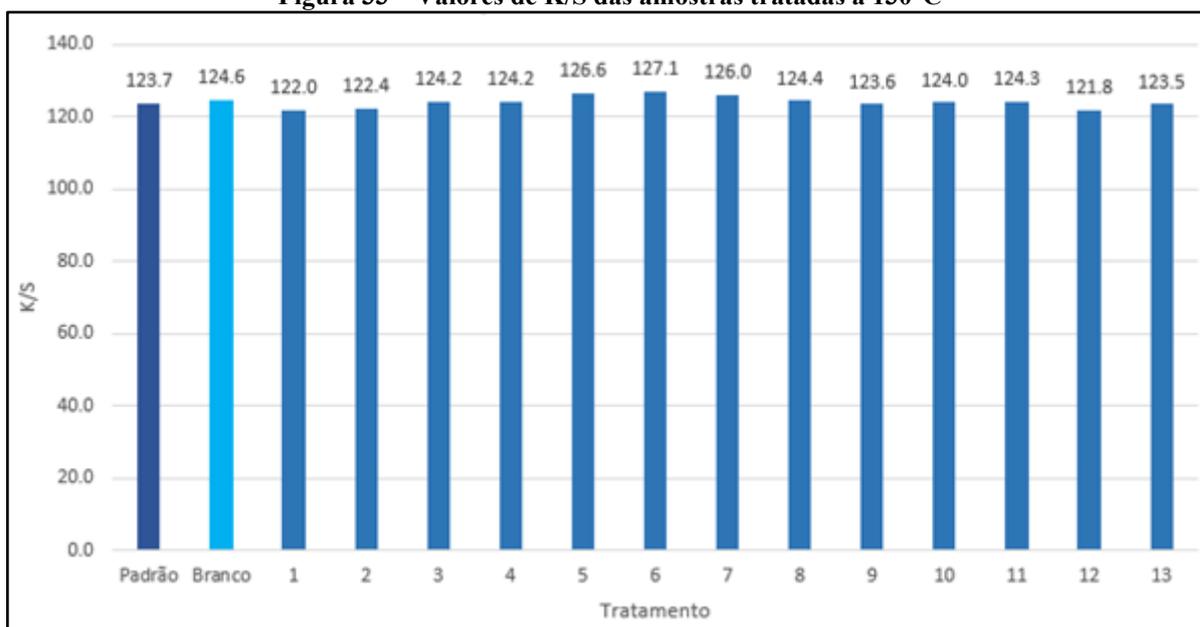
Os valores de ΔE em relação ao padrão indicam que a cor do tingimento de poliéster a 130 °C não apresentou grandes alterações, mesmo para prova em branco como em diferentes concentrações de OMS ou em diferentes tempos de processo. Sabendo que a diferença de cor só é perceptível ao olho humano com ΔE acima de 1, somente 2 amostras apresentaram valores de ΔE levemente superiores a 1 (tratamentos 5 e 6). Na Figura 32 é possível visualizar fotos das amostras de malha dos 13 tratamentos, bem como do padrão e da amostra de prova em Branco.

Figura 32 – Fotos das amostras de malha dos tratamentos a 130°C

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Quanto a intensidade de cor K/S, conforme demonstrado na Figura 33, os valores apresentaram alterações, mas ficaram todos entre 121,7 e 127,1. Um ponto importante observado é que as amostras tratadas com 2,0 g/L OMS no tempo de 15 minutos apresentaram valores de K/S levemente superior ao Padrão tratado por 30 min.

Figura 33 – Valores de K/S das amostras tratadas a 130°C



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Com os dados de K/S, dos tratamentos com variação da concentração de OMS e tempo, foi realizada a análise estatística, a fim de verificar efetivamente a resposta do fator OMS. Realizando a análise estatística dos resultados do planejamento experimental de composto central, com experimento fatorial base 2^2 , com $\alpha = \sqrt{2}$, que corresponde aos 13 ensaios realizados (conforme detalhado anteriormente na Tabela 5), e que realizado em triplicata totalizaram 39 ensaios, observou-se que tanto o fator de concentração de OMS, como o fator de tempo de processo apresentam significância. Nas Tabelas 07 e 08 estão demonstrados os efeitos dos parâmetros estudados e os resultados da análise de variância, para as variáveis estudadas e os resultados de Anova.

Tabela 7 – Efeitos dos parâmetros estudados e análise de variância de concentração de OMS e tempo.

Fator	Efeito	P Valor	Erro
Valores Médios*	126,3258	0,000000	0,625462
(1) Concentração OMS (L)*	-1,4944	0,016298	0,541904
Concentração de OMS (Q)	-1,5359	0,093588	0,848942
(2) Tempo (L)	0,1353	0,808066	0,545578
Tempo (Q)*	-4,1654	0,000344	0,866837
1 L by 2 L*	-1,9975	0,035844	0,853391

*indicam fatores relevantes ao nível de significância de 5%

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Tabela 8 – Resultados de Anova

Fator	SS	df	MS	F	p
(1) Concentração OMS (L)*	11,07658	1	11,07658	7,60466	0,016298
Concentração de OMS (Q)	4,76776	1	4,76776	3,27332	0,093588
(2) Tempo (L)	0,08953	1	0,08953	0,06147	0,808066
Tempo (Q)*	33,63296	1	33,63296	23,09082	0,000344
1 L by 2 L*	7,98001	1	7,98001	5,47870	0,035844
<i>Lack-of-fit</i>	9,91707	7	1,41672	0,97266	0,489424
Erro Puro	18,93517	13	1,45655		
Total SS	84,04264	25			

*indicam fatores relevantes ao nível de significância de 5%

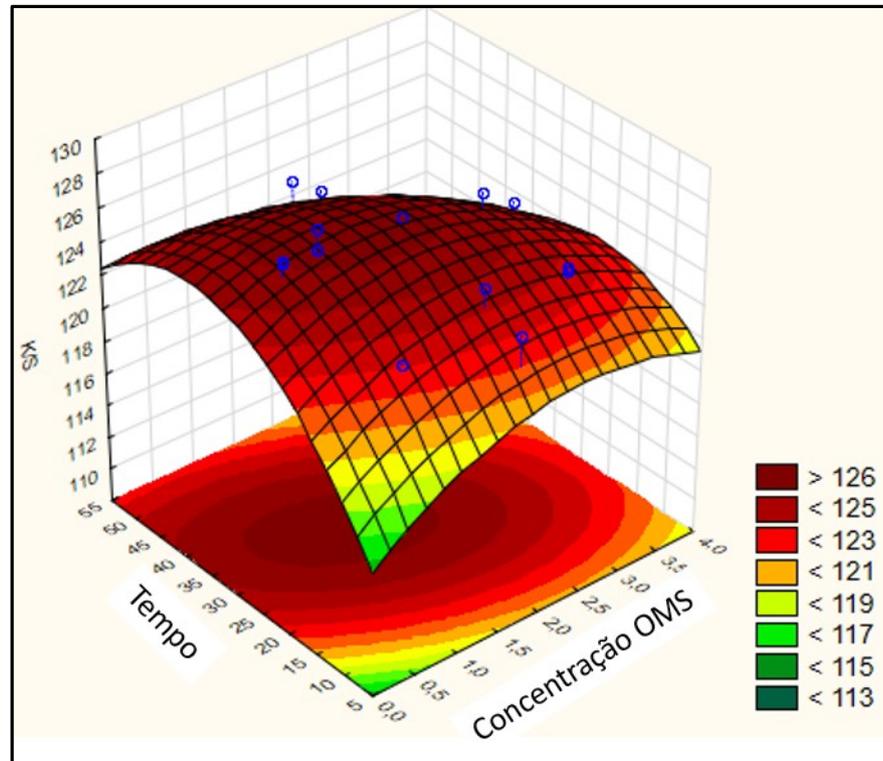
Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

A análise de variância demonstra que a concentração OMS (L), tempo (Q) e a interação entre os fatores estudados são significativos. Observa-se que se apresentam como sinal negativo, o que indica que ao variar os fatores nos seus valores mais baixos (-1) para valores de níveis mais altos (+1) tem-se uma redução no valor de K/S. Esse resultado demonstra que os valores estudados foram adequadamente escolhidos e que, valores intermediários de ambos os fatores se fazem suficientes para a maximização dos valores de cor do tingimento de poliéster usando como agente dispersante o óleo de mamona sulfonado (OMS), como pode ser constatado na figura de superfície de resposta (Figura 35).

Os valores em vermelho na Tabela 07 e 08 indicam fatores relevantes ao nível de significância de 5%. Se o valor-p for maior do que o nível de significância, o teste não detecta nenhum teste de ajuste (*lack-of-fit*).

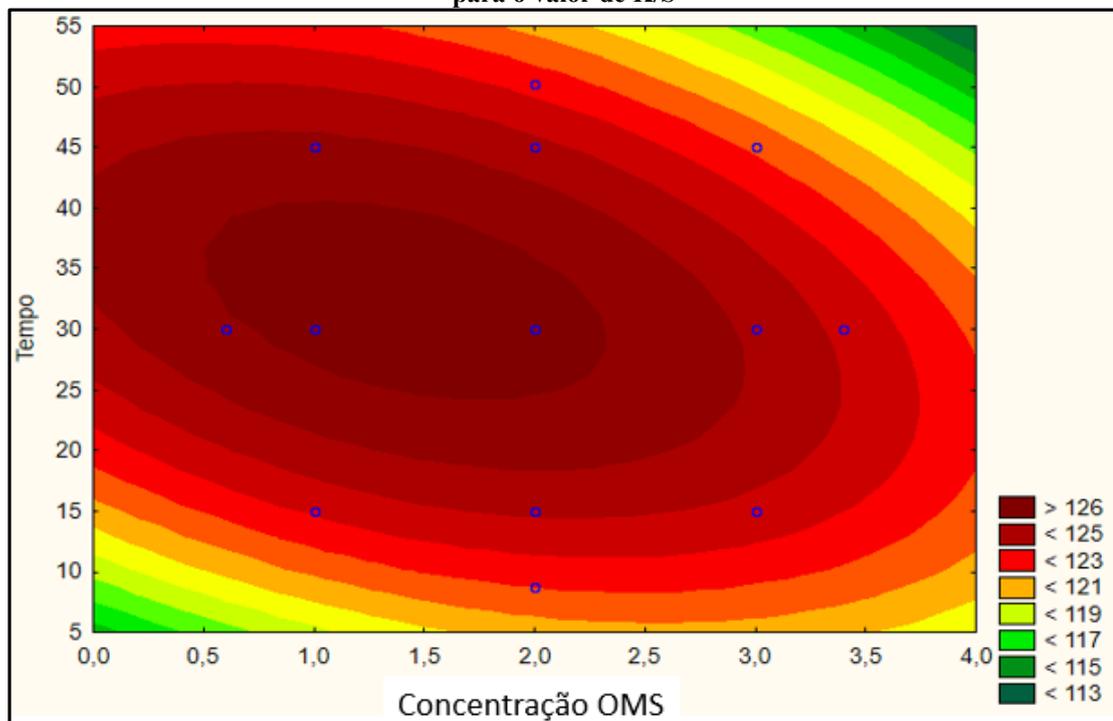
Observando a superfície de resposta de K/S (Figura 34), em função da concentração de OMS e tempo de tratamento, verifica-se que existem pontos centrais com melhores resultados de K/S do que as condições onde foi utilizada, por exemplo, maior concentração de OMS.

Figura 34 – Superfície de resposta de K/S para o efeito da concentração de OMS e tempo de tratamento a 130 °C



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 35 – Curva de nível da relação entre concentração de OMS e do tempo de tratamento para o valor de K/S



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Analisando a curva de nível apresentada na Figura 35 da relação de K/S em função do tempo e da concentração de OMS, verifica-se que os maiores valores de K/S se encontram nas condições centrais, entre 1,0 e 2,0 g/L OMS nos tempos entre 30 a 40 minutos de processo, sendo que os valores apontados como valores críticos são 1,41 g/L de OMS e 32,3 minutos.

Com a análise estatística dos dados, foi possível apresentar o modelo estatístico que gerou a curva de superfície de resposta, conforme Equação 4.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon_{12} \quad (4)$$

$$Y = 126,3 - 0,747 x_1 + 0,0676 x_2 - 0,768 x_1^2 - 2,0827 x_2^2 - 0,998 x_1 x_2$$

O valor de R^2 da curva de superfície de resposta foi de 0,6567, sendo suficientemente adequado considerando-se os ensaios realizados e a coerência observada entre as análises e resultados, pois existem desvios relacionados ao próprio processo de tingimento, especialmente nas questões das etapas de lavagem. No caso do poliéster a lavagem redutiva em laboratório apresenta suas limitações quanto a reprodutibilidade, devido à pouca agitação nos canecos tanto da solução como do material têxtil, diferentemente do que ocorre em produção, onde existe movimento constante tanto da solução como do material têxtil durante todo o processo.

É importante ressaltar que foram testadas e atendidas as suposições de uso de análise de variância ANOVA, no que diz respeito à independência e aleatoriedade dos tratamentos, variância constante e distribuição normal das observações.

4.1.2 Tingimento com variações de concentração e tempo – Análise de uniformidade

Para a avaliação da uniformidade do tingimento, que indica a eficiência da igualização do corante no processo evitando a presença de manchas indesejáveis, conferindo qualidade ao produto, foram realizadas as medições de cor nas amostras tingidas em quatro pontos diferentes (quatro quadrantes): frente parte superior, frente parte inferior, verso parte superior, verso parte inferior, onde foram realizadas leituras em quatro diferentes pontos de cada área, a partir das quais foi determinado um valor médio.

Todas as leituras realizadas das amostras tingidas apresentaram ΔE abaixo de 1, em relação à média da própria amostra, ou seja, indicaram que o tingimento apresenta

uniformidade. Diante dos resultados obtidos de ΔE e K/S das amostras tingidas, avaliando também os melhores resultados obtidos por meio da superfície de resposta, optou-se, com objetivo de comparação de resultado utilizando a mesma quantidade de produto, por selecionar as amostras de tingimento a 130 °C por 30 minutos do tratamento com 2,0 g/L de OMS, do padrão (NSS) e da prova em branco (sem dispersante). Na Tabela 9 estão apresentadas as leituras por quadrantes bem como os valores de ΔE e desvio médio padrão de cada amostra.

Tabela 9 – Leituras de cores por quadrantes.

Padrão Naftaleno Amostra 01	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE em relação à média da própria amostra
Leitura 1° Quadrante	59,73	38,11	53,07	0,47
Leitura 2° Quadrante	60,27	38,04	53,42	0,30
Leitura 3° Quadrante	60,04	38,26	53,75	0,31
Leitura 4° Quadrante	59,93	38,19	53,61	0,17
Média 4 quadrantes	59,99	38,15	53,46	0,31
Desvio médio Padrão	0,23	0,10	0,29	0,13
Padrão Naftaleno Amostra 02	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE em relação à média da própria amostra
Leitura 1° Quadrante	59,75	38,30	53,60	0,22
Leitura 2° Quadrante	59,93	38,52	53,89	0,23
Leitura 3° Quadrante	59,99	38,25	53,58	0,20
Leitura 4° Quadrante	60,00	38,34	53,87	0,16
Média 4 quadrantes	59,92	38,35	53,74	0,20
Desvio médio Padrão	0,12	0,12	0,17	0,03
Padrão Naftaleno Amostra 03	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE em relação à média da própria amostra
Leitura 1° Quadrante	59,90	38,13	53,65	0,22
Leitura 2° Quadrante	59,75	38,12	53,65	0,08
Leitura 3° Quadrante	59,46	38,24	53,88	0,35
Leitura 4° Quadrante	59,60	38,03	53,32	0,33
Média 4 quadrantes	59,68	38,13	53,63	0,25
Desvio médio Padrão	0,19	0,09	0,23	0,13
Prova em Branco Amostra 01	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE em relação à média da própria amostra
Leitura 1° Quadrante	59,07	37,96	53,15	0,27
Leitura 2° Quadrante	59,10	38,05	53,35	0,24
Leitura 3° Quadrante	59,15	37,68	53,28	0,19
Leitura 4° Quadrante	59,58	37,69	53,55	0,44
Média 4 quadrantes	59,23	37,85	53,33	0,28
Desvio médio Padrão	0,24	0,19	0,17	0,11
Prova em Branco Amostra 02	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE em relação à média da própria amostra

Leitura 1º Quadrante	59,66	37,41	53,10	0,08
Leitura 2º Quadrante	59,47	37,40	53,07	0,20
Leitura 3º Quadrante	59,20	37,85	53,36	0,64
Leitura 4º Quadrante	60,21	37,01	53,16	0,70
Média 4 quadrantes	59,64	37,42	53,17	0,40
Desvio médio Padrão	0,43	0,34	0,13	0,31
Prova em Branco Amostra 03	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE em relação à média da própria amostra
Leitura 1º Quadrante	59,22	37,58	53,20	0,27
Leitura 2º Quadrante	59,02	38,00	53,47	0,30
Leitura 3º Quadrante	59,67	37,83	53,63	0,52
Leitura 4º Quadrante	58,94	37,72	53,24	0,31
Média 4 quadrantes	59,21	37,78	53,39	0,35
Desvio médio Padrão	0,33	0,18	0,20	0,11
2,0 g/L OMS Amostra 01	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE em relação à média da própria amostra
Leitura 1º Quadrante	59,41	39,46	54,53	0,52
Leitura 2º Quadrante	59,82	39,20	54,39	0,06
Leitura 3º Quadrante	60,00	38,99	54,46	0,25
Leitura 4º Quadrante	60,04	38,97	54,35	0,30
Média 4 quadrantes	59,82	39,16	54,43	0,28
Desvio médio Padrão	0,29	0,23	0,08	0,19
2,0 g/L OMS Amostra 02	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE em relação à média da própria amostra
Leitura 1º Quadrante	59,90	38,63	54,13	0,28
Leitura 2º Quadrante	59,75	39,06	54,51	0,41
Leitura 3º Quadrante	60,14	38,66	54,27	0,19
Leitura 4º Quadrante	60,23	38,76	54,47	0,26
Média 4 quadrantes	60,01	38,78	54,35	0,29
Desvio médio Padrão	0,22	0,20	0,18	0,09
2,0 g/L OMS Amostra 03	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE em relação à média da própria amostra
Leitura 1º Quadrante	59,81	39,35	54,72	0,44
Leitura 2º Quadrante	59,96	39,35	54,58	0,30
Leitura 3º Quadrante	60,21	38,71	54,21	0,48
Leitura 4º Quadrante	60,13	38,95	54,26	0,25
Média 4 quadrantes	60,03	39,09	54,44	0,37
Desvio médio Padrão	0,18	0,32	0,25	0,11

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

4.1.3 Determinação das concentrações de corantes nas soluções residuais do tingimento

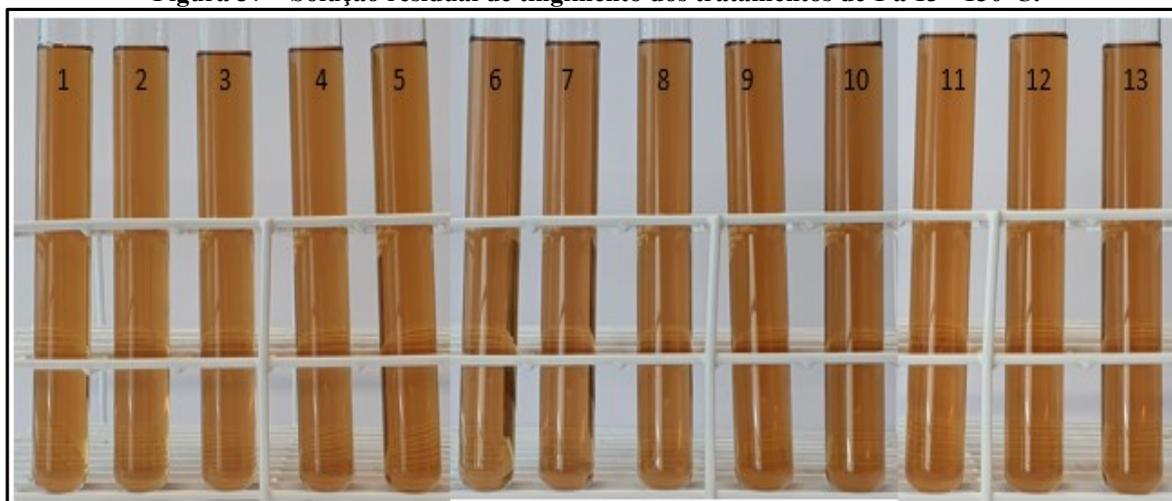
Após os tingimentos, foram armazenadas as soluções (Figuras 36 e 37) e realizadas as leituras de absorvância em comprimento de onda de $\lambda = 310$ nm (determinação da curva de calibração conforme Apêndice A). Também foi verificada a coloração das soluções dos dispersantes/igualizantes, somente em água (sem corante), para verificar o quanto estes possuem de coloração própria, onde foram avaliadas as soluções contendo 2,0 g/L de NSS e outras contendo 0,6 g/L, 1,0 g/L, 2,0 g/L e 3,4 g/L OMS, realizadas as leituras de absorvância em comprimento de $\lambda = 310$ nm, e estes valores foram considerados para os cálculos da quantidade real de corante presente nas soluções residuais após o tingimento. Os resultados foram calculados em mg/L e convertidos para g/L.

Figura 36 – Solução residual de tingimento Branco, Padrão e Tratamento 7 - 130°C.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 37 – Solução residual de tingimento dos tratamentos de 1 a 13 - 130°C.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Com os dados de absorvância, das soluções residuais de tingimento, com o decréscimo do valor obtido das soluções contendo somente os dispersantes, foi calculada a concentração residual real de corante em cada solução por meio da equação da reta para determinação da concentração de corantes, conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Concentração residual de corante conforme leitura de Absorbância.

Tratamento	Tempo Patamar (min)	OMS (g/L)	g/L Corante Residual conforme leitura de Absorbância	Desvio médio Padrão
Padrão 2,0 g/L NSS	30,0	0,0	0,41	0,01
Branco	30,0	0,0	0,41	0,00
1	8,8	2,0	0,40	0,00
2	15,0	1,0	0,43	0,00
3	15,0	2,0	0,41	0,01
4	15,0	3,0	0,42	0,01
5	30,0	0,6	0,42	0,01
6	30,0	1,0	0,41	0,01
7	30,0	2,0	0,40	0,00
8	30,0	3,0	0,43	0,01
9	30,0	3,4	0,44	0,01
10	45,0	1,0	0,40	0,00
11	45,0	2,0	0,40	0,01
12	45,0	3,0	0,40	0,01
13	51,2	2,0	0,40	0,00

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Conforme verificado na Figura 36, é possível observar que a solução residual de tingimento com NSS apresenta maior intensidade de cor; isso se deve a intensidade de cor do próprio NSS. Quando realizado o cálculo para fins comparativos das soluções com dispersantes (sem corante) para equivalência em concentração do corante em questão, tem-se os valores conforme Tabela 11.

Tabela 11 – Equivalência de coloração de igualizante com concentração residual de corante.

Solução	Valor equivalente em g/L de Corante Residual conforme leitura de Absorbância	Desvio médio Padrão
2,0 g/L NSS	1,50	0,01
0,6 g/L OMS	0,01	0,00
1,0 g/L OMS	0,01	0,00
2,0 g/L OMS	0,01	0,00
3,0 g/L OMS	0,02	0,00
3,4 g/L OMS	0,02	0,00

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Com esta avaliação identificou-se um ponto positivo para o OMS em relação do NSS quanto es a coloração residual da solução de tingimento. Observa-se que ao ser adicionado o NSS existe uma elevação significativa no resíduo de cor do efluente, enquanto com a adição do OMS esta elevação é baixa e considerando os desvios médios padrões das soluções pode-se considerar insignificante.

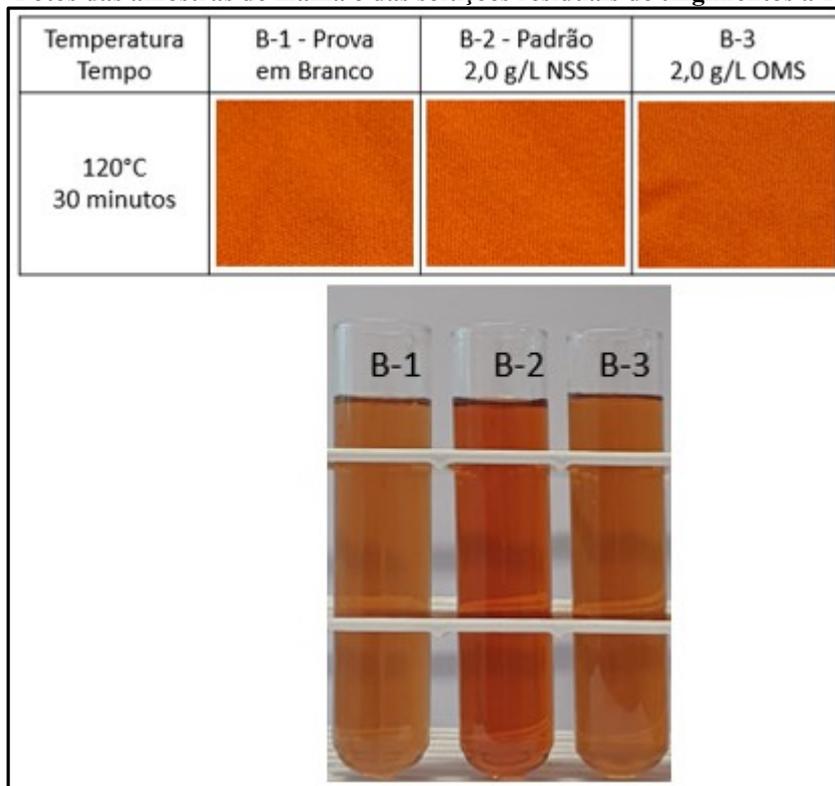
4.1.4 Tingimento em temperatura de 120 °C – 30 minutos

Conforme planejado, foram realizados os tingimentos a 120 °C – 30 minutos, com 1 % de corante disperso Orange 29, com padrão (2,0 g/L NSS), branco (sem dispersante) e 2,0 de OMS (avaliando os melhores resultados na questão da superfície de resposta obtido na questão de concentração de produto, optou-se, com objetivo de comparação de resultado, utilizar a mesma quantidade de produto, ou seja, utilizar 2,0 g/L de OMS). As medições de intensidade de cor K/S das amostras da malha de poliéster tingidas foram realizadas com a amostra dobrada, onde foram realizadas leituras em quatro diferentes pontos da amostra, a partir das quais foi determinado um valor médio.

Após os tingimentos também foram guardadas as soluções e realizadas as leituras de absorvância em comprimento de onda de $\lambda = 310$ nm. Com essas soluções de tingimento, com o decréscimo do valor obtido das soluções somente com dispersantes, foi calculada a concentração residual real de corante em cada solução por meio da equação da reta para determinação da concentração de corantes.

Na Figura 38 é possível visualizar fotos das amostras das malhas tingidas a 120 °C, bem como das soluções residuais destes tingimentos.

Figura 38 – Fotos das amostras de malha e das soluções residuais de tingimentos a 120°C-30min.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

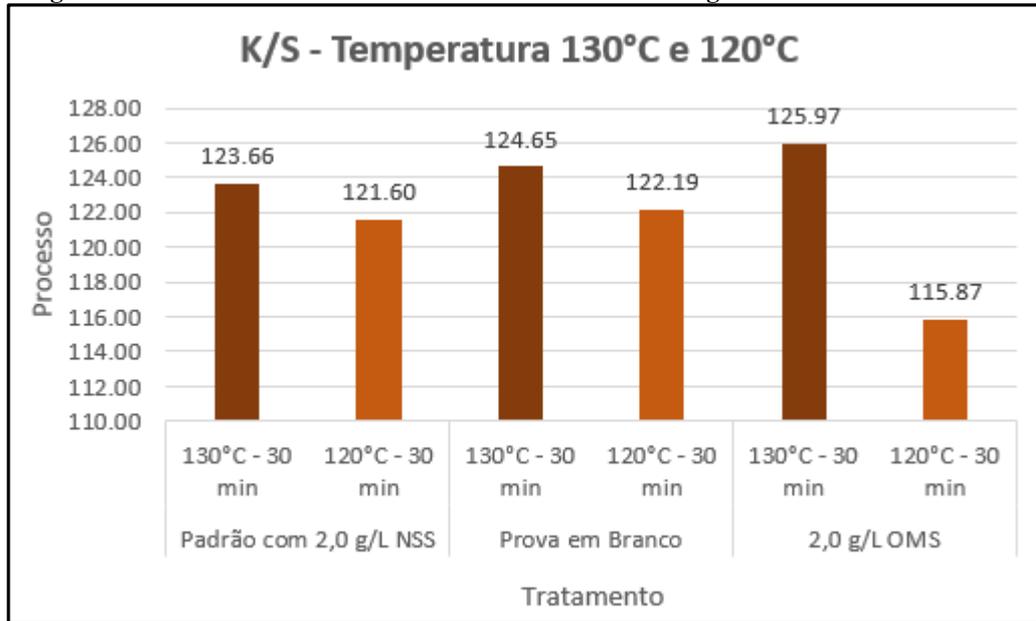
Os resultados obtidos de K/S e concentração de corante nas soluções residuais dos tingimentos a 120 °C – 30 min estão apresentados na Tabela 12, juntamente com os dados dos tingimentos a 130 °C – 30 min, para comparação.

Tabela 12 – Dados de K/S e concentração de corante nas soluções residuais – comparativo entre tingimentos 130 °C -30 min e 120 °C - 30 min.

Tratamentos	Processo	K/S	Desvio médio Padrão	g/L de Corante Residual	Desvio médio Padrão
Padrão com 2,0 g/L NSS	130°C - 30 min	123,66	0,48	0,41	0,01
	120°C - 30 min	121,60	0,59	0,45	0,01
Prova em Branco	130°C - 30 min	124,65	0,26	0,41	0,00
	120°C - 30 min	122,19	0,22	0,44	0,00
2,0 g/L OMS	130°C - 30 min	125,97	0,46	0,40	0,00
	120°C - 30 min	115,87	0,83	0,44	0,00

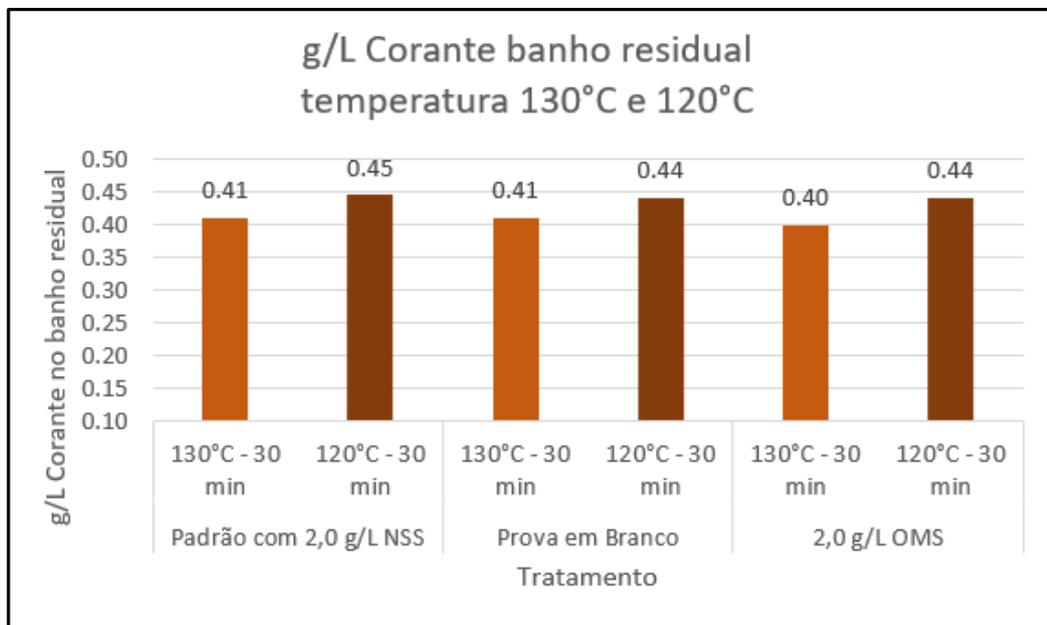
Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 39 – Gráfico com valores de K/S das amostras de tingimento a 130 °C e 120 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 40 – Gráfico da concentração de corante nas soluções residuais de tingimentos a 130 °C e 120 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Analisando os resultados é possível verificar que, com a diminuição de temperatura, existe uma perda de intensidade de cor, tanto no tratamento padrão com NSS, prova em branco,

como no tratamento com OMS. O que demonstra que existe uma perda de adsorção de corante com a diminuição da temperatura, o que é evidenciado através da concentração de corante na solução residual, onde na temperatura de 120°C ocorreu um aumento da concentração de corante na solução residual.

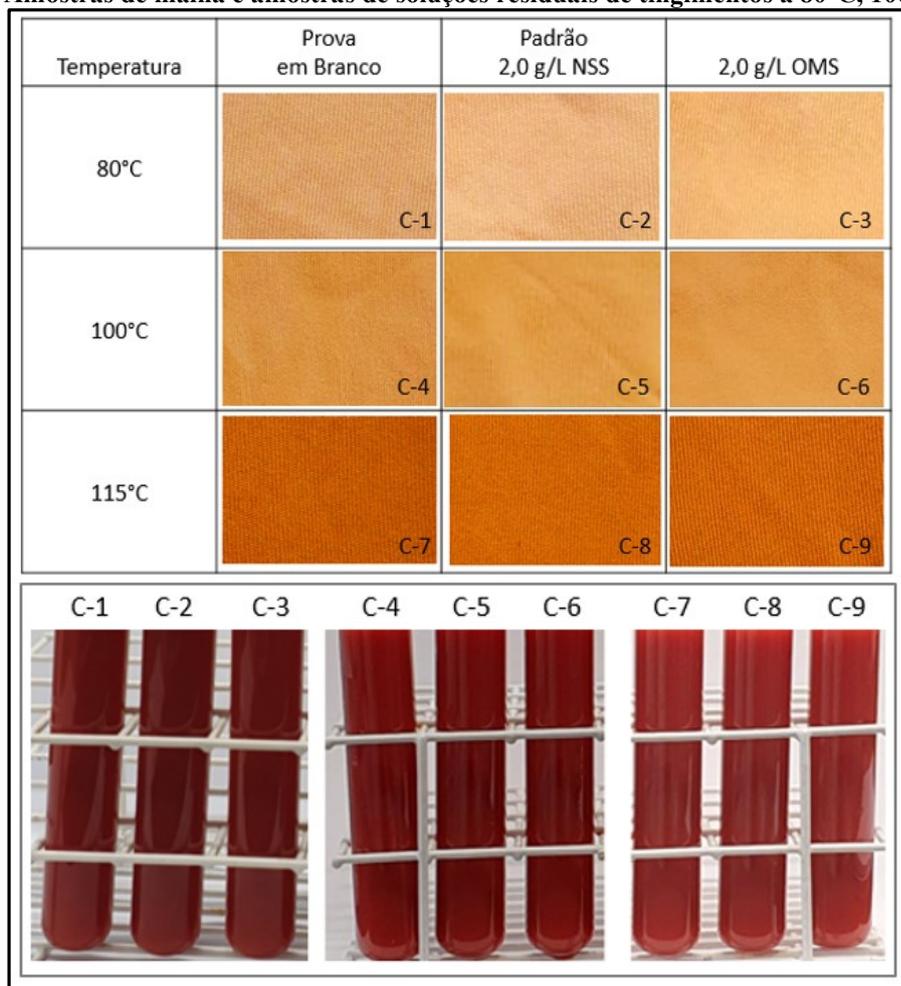
4.1.5 Tingimentos em temperatura de 80 °C, 100 °C e 115 °C

Foram realizados também tingimentos a 80 °C, 100 °C e 115 °C, com 1 % de corante disperso Orange 29, com padrão (2,0 g/L NSS), branco (sem dispersante) e 2,0 g/L de OMS. As medições de intensidade de cor K/S das amostras da malha de poliéster tingidas foram realizadas com a amostra dobrada ao meio, realizado leituras em quatro diferentes pontos da amostra, a partir das quais foi determinado um valor médio.

Após os tingimentos, também foram armazenadas amostras das soluções e realizadas as leituras de absorvância em comprimento de onda de $\lambda = 310$ nm. Com os valores de absorvância dessas soluções de tingimento, com o decréscimo do valor obtido das soluções somente com dispersantes, foi calculada a concentração residual real de corante em cada solução por meio da equação da reta para determinação da concentração de corantes.

Na Figura 41 é possível visualizar as amostras de malhas tingidas a 80 °C, 100 °C e 115 °C, bem como das soluções residuais dos tingimentos a 80 °C, 100 °C e 115 °C. Na Tabela 13 estão apresentados os dados de K/S e concentração do corante nas soluções residuais.

Figura 41 – Amostras de malha e amostras de soluções residuais de tingimentos a 80°C, 100 °C e 115 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Tabela 13 – Dados de K/S e concentração de corante nas soluções residuais de tingimento – comparativo entre tingimentos 130 °C-30min e 80 °C, 100 °C e 115 °C.

Processo	Tratamentos	K/S	Desvio médio Padrão	g/L de Corante Residual	Desvio médio Padrão
130°C - 30 min	Padrão	123,7	0,48	0,41	0,01
	Prova em Branco	124,6	0,26	0,41	0,00
	2 g/L OM	126,0	0,46	0,40	0,00
115°C	Padrão	67,7	0,10	0,71	0,01
	Prova em Branco	73,9	0,39	0,61	0,01
	2 g/L OM	71,7	0,48	0,64	0,01
100°C	Padrão	21,5	0,37	0,86	0,01
	Prova em Branco	28,3	0,63	0,76	0,01
	2 g/L OM	24,0	0,49	0,81	0,01
80°C	Padrão	15,1	0,47	0,91	0,01
	Prova em Branco	17,0	0,55	0,89	0,01
	2 g/L OM	13,0	0,36	0,92	0,01

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

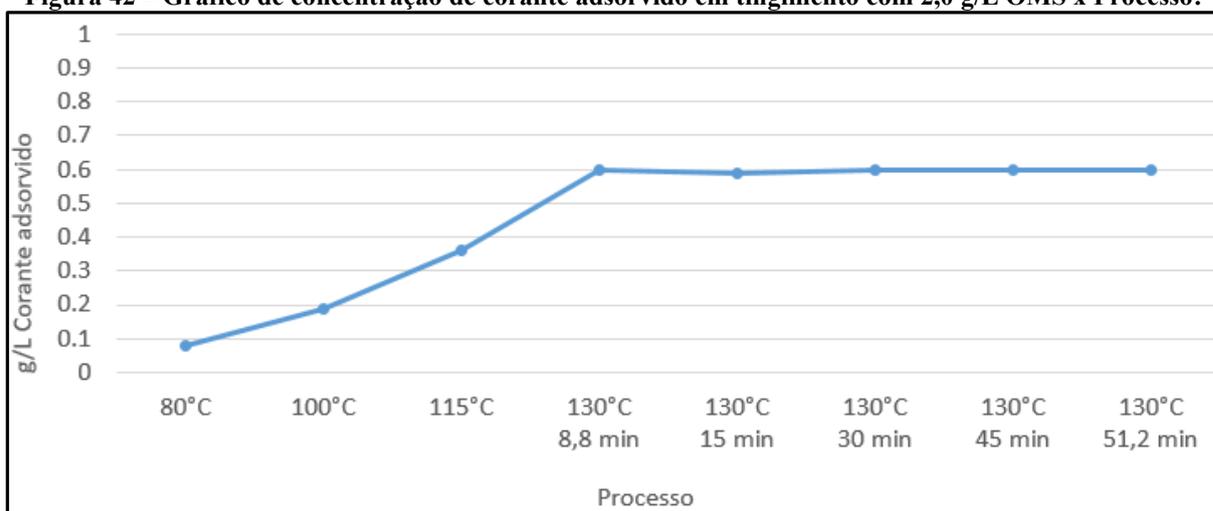
Com os dados de concentração de corante na solução após o processo de tingimento, foi possível calcular a quantidade de corante adsorvido. Com objetivo de melhor avaliação do processo com OMS, na Tabela 14 e Figura 42, estão apresentadas as quantidades de corante adsorvido, no tratamento com 2,0 g/L, com variação de temperatura e tempos de patamar a 130 °C. Os resultados de corante adsorvido foram calculados subtraindo a quantidade de corante residual, da quantidade de corante inicial presente na solução que era de 1,0 g/L (partindo de 1,0 % sobre peso de material, sendo relação de banho 1:10).

Tabela 14 – Concentração de corante adsorvido em tingimento com 2,0 g/L OMS x Processo.

Tratamento com 2,0 g/L OMS	
Processo	g/L de corante adsorvido
80°C	0,08
100°C	0,19
115°C	0,36
130°C - 8,8 min	0,60
130°C - 15 min	0,59
130°C - 30 min	0,60
130°C - 30 min	0,60
130°C - 30 min	0,60

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 42 – Gráfico de concentração de corante adsorvido em tingimento com 2,0 g/L OMS x Processo.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Conforme Assis e Munaro (2016) através de elevação da temperatura, é ultrapassado a temperatura de transição vítrea, onde o corante terá acesso as áreas amorfas da fibra,

decorrente do aumento da energia cinética e da solubilidade dos corantes, e a etapa termodinâmica é quando ocorre a fixação. Logo, na Figura 43 é possível verificar que o tingimento com OMS apresenta crescente adsorção do corante conforme aquecimento, que ocorreu até 130 °C, e posteriormente com o patamar a 130 °C, onde observa-se o equilíbrio do processo.

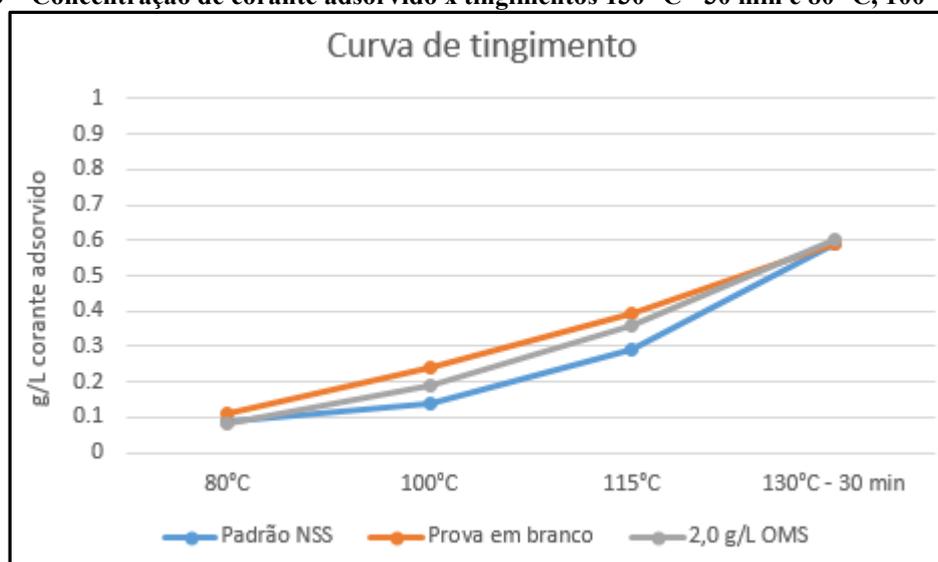
Também foi realizado a comparação do tratamento do padrão NSS, prova em branco e tratamento com 2,0 g/L OMS, conforme Tabela 15 e Figuras 43 e 44.

Tabela 15 – Concentração corante adsorvido – comparativo entre tingimentos 130 °C – 30 min e 80 °C, 100 °C e 115 °C.

Processo	g/L de Corante adsorvido		
	Padrão NSS	Prova em branco	2,0 g/L OMS
80°C	0,09	0,11	0,08
100°C	0,14	0,24	0,19
115°C	0,29	0,39	0,36
130°C - 30 min	0,59	0,59	0,60

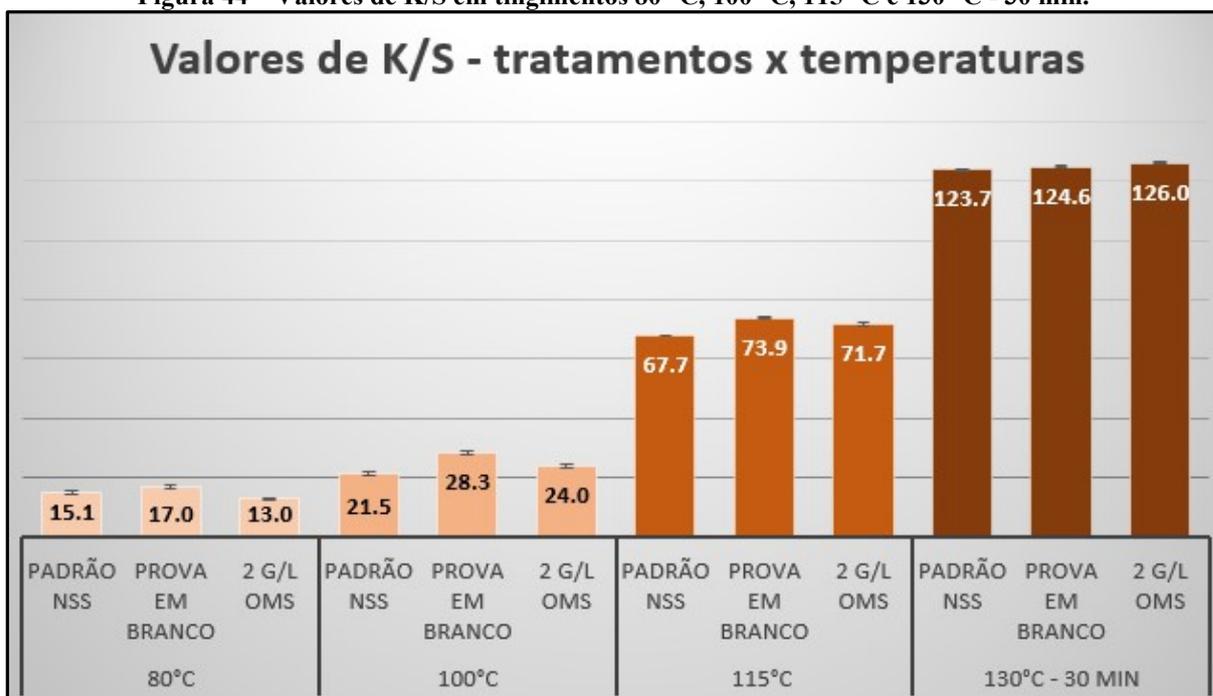
Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 43 – Concentração de corante adsorvido x tingimentos 130 °C - 30 min e 80 °C, 100 °C e 115 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 44 – Valores de K/S em tingimentos 80 °C, 100 °C, 115 °C e 130 °C - 30 min.



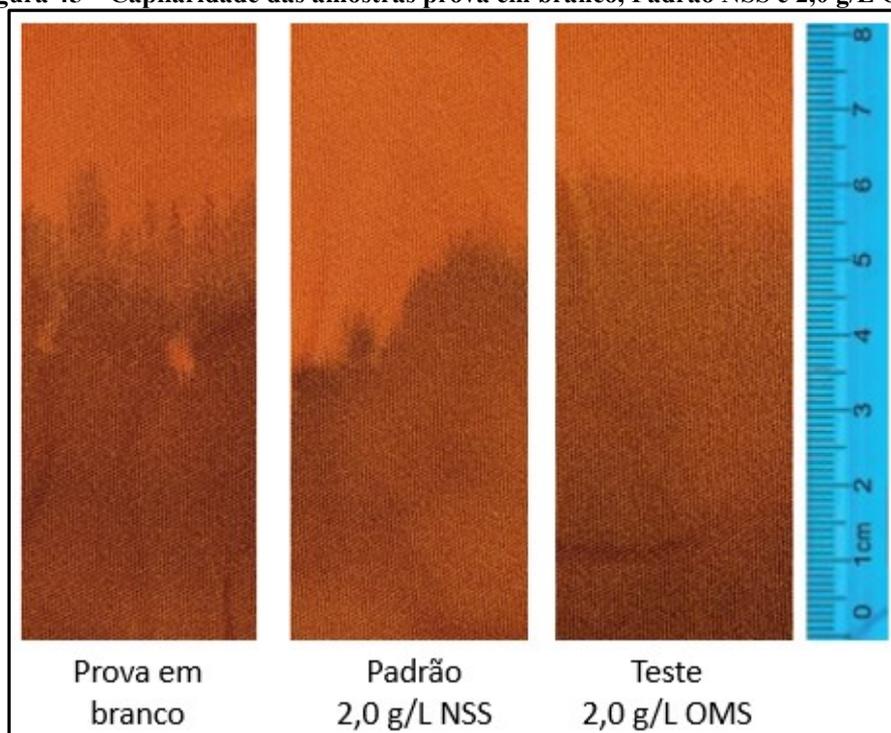
Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Foi verificado que com a elevação da temperatura, assim como ocorreu com o tratamento do OMS, existe o aumento de K/S e maior adsorção do corante, tanto para o padrão NSS como da prova em Branco. Porém, o que é evidenciado, é que no caso da prova em branco em menores temperaturas a adsorção do corante foi maior quando comparado ao Padrão NSS e tratamento com OMS, porém quando avaliado a temperatura de 130 °C, os valores de K/S e do tratamento com OMS é o maior. O que evidencia o comportamento do OMS como igualizante, pois conforme Alfieri (1991) os igualizantes que agem sobre os corantes limitam a disponibilidade do corante que se fixa sobre a fibra, resultando num retardamento dessa fixação. A associação corante-igualizante se estabelece através de um equilíbrio que se desfaz gradualmente. Isto acontece com a liberação de moléculas de corante à medida que estas, em estado livre na solução de tingimento, se fixam na fibra e desfazem o equilíbrio. O igualizante que tem afinidade com a fibra tem, em geral, molécula pequena, menor que a do corante, capaz de se difundir no interior da fibra mais facilmente. Neste caso, no processo de tingimento (antes do corante) o igualizante ocupa os pontos de acesso mais livres na fibra. A presença do igualizante é, normalmente, transitório e, quando o corante alcança posição, se desloca e se fixa pela maior afinidade que possui com a fibra. A fixação do corante é, conseqüentemente, retardada, promovendo-se um efeito migratório maior.

4.1.6 Hidrofilidade por capilaridade

Foram realizadas as análises de hidrofilidade por capilaridade das amostras padrão com 2,0 g/L de NSS, prova em branco e com tratamento com 2,0 g/L de OMS, onde comparativamente é possível visualizar, através da Figura 45, uma capilaridade maior e mais uniforme na amostra com OMS.

Figura 45 – Capilaridade das amostras prova em branco, Padrão NSS e 2,0 g/L OMS



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Tabela 16 – Resultados de capilaridade das amostras prova em branco, Padrão NSS e OMS.

Tratamento	Capilaridade
Prova em Branco	5,5 cm
Padrão com 2,0 g/L NSS	4,5 cm
Teste com 2,0 g/L OMS	6,0 cm

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Com os resultados apresentados na Tabela 16 é possível evidenciar a eficiência como tensoativo do OMS devido a uniformidade e a maior capilaridade obtida, evidenciando que o

tratamento com OMS removeu impurezas que existiam inicialmente no material, alteração a tensão superficial desse, permitindo assim maior acesso do líquido por capilaridade ao artigo.

4.1.7 Solidez à fricção a úmido

Foram realizadas as análises de solidez à fricção a úmido das amostras padrão NSS, prova em branco e com tratamento OMS, conforme apresentado na Figura 46, onde comparativamente, avaliando a Tabela 17, é evidenciado que o OMS não interfere negativamente na solidez a fricção a úmido, apresentando inclusive uma leve melhora no resultado de solidez, no tecido testemunha CO.

Tabela 17 - Notas de solidez a fricção a úmido utilizando escala de cinza.

Tratamento	Migração Testemunha CO	Migração Testemunha PES
Tingimento Prova em Branco somente na presença de corante	4	4/5
Tingimento com 2,0 g/L NSS	4	4/5
Tingimento com 2,0 g/L OMS	4/5	4/5

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 46 – Amostras testemunhas de algodão e poliéster após ensaio de solidez à fricção a úmido.

Tratamento	Migração Testemunha CO	Migração Testemunha PES
Tingimento Prova em Branco somente Corante		
Tingimento com 2,0 g/L NSS		
Tingimento com 2,0 g/L OMS		

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

4.1.8 Solidez à lavagem

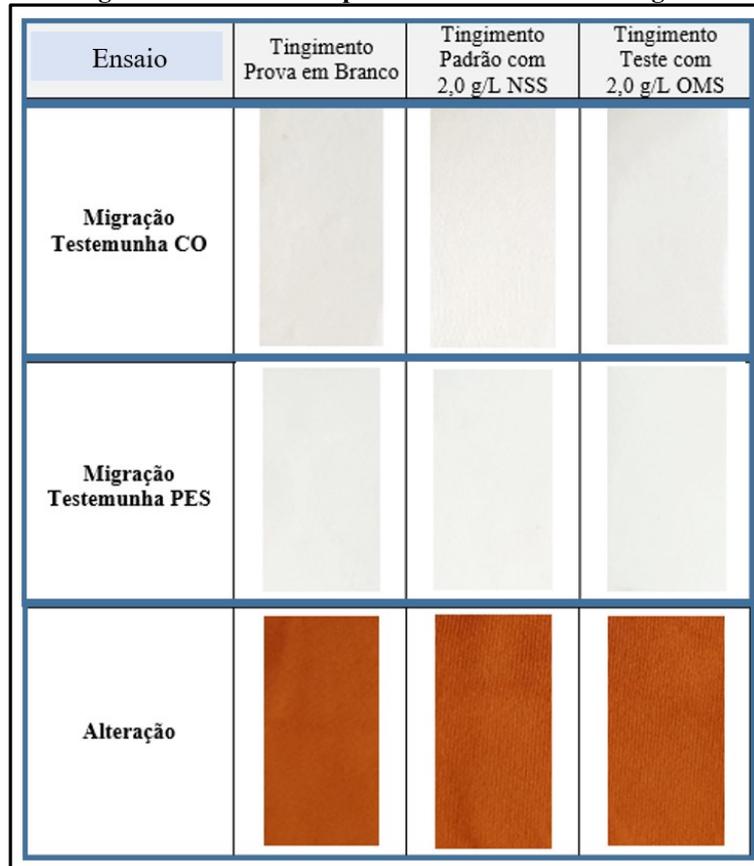
Foram realizadas as análises de solidez à lavagem a 40°C das amostras padrão NSS, prova em branco e com tratamento de 2,0 g/L OMS, conforme apresentado na Figura 47, onde comparativamente, avaliando a Tabela 18, é evidenciado que o OMS não interfere negativamente na solidez à lavagem, inclusive apresentando uma leve melhora na nota de solidez do tecido testemunha CO.

Tabela 18 – Notas atribuídas as amostras quanto a solidez a lavagem utilizando escala de cinza.

Tratamento	Tingimento Prova em Branco – somente na presença de corante	Tingimento Padrão com 2,0 g/L NSS	Tingimento Teste com 2,0 g/L OMS
Migração Testemunha CO	4	4	4/5
Migração Testemunha PES	5	5	5
Alteração	5	5	5

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 47 – Amostras após ensaio de solidez à lavagem.

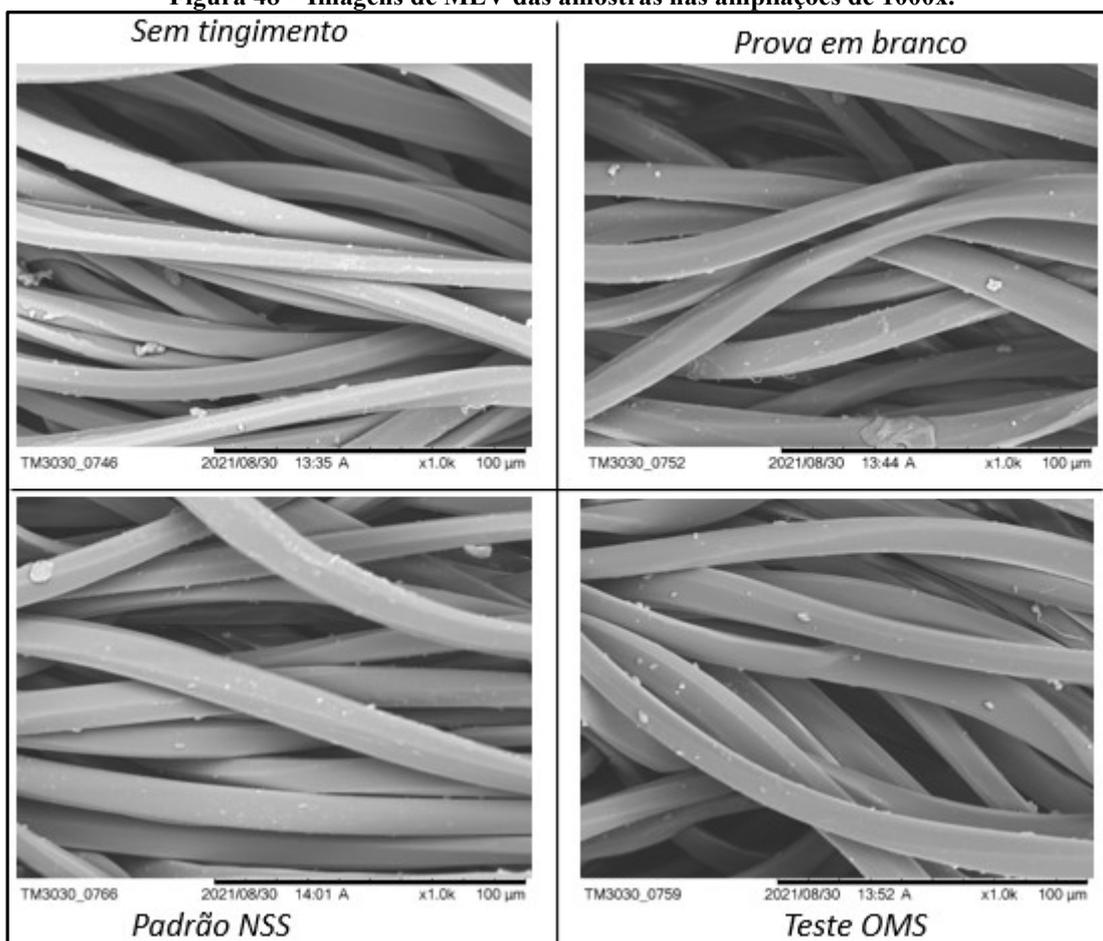


Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

4.1.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

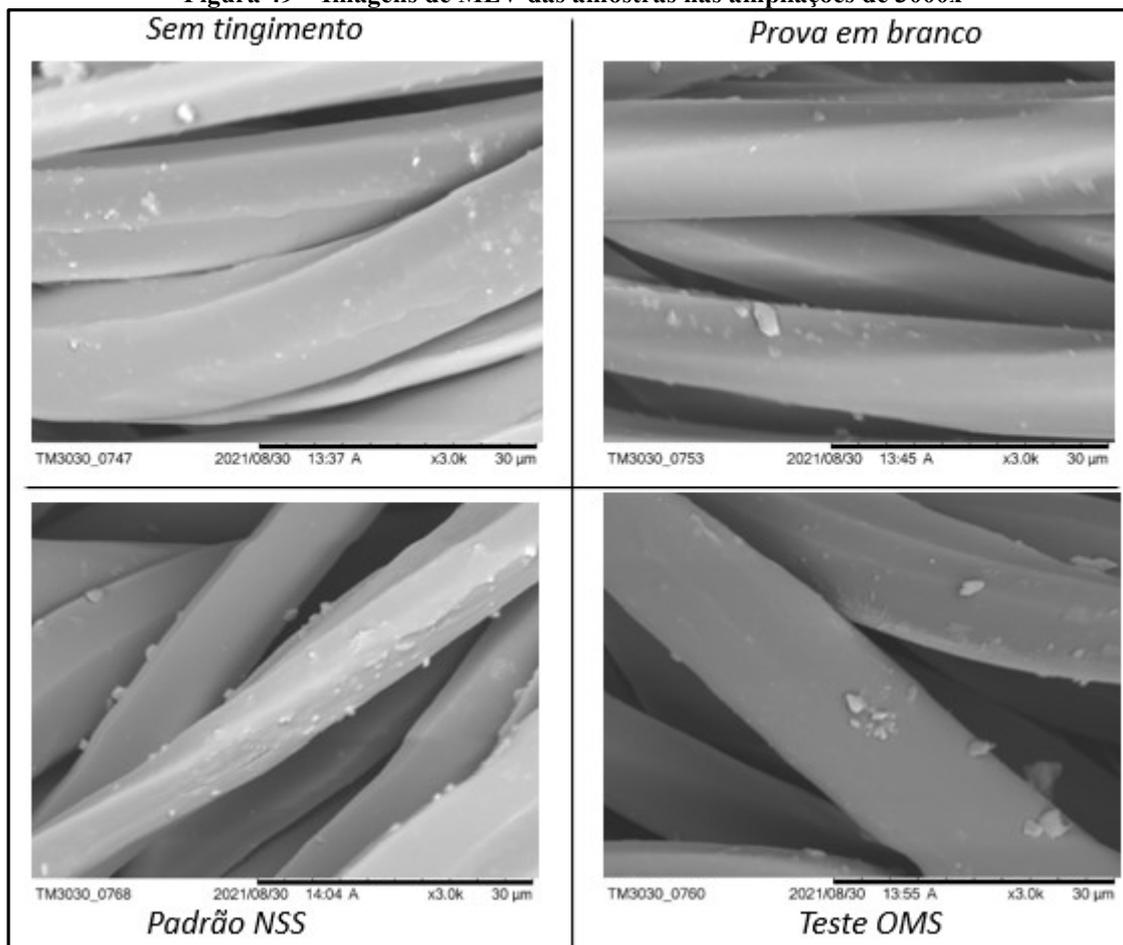
Por meio da técnica de MEV, foram analisadas quatro amostras, sendo elas: sem tingimento, prova em branco, padrão NSS (2,0 g/L NSS tingimento 130 °C - 30min) e teste OMS (2,0 g/L OMS tingimento 130 °C - 30min). Foram obtidas as imagens das Figuras 48 e 49, para as ampliações de 1000x e 3000x, onde é possível verificar que a morfologia das amostras é muito semelhante, e apresentam pequenas partículas depositadas sobre as fibras, sendo provável presença de oligômeros. Como estas partículas são evidenciadas tanto nas amostras sem tingimento e prova em branco, como nas amostras Padrão NSS e Teste OMS, fica evidenciado que tanto o NSS como o OMS não apresentaram eficiência para remoção de oligômeros.

Figura 48 – Imagens de MEV das amostras nas ampliações de 1000x.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 49 – Imagens de MEV das amostras nas ampliações de 3000x



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

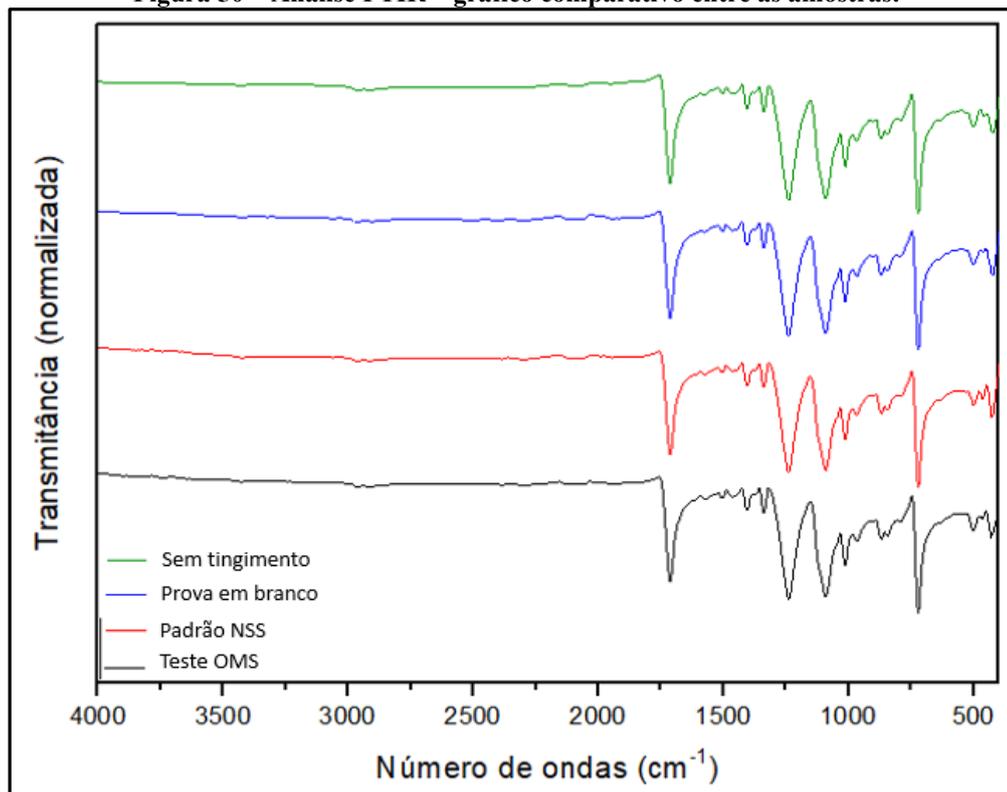
4.1.10 FTIR

Foram realizados os ensaios de FTIR (Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier), que possibilitaram a identificação de características estruturais, principalmente no que se refere a grupos funcionais e de ligações presentes nas amostras. As amostras testadas foram quatro, sendo elas: sem tingimento, prova em branco (tingimento sem dispersante), padrão NSS (tingimento com 2,0 g/L NSS) e teste OMS (tingimento com 2,0 g/L OMS), com tingimentos realizados a 130 °C por 30 min.

Na Figura 50, avaliando os espectros apresentados tem-se os picos característicos associados à fibra de poliéster, quando comparados as avaliações já apresentadas na literatura conforme Instituto de Química da Universidade de Tartu, Estônia (2021) e Assis (2012), que são apresentados na Tabela 19 onde estão referenciadas algumas das absorções na região do

infravermelho mais comumente identificadas para o poliéster. Não é observado, através da análise de FTIR nenhuma alteração estrutural significativa nas amostras tratadas quando comparadas com a amostra sem tingimento. O que demonstra que o óleo de mamona sulfonado não alterou as características estruturais do Poliéster.

Figura 50 – Análise FTIR – gráfico comparativo entre as amostras.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Tabela 19 – Algumas das atribuições de bandas de absorção no infravermelho para o PES

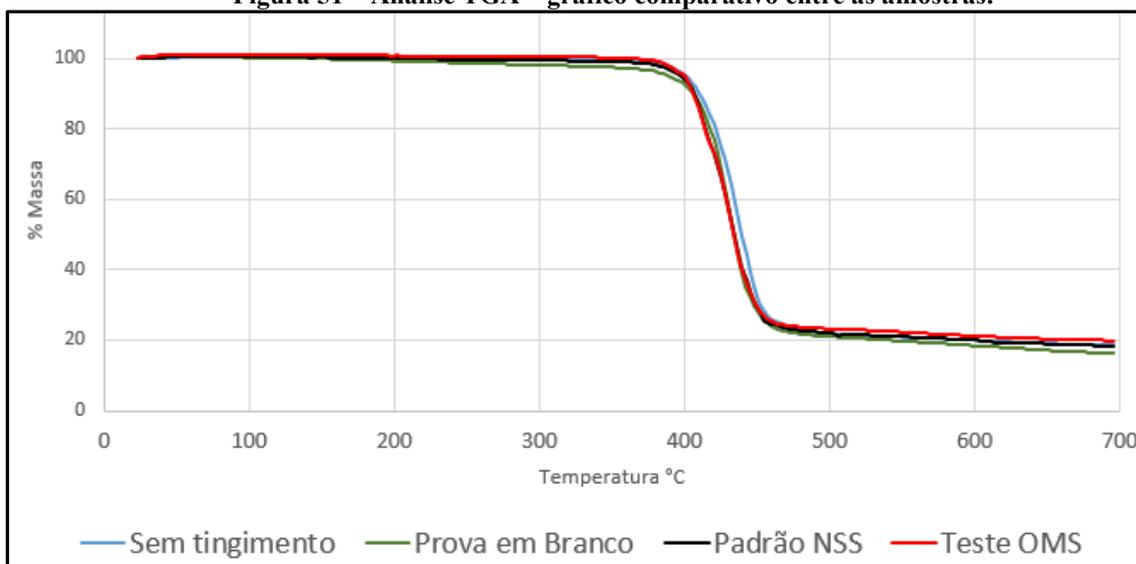
Atribuição	Sinal (cm ⁻¹)
Estiramento C=O (carbonila) de grupo éster	1730
Estiramento C=O(carbonila) de grupos ácidos carboxílicos	1728-1712
Conjugados arila-carbonila	1680-1700
Benzofenonas ou quinonas	1600-1690
Vibrações interplanares do anel aromático	1600
Vibração esqueleto aromático com estiramento C=C	1580-1504/1410-10
Estiramento do grupo C-O deformação do grupo O-H	1453-1386,1320-1211 e 950-900
Vibrações de dois hidrogênios aromáticos adjacentes em compostos p-substituídos	795-845
Anéis aromáticos 1,2,4,5:Tetra substituídos	860-900

Fonte: Adaptado de Assis (2012).

4.1.11 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é amplamente utilizada para investigar a temperatura de decomposição de polímeros, como o poliéster, e para determinar os parâmetros cinéticos de decomposição térmica (ZOHDY, 2004), ou seja, é utilizado para ter uma melhor compreensão da estabilidade térmica de polímeros. Na Figura 51 são apresentados os gráficos com os resultados obtidos na análise de TGA das amostras, sem tingimento, prova em branco, padrão NSS e teste OMS (amostra tratada com 2,0 g/L de OMS a 130 °C por 30 minutos), e os resultados finais de perda de massa, como os valores de *onset* (início extrapolado do evento térmico) e *endset* (final extrapolado do evento térmico) para essas amostras estão resumidos na Tabela 20.

Figura 51 – Análise TGA – gráfico comparativo entre as amostras.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

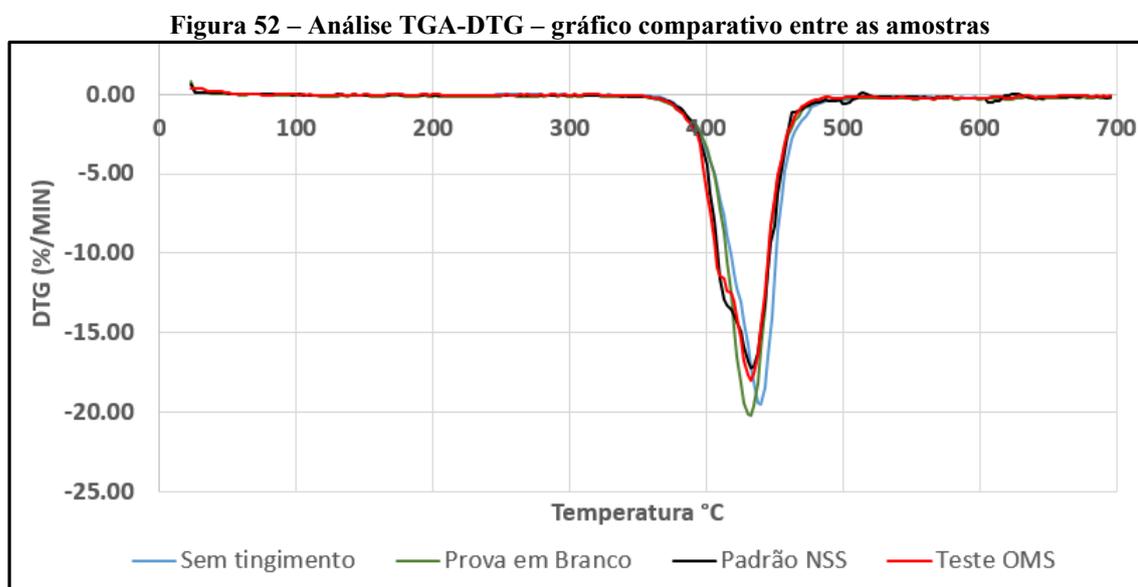
Tabela 20 – Resultados de Análise TGA - *Onset*, *endset* e perda de massa (%).

Análise/Amostras	Sem tingimento	Prova em branco	Padrão NSS	Teste OMS
Temperatura <i>Onset</i>	413,8 °C	410,4 °C	433,9 °C	404,3 °C
Temperatura <i>Endset</i>	452,9 °C	447,7 °C	449,6 °C	449,5 °C
% Perda Massa (695 °C)	81,54 %	83,94 %	81,75 %	80,15 %
% Residual de Massa (695 °C)	18,53 %	16,13 %	18,22 %	19,85 %

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Pode-se observar a estabilidade térmica das amostras muito semelhantes entre si quando se observa que a maior proporção de perda de massa ocorre para todas as amostras a partir de 400°C. Sendo a amostra teste OMS a que apresentou temperatura menor de *onset*, porém foi a que apresentou menor % de perda de massa total final.

Além da relação direta TG (% perda de massa x temperatura), também é utilizado o DTG, que é uma técnica que fornece a primeira derivada da curva do TG, em função do tempo ou da temperatura. Contudo a curva DTG não contém mais informação que a curva do TG, apenas apresenta os dados de forma visualmente mais acessível (ALMEIDA, 2021). Na Figura 52 estão apresentadas as curvas DTG (%/min) das amostras.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

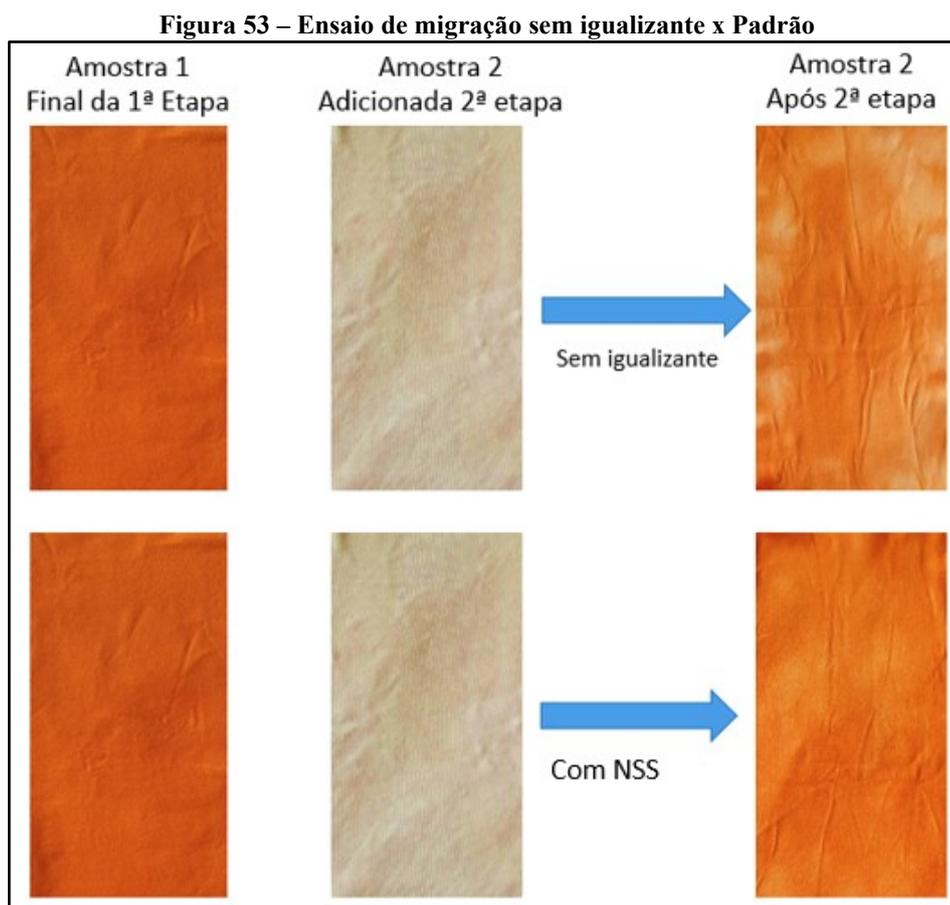
Com a análise dos dados de TG/DTG é possível verificar e concluir que o tratamento com OMS (amostra teste OMS), não interferiu negativamente na estabilidade térmica da malha de poliéster, apresentando menor percentual de perda de massa quando comparada a outras amostras.

4.2 MIGRAÇÃO E IGUALIZAÇÃO

Diante do tingimento em situações ideais em laboratório, com resultados de igualização ótimos, como os apresentados nos testes anteriores, o teste de migração vem com o objetivo de verificar o real potencial de um igualizante em uma situação de pouca igualização,

como os casos de reprocesso, onde foi avaliado o OMS em diversas concentrações, comparativamente ao padrão NSS.

Conforme demonstrado na Figura 53 é possível verificar a diferença visual entre o teste sem igualizante e o teste com o padrão NSS.

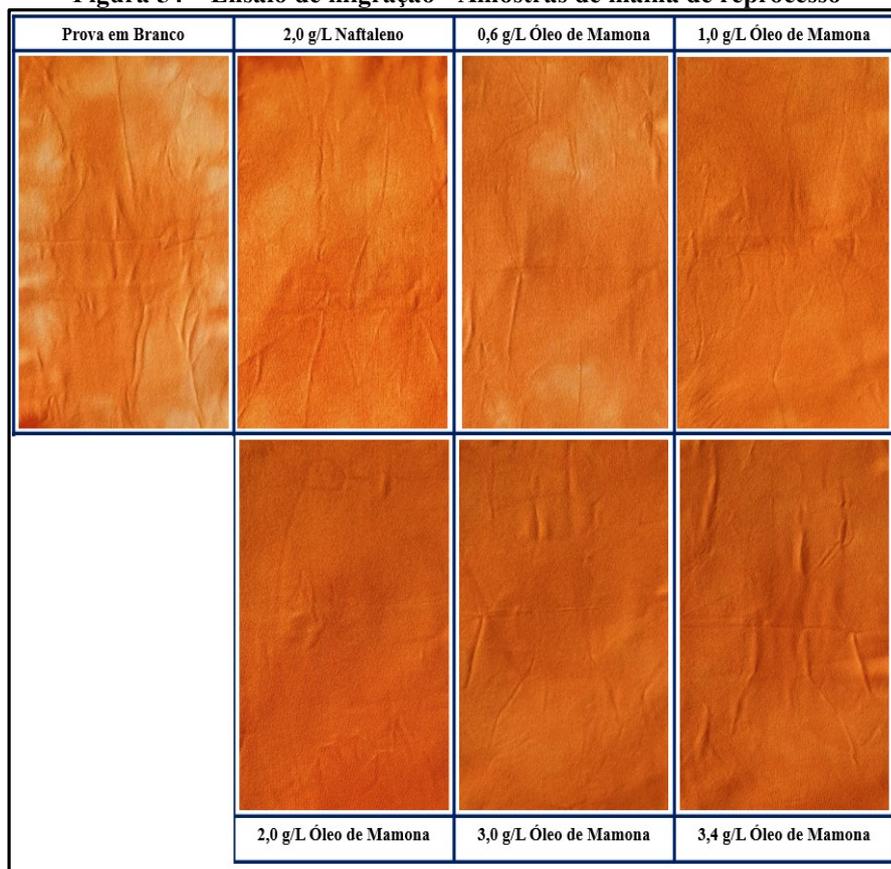


Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Foram realizados os ensaios com 2,0 g/L de naftaleno sulfonato de sódio e diversas concentrações de OMS (0,6 g/L, 1,0 g/L, 2,0 g/L, 3,0 g/L e 3,4 g/L) e também uma prova em branco (2ª etapa sem adição de igualizante).

Na Figura 54 é possível visualizar as fotos das amostras de malha de reprocesso, da prova em branco, com aspecto desuniforme, com o padrão (NSS) com aspecto já mais igualizado e das amostras com OMS, onde observa-se uma melhora significativa de igualização nas amostras com 2,0 g/L, 3,0 e 3,4 g/L.

Figura 54 – Ensaio de migração - Amostras de malha de reprocesso



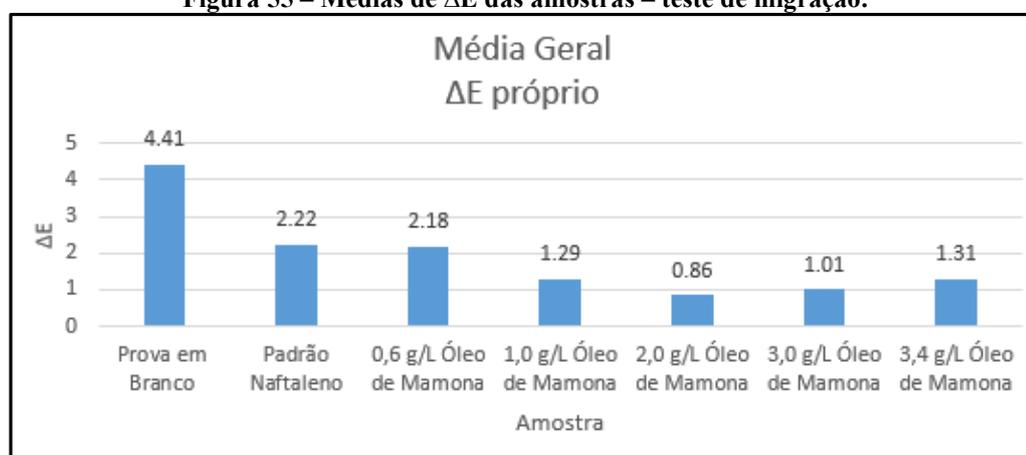
Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Assim como realizado no tingimento com processo convencional padrão, para mensurar a uniformidade da cor, avaliando a igualização do tingimento, que indica a eficiência da absorção igualizada do corante no processo e evita a presença de manchas indesejáveis, foram realizadas as medições de cor das amostras da malha de poliéster tingidas em quatro áreas diferentes das amostras (ou seja, quatro quadrantes, frente parte superior, frente parte inferior, verso parte superior, verso parte inferior). Foram realizadas leituras em quatro diferentes pontos de cada área, a partir das quais foi determinado um valor médio. Também foram realizadas as leituras quanto a intensidade de cor K/S. As leituras, bem como os cálculos de ΔE e valores de desvio médio padrão estão apresentados no Anexo I. Os dados obtidos foram organizados e sintetizados na Tabela 21 e Figuras 55 e 56, e é possível constatar que o OMS na mesma concentração que o NSS, apresenta um desempenho melhor que o igualizante padrão NSS, sendo a média de ΔE próprio do padrão NSS igual a 2,22, enquanto o teste com 2,0 g/L de OMS apresentou média de ΔE próprio de 0,86.

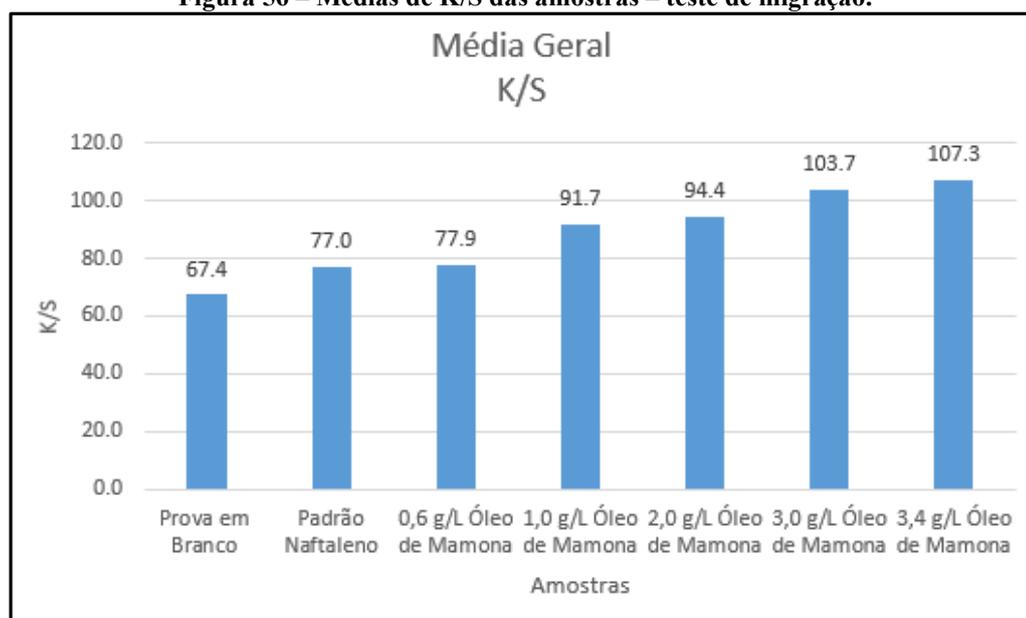
Tabela 21 – Médias de ΔE e K/S das amostras – teste de migração.

Amostra	Média Geral ΔE próprio	Média Geral K/S
Prova em Branco	4,41	67,4
Padrão Naftaleno	2,22	77,0
0,6 g/L OMS	2,18	77,9
1,0 g/L OMS	1,29	91,7
2,0 g/L OMS	0,86	94,4
3,0 g/L OMS	1,01	103,7
3,4 g/L OMS	1,31	107,3

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 55 – Médias de ΔE das amostras – teste de migração.

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

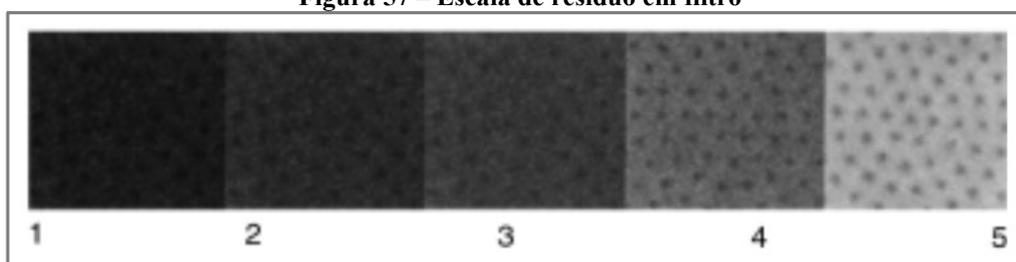
Figura 56 – Médias de K/S das amostras – teste de migração.

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

4.3 ENSAIOS DE DISPERSÃO

Para avaliar a eficiência como dispersante, foram realizados testes de dispersabilidade por meio do tempo de filtração de soluções de corante, com e sem dispersante, sob condição padrão de filtro e filtração, e avaliados os resíduos presentes nos filtros através da escala de resíduos (Figura 57), teste baseado no Método de Teste AATCC - 146-2001 (Dispersibilidade de Corantes Dispersos: Teste de Filtro).

Figura 57 – Escala de resíduo em filtro



Fonte: AATCC RA87 (2019).

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 22 e na Figura 58.

Tabela 22 – Tempo de filtração

TESTE	Tempo segundos
Somente Corante	152 ± 20
Padrão – 10 g/LNSS	107 ± 13
10 g/L OMS	88 ± 10

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Figura 58 – Filtros com resíduos das filtrações

	Somente corante	Padrão Naftaleno	Óleo de Mamona
Filtro Superior			
Filtro Inferior			
	Nota: 1	Nota: 4	Nota: 5

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Conforme escala, a prova em branco apresentou nota 1, onde é verificado grande presença de partículas de corante sobre o filtro. Já o filtro com NSS apresentou nota 4, e o filtro com OMS apresentou nota 5, que na escala apresenta menor presença de partículas de corante sobre o filtro.

Com os resultados obtidos é possível afirmar que o OMS possui um poder dispersante muito satisfatório, apresentando melhores resultados superiores ao padrão NSS.

4.4 ENSAIOS DE DEMANDA IÔNICA

Os resultados obtidos nos ensaios de demanda iônica realizados no equipamento Mutek, estão na Tabela 23. Onde é observado que tanto o NSS como o OMS apresentam-se como produtos fortemente aniônicos, onde o padrão NSS apresenta um valor de demanda iônica superior ao OMS, contudo o OMS apresenta um valor de demanda iônica também significativo, confirmando assim ser um dispersante aniônico, o que vem a confirmar a teoria de que os tensoativos aniônicos possuem poder de dispersão de corantes.

Tabela 23 – Demanda iônica.

TESTE	Densidade de carga (eq/g)
Padrão NSS	- 2465 ± 24
Teste OMS	- 1206 ± 21

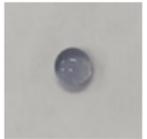
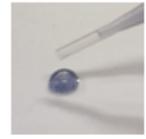
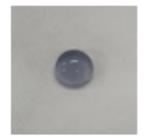
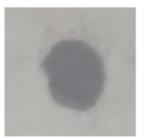
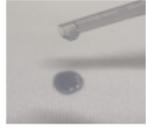
Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

4.5 ENSAIOS DE UMECTAÇÃO

Foram realizados os ensaios de umectação das amostras padrão NSS, prova em branco e com tratamento de 2,0 g/L OMS.

Em um dos ensaios realizados, foi verificado quanto tempo é necessário para que uma gota da solução colocada sobre o material têxtil demora para ser absorvida. Conforme demonstrado na Figura 59 e Tabela 24, o OMS foi o que apresentou o melhor resultado.

Figura 59 – Poder de umectação: teste da gota.

Solução	Tempo de Contato 1 segundo	Tempo de Contato 5 segundos	Tempo de Contato 10 segundos	Tempo de Contato 15 segundos
Prova em Branco somente Corante				
Padrão Corante com 2,0 g/L NSS				
Teste Corante com 2,0 g/L OMS				

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Tabela 24 – Poder de umectação – teste da gota.

Solução	Tempo para absorção da gota
Prova em Branco Somente corante	15 segundos
Padrão Corante com 2,0 g/L NSS	15 segundos
Teste Corante com 2,0 g/L OMS	1 segundo

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Outro ensaio foi a umectação por submersão, onde, de acordo com a Tabela 25, o OMS também apresentou o melhor resultado.

Tabela 25 – Poder de umectação – teste de submersão

Solução	Tempo
Prova em Branco Somente água	10 segundos
Padrão com 2,0 g/L NSS	10 segundos
Teste com 2,0 g/L OMS	2 segundos

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Com os resultados apresentados nas tabelas 24 e 25 é possível evidenciar e confirmar a eficiência do OMS como tensoativo com poder umectante para fibra de poliéster.

5 CONCLUSÕES

Com as análises realizadas foi possível evidenciar a possibilidade de substituição de um produto dispersante a base de petróleo (naftaleno sulfonado de sódio) por uma alternativa renovável (óleo de mamona sulfonado) em processos de tingimento fibras de poliéster com corantes dispersos.

Nos tingimentos a 130°C, todas as leituras realizadas das amostras tingidas apresentaram ΔE abaixo de 1, em relação à média da própria amostra, ou seja, as amostras após tingimento apresentam uniformidade. Um ponto importante observado é que as amostras tratadas com 2,0 g/L óleo de mamona sulfonado no tempo de 15 minutos apresentaram valores de K/S levemente superior ao padrão tratado com 30 min. Em análise estatística da função da concentração de óleo de mamona sulfonado e tempo de tratamento, verifica-se que existem pontos centrais com desempenho satisfatório de K/S do que as condições as quais foram utilizadas, por exemplo, maior concentração de óleo de mamona sulfonado. Identificou-se também no processo de tingimento um ponto positivo para o óleo de mamona sulfonado em relação ao naftaleno sulfonado de sódio quanto a coloração residual da solução de tingimento, pois observa-se que ao ser adicionado o NSS existe uma elevação significativa no resíduo de cor do efluente, enquanto que com a adição do óleo de mamona sulfonado está elevação é extremante baixa.

Com os resultados obtidos nos ensaios de filtração é possível afirmar que o óleo de mamona sulfonado possui um poder dispersante satisfatório, apresentando inclusive melhores resultados que o padrão naftaleno sulfonado de sódio.

Os resultados de tingimento, diferentes temperaturas de tingimento, igualização e ensaio de dispersão mostram que o óleo de mamona sulfonado, apresenta eficiente poder dispersante quanto igualizante, quando comparado ao padrão naftaleno sulfonato de sódio, indicando potencial para utilização de menor quantidade de produto, ou diminuição no tempo de processo. Na avaliação das soluções residuais do tingimento os resultados demonstraram que as soluções com óleo de mamona sulfonado apresentam menor resíduo de cor ao efluente do que as soluções com naftaleno sulfonado de sódio.

Porém, com a diminuição de temperatura, existe uma perda de intensidade de cor, tanto no tratamento padrão com naftaleno sulfonado de sódio, prova em branco, como no tratamento com óleo de mamona sulfonado. O que demonstra que existe uma perda de adsorção de corante

com a diminuição da temperatura. Tal fato é evidenciado através da concentração de corante na solução residual, onde na temperatura de 120 °C ocorreu um aumento da concentração de corante na solução residual.

Contudo ao avaliar os tingimentos com elevação gradativa da temperatura, existe o aumento de K/S e maior adsorção do corante. Onde comportamento do óleo de mamona sulfonado apresentou-se característico de um igualizante, limitando a disponibilidade do corante que se fixa sobre a fibra, resultando num retardamento dessa fixação.

No ensaio de migração, onde foi avaliado o desempenho em situações de reprocessos, é possível constatar que o óleo de mamona sulfonado apresenta uma melhora significativa de igualização nas amostras tratadas com este, inclusive com desempenho igualizante melhor que o padrão naftaleno sulfonado de sódio.

Quanto a demanda iônica o óleo de mamona sulfonado apresentou um valor significativo, confirmando assim ser um dispersante aniônico. O que vem a confirmar a teoria de que os tensoativos aniônicos possuem poder de dispersão de corantes.

De acordo com as análises de solidez a lavagem a 40°C e solidez a fricção a úmido, amostras tingidas com o óleo de mamona sulfonado apresentaram melhor resultados quando comparados ao padrão ou a prova em branco. Com a técnica de TGA foi verificado que o tratamento com óleo de mamona sulfonado apresentou menor percentual de perda de massa, quando comparada a outras amostras. Diante das análises de hidrofiliidade por capilaridade e umectação ficou evidenciado o poder tensoativo do óleo de mamona sulfonado, observado tanto um aumento no poder de hidrofiliidade no material após o tingimento, como o poder de umectação em solução, o que não foi evidenciado no naftaleno sulfonato de sódio. Nas análises de MEV e FTIR não foram evidenciadas diferenças significativas entre as amostras tratadas com óleo de mamona sulfonado quando comparado ao naftaleno sulfonado de sódio.

Logo, é concluído que o óleo de mamona sulfonado apresenta resultados adequados para aplicação como dispersante e igualizante de tingimento de poliéster, além de contribuir com a melhoria de propriedades como hidrofiliidade, umectação e solidez, e também apresentar possibilidade de diminuição de tempo de processo, com conseqüente menor consumo de energia, sendo assim uma opção renovável e sustentável aos produtos utilizados a base de petróleo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante das análises e resultados obtidos com OMS, algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

- Estudos mais aprofundados quanto ao poder dispersante do OMS, por meio da análise do tamanho de partículas e turbidez, onde é possível verificar a eficiência de um dispersante em uma solução com corante disperso, pois tanto o tamanho da partícula do corante, como a turbidez são parâmetros importante na estabilidade de uma dispersão;
- Avaliar de forma aprofundada o mecanismo de tingimento por meio de cinética e isotermas, os tingimentos com OMS e com o emprego de mais opções de corantes dispersos;
- Realizar estudo de ganhos energéticos, com cálculos de transferência de calor, para situações que possibilitam a diminuição do tempo de processo de tingimento a 130 °C por 30 minutos para 130 °C por 15 minutos;
- Estudo da toxicidade e biodegradabilidade do OMS em efluentes, comparativamente ao NSS e outros tensoativos usuais na indústria têxtil;
- Diante da eficiência como dispersante, igualizante e tensoativo do OMS sugere-se também um estudo para sua aplicação em tintas inkjet utilizadas na impressão digital têxtil com corantes dispersos em poliéster.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Perfil do setor**. 2020. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 19 fev. 2021.
- ABREU, C. S. A.; SILVA, J. C. L.; OLIVEIRA B. C.; HOLANDA, F. L. **Perfis estratégicos de conduta social e ambiental**: estudos na indústria têxtil nordestina. *Gestão e Produção*, v. 15, n. 1, p. 159-172, 2008.
- ADANUR, S. **Handbook of weaving**. Boca Raton, EUA: Press Taylor & Francis Group, 2001, 427 p.
- ALFIERI, P. **Acabamento, tingimento, estamparia e lavanderias**. 1991. Disponível em: <http://www.textilia.net/materias/ler/textil/processo-e-tecnologia--acabamento-tingimento-estamparia-lavanderia/tingimento_como_atuam_os_agentes_igualizantes>. Acesso em: 19 fev. 2021.
- ALMEIDA, P. **Termogravimetria derivada (DTG)**. 2011. Disponível em: <<http://orientacaoonlinep.blogspot.com/2011/11/termogravimetria-derivada-dtg.html>>. Acesso em: 02 set. 2021.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. **Advanced oxidation of acid and reactive dyes**: effect of fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, v. 78, n. 2, p. 117-130, 2008.
- ASSIS, A. H. C. **Avaliação das mudanças ocorridas em fibras de poliéster submetidas a tratamento alcalino e enzimático**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2012, 116p.
- ASSIS, A. H. C., & MUNARO, M. **Melhoria no processo de tingimento de fibras de poliéster após hidrólise por enzima lipase**. *Revista Evidência*, v. 15 n. 2, p. 113-128, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 105-A03:1993**: escala cinza para avaliação da transferência da cor. Rio de Janeiro. 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 105-C06:2010**: solidez da cor à lavagem doméstica e comercial. Rio de Janeiro. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 105-X12:2019**: solidez da cor à fricção. Rio de Janeiro, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16787**: Materiais têxteis – segurança química em têxteis: requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2019.
- AATCC RA87. **Dispersibilidade de corantes dispersos**: teste de filtro. 2019. Disponível em: <<https://members.aatcc.org/store/tm146/553/>>. Acesso em: 31 mar. 2021.

BARBOSA, M. C.; ROSA, S. E. S.; CORREA, A. R.; DVORSAK, P.; GOMES, G. L. **Setor de fibras sintéticas e suprimento de intermediários petroquímicos**: Complexo têxtil, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 20, p. 77-126, set. 2004.

BHARDWAJ, N. K.; DUONG, T. D.; NGUYEN, K. L. **Pulp charge determination by different methods**: effect of beating/refining. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 236, n. 1-3, p. 39-44, 2004.

BURKINSHAW, S.; SALIHU, G. **The wash-off of dyeing using interstitial water part 4**: disperse and reactive dye on polyester/cotton fabric. *Dyes and Pigments*, v. 99, p. 548-560, 2013.

BUTSTRAEN, C.; SALAÛN, F. DEVAUX, E. **Sol-gel microencapsulation of oil phase with pickering and nonionic surfactant based emulsions**. *Powder Technology*, v. 284, p. 237-244, 2015.

CHAKRABORTY J. N. **Fundamentals and practices in colouration of textiles**. 2 ed. New Delhi: Woodhead Publishing India, 2014.

CHRISTIE, R. M. **Functional or 'high technology' dyes and pigments**. *Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2015.

CONMETRO. Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Portaria n.º 296 de 12 de junho de 2019, que dispõe sobre a aprovação do regulamento Técnico Mercosul Etiquetagem de Produtos Têxteis**. Brasília, 12 jun. 2019.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. **Resíduos sólidos de curtumes como absorventes para remoção de corantes em meio aquoso**. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DALTIN, D. **Tensoativos**: química, propriedades e aplicações. São Paulo: Edgard Blücher, 2011, 2328 p.

DEHANKAR, P. B.; BHOSALE, V. A.; PATIL, S. U.; DEHANKAR, S. P.; DESHPANDE, D. P. **Turkey red oil from castor oil using sulphonation process**. *International Journal of Engineering Research and Technology*, v. 10, n. 1, p. 293-296, 2017.

DILARRI, G.; DE ALMEIDA, É. J. R.; PECORA, H. B.; CORSO, C. R. **Removal of dye toxicity from an aqueous solution using an industrial strain of *saccharomyces cerevisiae* (Meyen)**. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 227, n. 8, p. 1-11, 2016.

DONG, X.; ZHENG, Z.; HE, J. **pH-sensitive dye-polyether derivatives as dispersants for its parent dye**. Part 2: dispersion stability and dyeing performance. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 31, n. 9, p. 1188-1194, 2010.

ECHA. **European chemicals agency**. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/>>. Acesso em: 20 fev. 2021.

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Castor Oil**. 2020. Disponível em: <<https://www.britannica.com/topic/castor-oil#ref219721>>. Acesso em: 9 fev. 2021.

FERREIRA, B. T. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; SANTOS, W. L. F.; BEZERRA, F. M. **Use of the β -cyclodextrin additive as a good alternative for the substitution of environmentally harmful additives in industrial dyeing processes**. *Fibers and Polymers*, n. 21, p. 1266-1274, 2020.

FERRERO, F.; PERIOLATTO, M.; ROVERO, G.; GIANSETT, M. **Processos de tingimento com álcool: um estudo de substituição química**. *Journal of Cleaner Production*, v. 19, p. 1377-1384, 2011.

GEORGIADOU, K. L.; TSATSARONI, E. G.; ELEFThERIADIS, I. C.; KOEHAYOGLOU, A. H. **Disperse dyeing of polyester fibers: Kinetic and equilibrium study**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, n. 13, p. 2785–2790, 2002.

GHARANJIG, K.; SADR DADRAS, F.; SADEGHI-KIAKHANI, M.; TAFAGHODI, S. **Stability of dye dispersions in the presence of various surface active agents and additives**. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 34, n. 3, p. 381-388, 2013.

GHARANJIG, K.; SADEGHI-KIAKHANI, M.; BAGHA, A. T.; KHOSRAVI, A. **Solubility of two disperse dyes derived from n-alkyl and n-carboxylic acid naphthalimides in the presence of gemini cationic surfactants**. *Termofisher Scientific*, v. 14, n. 3, p. 381-389, 2011.

GHARANJIG, H.; GHARANJIG, K.; KHOSRAVI, A. **Effects of the side chain density of polycarboxylate dispersants on dye dispersion properties**. *Coloration Technology*, v. 135, p. 160-168, 2019.

GHARANJIG, H.; GHARANJIG, K.; TAFAGHODI, S. **Stability of dye dispersions in the presence of some eco-friendly dispersing agents**. *Journal of Surfactant Detergents*, v. 16, p. 849-856, 2013.

GOMES, J. N. R. **Corantes dispersos, química qualidade materiais têxteis**. Minho: Universidade do Minho, v. 2, 2008.

GRAND VIEW RESEARCH. **Castor oil & derivatives market size, share & trends analysis report by product (sebacic acid, 12 HSA, ricinoleic acid, castor wax, undecylenic acid), by application, by region, and segment forecasts, 2019-2025**. 2019. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/castor-oil-derivatives-industry>>. Acesso em: 15 fev. 2021.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis**. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUIMARÃES, B. M. G. **Estudo das características físico-químicas de fibras têxteis vegetais de espécies de Malvaceae**. 2014. 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

INSTITUTE OF CHEMISTRY UNIVERSITY OF TARTU. **Polyester**. Disponível em: <<https://spectra.chem.ut.ee/textile-fibres/polyester/>>. Acesso em: 02 set. 2021.

JADHAV, Y.; DESHPANDE, S. D.; AKASH, M.; SINDHIKAR, A. **Manufacturing of sulphated castor oil (turkey red oil) by sulphonation process**. International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, v. 5, n. 7, p. 6384-6389, 2018.

KAMALAKAR, K.; SATYAVANI, T.; MOHINI, Y.; PRASAD, R. B. N. **Synthesis of thumba, castor e sal fatty ethanamide-based anionic surfactants**. Journal of Surfactants and Detergents, v. 17, n. 4, p. 637-645, 2013.

KONICA MINOLTA. **What is CIE 1976 lab color space?** Disponível em: <<https://sensing.konicaminolta.asia/what-is-cie-1976-lab-color-space/>>. Acesso em: 19 fev. 2021.

KOSOLIA, C.; VARKA, E. M.; TSATSARONI, E. **Effect of surfactants as dispersing agents on the properties of microemulsified inkjet inks for polyester fibers**. Journal of Surfactants and Detergents, v. 14, n. 1, p. 3-7, 2011.

KUMAR, M. N. S.; SIDDARAMAIAH. **Thermo gravimetric analysis and morphological behavior of castor oil based polyurethane-polyester nonwoven fabric composites**. Journal of Applied Polymer Science, v. 105, n. 5, p. 3521-3528, 2007.

LI, X.; ZENG, T.; YIN, Y.; WANG, C. **Synthesis of polymeric dyes based on self-colored network of castor oil-based waterborne polyurethane**. Journal of Applied Polymer Science, v. 138, n. 12, p. 1-11, 2020.

LIMA, C. N. **Otimização do processo de tingimento da fibra de poliéster utilizando cumarina como carrier**. Dissertação de Mestrado. Natal: UFRN, 2020, 126 p.

LUCATO, W.; VIEIRA JUNIOR, M.; VANALLE, R. M.; SILVA, R. C. **Gerenciamento da transferência internacional de tecnologia: estudo de caso na indústria têxtil brasileira**. Gestão e Produção. São Carlos, v. 22, n. 1, p. 213-228, 2015.

MAHAPATRA, N. N. **Textile Dyeing**. New Delhi: Woodhead Publishing India, 2018.

MARQUES, T. R. **Análise da demanda iônica de um processo papelero: influência de variáveis de processo**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra, 2013.

MEENA, C. R.; MAITI, S.; SEKAR, N.; MORE, S.; ADIVAREKAR, R. V. **Dispersant-free disperse dyes for polyester an eco-friendly approach**. The Journal of The Textile Institute, v. 108, n. 7, p. 1144-1149, 2017.

MIÚRA, M.; MUNOZ, S. P. V. **Manual técnico têxtil e vestuário: fibras têxteis**. São Paulo: SENAI, 2015.

MUBOFU, E. B. **Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials**. Sustainable Chemical Processes, v. 4, n. 11, p. 1-12, 2016.

MYERS, D. **Surfactant science and technology**. 3 ed. Nova York: Wiley-Interscience, 393 p.

NADI, A.; BOUKHRISS, A.; BENTIS, A.; JABRANE, E.; GMOUH, S. **Evolution in the surface modification of textiles: a review**. Textile Progress, v. 50, n. 2, p. 67-108, 2018.

OGUNNIYI, D. S. **Castor oil: a vital industrial raw material**. Bioresource Technology, v. 97, n. 9, p. 1086-1091, 2006.

OLIVEIRA, I. J.; ZANOTTO, M. D. **Eficiência da seleção recorrente para redução da estatura de plantas em mamoneira (*Ricinus communis* L.)**. Ciência e Agrotecnologia, v. 32, n. 4, p. 1107-1112, 2008 .

OLIVEIRA, I. J.; ZANOTTO, M. D.; KRIEGER, M.; VENCOSKY, R. **Depressão por endogamia em progênies de mamona (*Ricinus communis* L.)**. Crop Breeding and Applied Biotechnology. Viçosa, v. 12, n. 4, p. 269-276, 2012.

PASQUET, V.; PERWUELZ, A.; BEHARY, N.; ISAAD, J. **Vanillin, a potential carrier for low temperature dyeing of polyester fabrics**. Journal of Cleaner Production, v. 43, p. 20-26, 2013.

PORTAL ACTION. **Planejamento experimental**. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/planejamento-de-experimento/611-experimento-composto-central>>. Acesso em: 26 mar. 2021.

QUEIROGA, V. P.; SILVA, O. R. R. F.; MEDEIROS, J. C. **Tecnologias utilizadas no cultivo da mamona (*Ricinus communis*) mecanizada**. Campina Grande: AREPB, 2021, 228 p.

RADEI, S.; FITE, F. J. C.; A, M; CANAL, J. M. **Kinetics of low temperature polyester dyeing with high molecular weight disperse dyes by solvent microemulsion and agrosourced auxiliaries**. Polymers, v. 10, n. 2, p. 1-11, 2018.

RAJAGURU, P.; FAIRBAIRN, L. J.; ASHBY, J.; WILLINGTON, M. A.; TURNER, S.; WOOLFORD, L. A.; CHINNASAMY, N.; RAFFERTY, J. A. **Genotoxicity studies on the azo dye direct red 2 using the in vivo mouse bone marrow micronucleus test**. Mutation Research, v. 1, n. 444, p. 175-180, 1999.

RISHABH INTERMEDIATES. **What is turkey red oil?** Disponível em: <<https://www.porwal.net/turkeyredoil.htm>>. Acesso em: 18 fev. 2021.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher, 2010.

SANIN, L. B. B. **A indústria têxtil e o meio ambiente**. In: Anais do XIV Congresso da FLAQT. Caracas; p. 13-34, 1997.

SANTOS, W. L. F. **Modificação e tingimento de filmes e malhas de poli(tereftalato de etileno)**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Maringá, 2005, 160 p.

SHAMEY, R.; SHIM, W. S. **Assessment of key issues in the coloration of polyester material**. Textile Progress, v. 43, n. 2, p. 97-153, 2011.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. **A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste**. Environmental Monitoring and Assessment, v. 183, p. 151-195, 2011.

SILVA, R. V.; SPINELLI, D.; BOSE FILHO, W. W.; CLARO NETO, S.; TARPANI, J. R. **Fracture toughness of natural fibers/castor oil polyurethane composites**. Composites Science and Technology v. 66, n. 10, p. 1328-1335, 2006.

TAN, W.; NORDE, W.; KOOPAL, L. K. **Humic substance charge determination by titration with a flexible cationic polyelectrolyte**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 75, n. 19, p. 5749-5761, 2011.

VARADARAJAN, G; VENKATACHALAM, P. **Sustainable textile dyeing processes**. Environmental Chemistry Letters, v. 14, P. 113-122, 2016.

VAVILOVA, S. Y.; PROROKOVA, N. P. KALINNIKOV, Y. A. **Effect of surfactants on migration of cyclic p(ethylene terephthalate) oligomers during dyeing of polyester fabric**. Fibre Chemistry, v. 33, p. 372-375, 2001.

WANG, J.; LI, X.; GE, F.; CAI, Z.; GU, L. **Carrier-free and low-temperature ultradeep dyeing of poly(ethylene terephthalate) copolyester modified with sodium-5-sulfo-bis(hydroxyethyl)-isophthalate and 2-methyl-1,3-propanediol**. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 4, n. 6, p. 3285-3291, 2016.

WORLD DYE VARIETY. Disponível em: <<http://www.worlddyevariety.com/disperse-dyes/disperse-orange-29.html>>. Acesso em: 20 fev. 2021.

XIU, Y.; WANG, K.; WANG, C.; JAVED, K.; FU, S.; TIAN, A. **Comparative analysis of ultra-fine fluorescent disperse dye paste and its stability with naphthalene sulphonic derivative dispersant**. Pigment & Resin Technology, v. 42, n. 6, p. 406-410, 2013.

XU, S.; CHEN, J.; WANG, B.; YANG, Y. **An environmentally responsible polyester dyeing technology using liquid paraffin**. Journal of Cleaner Production, v. 112, p. 987-994, 2016.

YEBOAH, Y.; YING, S.; LU, J.; XIE, Y.; AMOANIMAA-DEDE, H.; BOATENG, K. G. A.; CHEN, M.; YIN, X. **Castor oil (Ricinus communis): a review on the chemical composition and physicochemical properties**. Food Science and Technology, p. 1-15, 2020.

ZAMAN, M.; LIU, H.; XIAO, H.; CHIBANTE, F.; NI, Y. **Hydrophilic modification of polyester fabric by applying nanocrystalline cellulose containing surface finish.** Carbohydrate Polymers, v. 91, n. 2, p. 560-567, 2013.

ZDHC. **Manufacturing restricted substance list.** Disponível em: <https://mrsl.roadmaptozero.com/mrsl/MRSL2_0/index.php?guidance=1>. Acesso em: 19 fev. 2021.

ZOHDY, M. H. **Cationization and gamma irradiation effects on the dyeability of polyester fabric towards disperse dyes.** Radiation Physics and Chemistry, v. 73, p. 101-110, 2005.

ANEXO – LEITURAS DOS ENSAIOS DE MIGRAÇÃO

Tabela A1 – Leituras dos ensaios de migração

Prova em Branco Amostra 01	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	65,89	31,55	48,64	0,92	65,7
Leitura 2º Quadrante	66,29	31,58	49,16	0,68	65,2
Leitura 3º Quadrante	63,14	36,04	54,06	8,00	97,2
Leitura 4º Quadrante	71,52	25,49	43,43	9,19	37,3
Média 4 quadrantes	66,71	31,17	48,82	4,70	66,3
Desvio médio Padrão	3,50	4,33	4,35	4,52	24,5
Prova em Branco Amostra 02	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	64,15	34,96	52,82	7,04	85,9
Leitura 2º Quadrante	69,13	28,59	47,03	2,95	49,1
Leitura 3º Quadrante	65,48	31,91	48,88	2,39	68,3
Leitura 4º Quadrante	70,57	26,46	44,94	6,22	42,1
Média 4 quadrantes	67,33	30,48	48,42	4,65	61,3
Desvio médio Padrão	3,02	3,73	3,35	2,32	19,7
Prova em Branco Amostra 03	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	65,04	31,51	49,30	0,87	71,4
Leitura 2º Quadrante	67,95	27,39	46,20	5,27	52,8
Leitura 3º Quadrante	66,21	29,24	47,64	2,35	62,6
Leitura 4º Quadrante	60,42	35,09	52,07	7,01	111,6
Média 4 quadrantes	64,91	30,81	48,80	3,87	74,6
Desvio médio Padrão	3,22	3,32	2,52	2,78	25,8
Padrão – 2,0 g/L NSS Amostra 01	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	65,25	33,34	50,35	0,36	72,8
Leitura 2º Quadrante	64,59	33,85	51,45	1,09	79,4
Leitura 3º Quadrante	65,13	33,20	50,48	0,21	73,9
Leitura 4º Quadrante	65,45	32,73	50,41	0,70	72,2
Média 4 quadrantes	65,11	33,28	50,67	0,59	74,6
Desvio médio Padrão	0,37	0,46	0,52	0,39	3,3
Padrão – 2,0 g/L NSS Amostra 02	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	63,68	34,85	52,06	1,42	86,7
Leitura 2º Quadrante	65,07	32,44	49,58	2,32	71,9
Leitura 3º Quadrante	62,62	35,75	52,77	2,93	96,6
Leitura 4º Quadrante	65,47	32,42	50,36	2,09	72,1
Média 4 quadrantes	64,21	33,87	51,19	2,19	81,8
Desvio médio Padrão	1,31	1,70	1,48	0,62	12,1
Padrão – 2,0 g/L NSS Amostra 03	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	65,26	32,68	50,86	2,42	74,3
Leitura 2º Quadrante	61,68	35,34	52,41	2,38	102,4
Leitura 3º Quadrante	62,30	34,39	51,09	1,05	93,8
Leitura 4º Quadrante	63,69	33,34	50,78	0,91	83,7

Média 4 quadrantes	63,23	33,94	51,29	1,69	88,5
Desvio médio Padrão	1,59	1,17	0,76	0,82	12,2
0,6 g/L OMS Amostra 01	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	64,96	33,39	50,58	0,99	75,2
Leitura 2º Quadrante	65,96	32,79	49,96	2,19	68,6
Leitura 3º Quadrante	63,11	36,09	53,43	3,39	95,0
Leitura 4º Quadrante	64,95	34,03	51,05	0,29	76,2
Média 4 quadrantes	64,75	34,08	51,26	1,71	78,7
Desvio médio Padrão	1,19	1,44	1,52	1,36	11,4
0,6 g/L OMS Amostra 02	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	63,78	32,29	49,68	2,28	79,8
Leitura 2º Quadrante	61,84	36,37	53,55	4,12	105,9
Leitura 3º Quadrante	65,11	32,97	51,66	1,18	77,3
Leitura 4º Quadrante	65,55	32,47	51,42	1,82	74,3
Média 4 quadrantes	64,07	33,53	51,58	2,35	84,3
Desvio médio Padrão	1,67	1,92	1,58	1,26	14,5
0,6 g/L OMS Amostra 03	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	63,12	33,85	51,95	2,88	65,0
Leitura 2º Quadrante	67,74	29,42	49,04	4,18	70,4
Leitura 3º Quadrante	63,42	33,50	50,84	2,05	72,5
Leitura 4º Quadrante	65,54	31,98	50,05	0,75	74,5
Média 4 quadrantes	64,96	32,19	50,47	2,47	70,6
Desvio médio Padrão	2,15	2,02	1,23	1,44	4,1
1,0 g/L OMS Amostra 01	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	66,78	32,31	50,33	1,29	90,7
Leitura 2º Quadrante	65,63	33,20	50,30	0,41	58,3
Leitura 3º Quadrante	65,58	33,25	50,77	0,31	85,0
Leitura 4º Quadrante	65,38	33,78	51,17	0,95	71,3
Média 4 quadrantes	65,84	33,14	50,64	0,74	76,3
Desvio médio Padrão	0,63	0,61	0,41	0,46	14,5
1,0 g/L OMS Amostra 02	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	62,82	35,17	52,43	0,63	94,0
Leitura 2º Quadrante	62,90	33,10	50,37	2,34	87,2
Leitura 3º Quadrante	64,76	33,98	52,19	1,91	80,7
Leitura 4º Quadrante	61,36	36,26	53,57	2,70	109,7
Média 4 quadrantes	62,96	34,63	52,14	1,89	92,9
Desvio médio Padrão	1,39	1,38	1,32	0,90	12,5
1,0 g/L OMS Amostra 03	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	59,66	36,57	52,62	1,88	120,6
Leitura 2º Quadrante	62,14	35,02	52,16	1,29	98,0
Leitura 3º Quadrante	62,37	35,60	52,87	1,01	98,9
Leitura 4º Quadrante	61,55	36,54	53,26	0,82	106,5
Média 4 quadrantes	61,43	35,93	52,73	1,25	106,0
Desvio médio Padrão	1,23	0,76	0,46	0,47	10,4

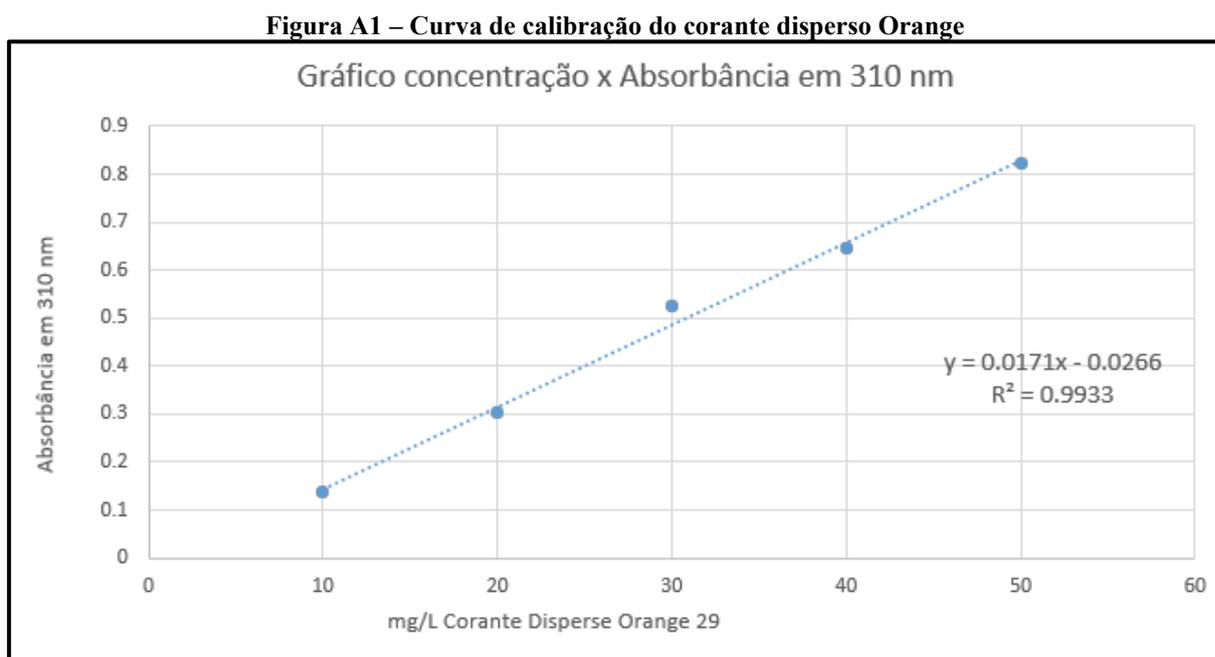
2,0 g/L OMS Amostra 01	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	63,51	35,77	52,90	0,22	90,4
Leitura 2º Quadrante	63,17	36,01	52,90	0,41	92,9
Leitura 3º Quadrante	63,60	35,58	52,59	0,27	88,7
Leitura 4º Quadrante	63,34	35,57	52,44	0,32	89,7
Média 4 quadrantes	63,41	35,73	52,71	0,31	90,5
Desvio médio Padrão	0,19	0,21	0,23	0,08	1,8
2,0 g/L OMS Amostra 02	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	63,28	36,23	53,29	1,23	93,2
Leitura 2º Quadrante	63,69	35,34	52,43	0,09	87,6
Leitura 3º Quadrante	63,61	35,35	52,31	0,22	88,03
Leitura 4º Quadrante	64,27	34,64	51,95	1,08	82,5
Média 4 quadrantes	63,71	35,39	52,50	0,65	87,8
Desvio médio Padrão	0,41	0,65	0,57	0,59	4,3
2,0 g/L OMS Amostra 03	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	61,25	37,37	53,94	1,17	111,3
Leitura 2º Quadrante	63,04	35,60	52,67	1,71	92,6
Leitura 3º Quadrante	60,03	37,84	53,49	2,14	120,5
Leitura 4º Quadrante	62,78	35,72	52,67	1,45	95,1
Média 4 quadrantes	61,78	36,63	53,19	1,62	104,9
Desvio médio Padrão	1,41	1,14	0,63	0,41	13,3
3,0 g/L OMS Amostra 01	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	62,56	36,60	53,34	1,01	98,7
Leitura 2º Quadrante	63,42	35,67	52,33	0,64	89,1
Leitura 3º Quadrante	63,70	35,37	52,68	0,81	88,3
Leitura 4º Quadrante	62,96	36,16	53,02	0,34	94,6
Média 4 quadrantes	63,16	35,95	52,84	0,70	92,7
Desvio médio Padrão	0,50	0,54	0,44	0,29	4,9
3,0 g/L OMS Amostra 02	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	60,39	37,47	53,83	0,61	118,9
Leitura 2º Quadrante	60,71	36,49	52,54	1,13	110,4
Leitura 3º Quadrante	61,24	37,13	53,48	0,49	109,2
Leitura 4º Quadrante	60,68	37,49	54,01	0,65	116,2
Média 4 quadrantes	60,76	37,15	53,47	0,72	113,7
Desvio médio Padrão	0,35	0,47	0,65	0,29	4,6
3,0 g/L OMS Amostra 03	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1º Quadrante	59,82	37,87	54,16	2,02	125,9
Leitura 2º Quadrante	62,56	35,00	52,10	2,57	94,7
Leitura 3º Quadrante	60,26	36,79	52,82	0,49	115,5
Leitura 4º Quadrante	60,01	36,47	52,54	0,75	116,7
Média 4 quadrantes	60,66	36,53	52,91	1,46	113,2
Desvio médio Padrão	1,28	1,18	0,89	1,00	13,2
3,4 g/L OMS Amostra 01	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S

Leitura 1° Quadrante	61,91	37,02	54,07	1,92	106,4
Leitura 2° Quadrante	63,40	35,02	52,25	1,17	88,9
Leitura 3° Quadrante	62,31	36,08	52,49	0,63	97,5
Leitura 4° Quadrante	63,50	35,20	52,52	1,01	89,5
Média 4 quadrantes	62,78	35,83	52,83	1,18	95,6
Desvio médio Padrão	0,79	0,92	0,83	0,54	8,21
3,4 g/L OMS Amostra 02	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1° Quadrante	58,95	37,85	53,61	1,68	90,0
Leitura 2° Quadrante	63,00	35,01	51,99	3,53	131,4
Leitura 3° Quadrante	60,24	37,34	53,44	0,47	90,9
Leitura 4° Quadrante	59,08	37,75	53,53	1,50	118,2
Média 4 quadrantes	60,32	36,99	53,14	1,80	107,6
Desvio médio Padrão	1,88	1,34	0,77	1,27	20,5
3,4 g/L OMS Amostra 03	Partida CIE L	Partida CIE a	Partida CIE b	ΔE^*	K/S
Leitura 1° Quadrante	61,10	36,42	52,94	1,15	123,0
Leitura 2° Quadrante	60,16	37,82	54,20	1,03	108,7
Leitura 3° Quadrante	60,78	37,17	53,75	0,51	122,0
Leitura 4° Quadrante	59,42	37,15	52,92	1,08	114,9
Média 4 quadrantes	60,37	37,14	53,45	0,94	118,9
Desvio médio Padrão	0,74	0,57	0,63	0,29	9,2

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

APÊNDICE A – DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE

Foram preparadas soluções de 10 mg até 50 mg do corante disperso Orange 29. Por meio das leituras de espectro de absorvância no comprimento de máxima absorção do corante ($\lambda = 310 \text{ nm}$), foi possível obter a curva de calibração do corante disperso Orange 29, conforme Figura A1.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

É possível verificar que o coeficiente de correlação da curva de calibração do corante ficou próximo de 1, o que determina uma maior precisão nos cálculos de concentração das soluções de tingimento.