

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO**

**AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE
DISPERSO VERMELHO 60 UTILIZANDO β -CICLODEXTRINA NO
TINGIMENTO DE MICROFIBRA DE POLIAMIDA COM ELASTANO**

BRUNA THAISA MARTINS FERREIRA

**TOLEDO – PR – BRASIL
MARÇO DE 2017**

BRUNA THAISA MARTINS FERREIRA

**AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE
DISPERSO VERMELHO 60 UTILIZANDO β -CICLODEXTRINA NO
TINGIMENTO DE MICROFIBRA DE POLIAMIDA COM ELASTANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones

Co-orientador: Prof. Dr. Washington Luiz Félix Santos

TOLEDO – PR – BRASIL

MARÇO DE 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

F382a Ferreira, Bruna Thaisa Martins
Avaliação da cinética e do equilíbrio de adsorção do corante disperso vermelho 60 utilizando β -ciclodextrina no tingimento de microfibras de poliamida com elastano / Bruna Thaisa Martins Ferreira. -Toledo-Pr., 2017.
99f.: figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones. Co-orientador: Prof. Dr. Washington Luiz Félix Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

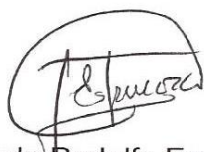
1. β -ciclodextrina. 2. Tingimento. 3. Adsorção. 4. Corante disperso. 5. Microfibras. 6. Poliamida I. Quiñones, Fernando Rodolfo Espinoza, orient. II. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. III. Título.

CDD 21.ed. 667.3

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Bruna Thaisa Ferreira a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 10 de março de 2017

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones
Orientador



Prof. Dr. Washington Luiz Félix Santos
Coorientador



Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Membro



Prof. Dr. Fabricio Maestá Bezerra
Membro

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda iluminação durante essa caminhada, pelo dom da vida, por todas as coisas que aprendi, pelos dias difíceis, mas que o senhor sempre esteve ao meu lado, guiando o meu coração para a solução dos meus problemas.

Aos meus pais Valcleir e Roseli por todo apoio, dedicação, palavras de aconchego e carinho, a minha irmã Eduarda por sempre estar ao meu lado, ao meu namorado Rodrigo por toda cumplicidade e carinho e a toda minha família.

Ao professor Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones pela orientação, conhecimentos e suporte fornecidos para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Washington Luiz Félix Santos, do departamento de Engenharia Têxtil (UEM) pela co-orientação, pelo suporte necessário, por confiar em mim e pelo incentivo.

Ao professor Dr. Carlos Eduardo Borba por todas as informações, esclarecimentos e apoio na elaboração deste trabalho.

Ao professor Dr. Fabricio Maestá Bezerra pelas contribuições, sugestões e esclarecimentos.

Aos meus amigos que estiveram ao meu lado, por me escutarem e me aguentarem durante toda a caminhada.

Aos técnicos do laboratório e professores do departamento de Engenharia Têxtil (UEM) e de Engenharia Química (UNIOESTE) por toda ajuda e esclarecimentos.

A indústria Sintex Tinturaria pelo suporte técnico e doação de produtos químicos, em especial a Gilmar Tomaz e Cleciéli Lopes Barba Viotto por toda atenção e fornecimento dos materiais.

A indústria Princesa pela doação dos tecidos de malha e suporte técnico necessário.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que fizeram parte dessa etapa tão importante em minha vida.

Nós somos o tecido de que são feitos os sonhos.

William Shakespeare

SUMÁRIO

CAPITULO I.....	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II.....	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. FIBRAS TÊXTEIS	3
2.1.1. POLIAMIDA	4
2.1.1.1. Produção de fibras de poliamida	5
2.1.1.2. Microfibras	6
2.1.1.3. Propriedades físicas das fibras de poliamida 6 e 6.6	7
2.1.2. ELASTANO.....	8
2.2. CORANTES	8
2.2.1. Corantes dispersos.....	11
2.3. AUXILIARES DE TINGIMENTO	12
2.4. TINGIMENTO	14
2.4.1. Sistemas de tingimento.....	15
2.4.1.1. Tingimento por esgotamento	15
2.4.1.2. Sistemas contínuos.....	15
2.4.1.3. Sistema semi-contínuo	16
2.4.2. Cinética e termodinâmica do processo de tingimento	16
2.4.2.1. Fase cinética do tingimento	17
2.4.2.2. Fase termodinâmica.....	24
2.4.3. Tingimento de fibras poliamídicas com corantes dispersos	29
2.4.3.1. Tingimento de microfibras de poliamida.....	30
2.4.3.2. Tingimento de poliamida com elastano	30
2.5. COLORIMETRIA.....	31
2.5.1. O espaço CIELab.....	31

2.6. CICLODEXTRINAS.....	33
2.6.1. Complexação com ciclodextrinas	35
2.6.2. Mecanismo de complexação.....	37
2.6.3. Métodos de complexão	38
2.6.4. Aplicações de ciclodextrinas na área têxtil	39
CAPITULO III.....	43
MATERIAIS E METÓDOS	43
3.1. MATERIAIS.....	43
3.1.1. Matéria-prima	43
3.1.2. Reagentes químicos	43
3.2. MÉTODOS	44
3.2.1. Caracterização do substrato têxtil, do corante vermelho 60, da β -CD e do complexo β -CD/corante vermelho 60.....	44
3.2.2. Estrutura molecular	44
3.2.3. Preparação dos complexos de β -CD/corante vermelho 60	45
3.2.4. Estimativa da concentração de corante pela técnica de espectrofotometria UV-Vis	45
3.2.5. Pré-tratamento das malhas de microfibra de poliamida com elastano	46
3.2.6. Cinética de adsorção do corante vermelho 60 no tingimento de malhas de microfibra de poliamida com elastano	46
3.2.7. Isotermas de adsorção	48
3.2.8. Diferença total de cor e uniformidade de cor	49
3.2.9. Modelagem matemática.....	49
3.2.9.1. Equilíbrio de adsorção.....	49
3.2.9.2. Cinética de adsorção	49
3.2.9.3. Procedimento de identificação dos parâmetros dos modelos	50
CAPÍTULO IV.....	52

RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1. Caracterização do substrato têxtil	52
4.2. Geometria molecular do corante	55
4.3. Análise por espectroscopia FTIR do corante disperso vermelho 60, da β-CD e dos complexos de β-CD/corante vermelho 60.	57
4.4. Cinética de adsorção do corante vermelho 60	59
4.4.1. Mecanismo de transferência de massa	63
4.5. Modelagem matemática	66
4.5.1. Equilíbrio de adsorção	66
4.5.2. Cinética de adsorção	71
CAPÍTULO V	75
CONCLUSÃO	75
CAPÍTULO VI	77
REFERÊNCIAS	77
APÊNDICES	97
A. Espectro de absorção molecular do corante disperso vermelho 60 ...	98
B. Curva de calibração do corante disperso vermelho 60	99

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

Figura 2.1 - Tradicional fiação por fusão de duas etapas a partir de chip de poliamida.....	5
Figura 2.2 – Comparação dos fios de filamentos padrão e microfibrã.....	6
Figura 2.3 - Grupos cromóforos.....	9
Figura 2.4 – Interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra de lã.	10
Figura 2.5 – Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.	10
Figura 2.6 - Interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.	11
Figura 2.7 - Estruturas dos corantes (a) Azo C.I. <i>Disperse Red</i> 167 e (b) Antraquinônico C.I <i>Disperse Red</i> 15.....	12
Figura 2.8 – Etapas do tingimento.	16
Figura 2.9 – Etapas do processo de tingimento.	17
Figura 2.10- Curva de esgotamento de um tingimento.....	19
Figura 2.11 – Classificação das isotermas de adsorção.....	25
Figura 2.12 – Espaço de cor CIELab.....	31
Figura 2.13 - Estrutura da α -CD, β -CD e γ -CD.....	33
Figura 2.14 - Ligação glicosídica α -1,4 entre duas unidades de D-glicopirranose.....	33
Figura 2.15- Representação esquemática da estrutura tridimensional das CDs, mostrando as características estruturais definidas pelo arranjo das unidades de glicose.....	34
Figura 2.16- Representação esquemática da formação do complexo de inclusão em CD, P-xileno é a molécula hóspede e os pequenos círculos representam as moléculas de água.....	37

CAPÍTULO III

Figura 3.1 - Estrutura química do corante disperso vermelho 60 (C.I. <i>Disperse Red 60</i>).....	43
Figura 3.2 – Fluxograma do processo de tingimento.....	46

CAPÍTULO IV

Figura 4.1 - Espectros de absorção no infravermelho da malha de microfibras de poliamida 6 com elastano.....	52
Figura 4.2 - Curva de DSC da malha de microfibras de poliamida com elastano	54
Figura 4.3 – Esquema das formas cristalinas α e γ da poliamida 6, como visto a partir da extremidade e visão lateral de cada cristal. Círculos fechados e abertos representam eixos de cadeia que se projetam para fora e para dentro da página, respectivamente. Ligações de hidrogênio entre cadeias de poliamida são representadas por linhas tracejadas. Fonte: Adaptado de Zhou <i>et al.</i> , (2013).	55
Figura 4.4 – Espectros FTIR da (a) β -CD, (b) corante vermelho 60 e (c) complexos β -CD/corante vermelho 60.	57
Figura 4.5 – Cinética de adsorção do corante disperso vermelho 60 nas condições de tingimento I (■) com complexos de β -CD/vermelho 60, II (○) Goldgen PES CONC e III (▲) sem β -CD e sem Goldgen PES CONC. $C_0=454,54 \text{ mg L}^{-1}$, $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, (a) 0 a 36 horas e (b) 0 a 5 horas.	60
Figura 4.6 – Efeito do tempo de tingimento na diferença total de cor (ΔE) das amostras das condições de tingimento I (■) com complexos de β -CD/vermelho 60, II (○) Goldgen PES CONC e III (▲) sem β -CD e sem Goldgen PES CONC. $C_0=454,54 \text{ mg L}^{-1}$, $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, (a) 0 a 36 horas e (b) 0 a 5 horas.....	61
Figura 4.7 – Cor e uniformidade de cor das amostras de malha de microfibras de poliamida com elastano tingidas nas condições de tingimento I, II e III..	62
Figura 4.8 – q em função de $t^{0,5}$ para as condições de tingimento I (■) com complexos de β -CD/vermelho 60, II (○) Goldgen PES CONC e III (▲) sem β -CD e sem Goldgen PES CONC. $C_0 = 454,54 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$	64
Figura 4.9 – Dados de equilíbrio de adsorção do corante vermelho 60 nas condições de tingimento I (■) com complexos de β -CD/vermelho 60, II (○)	

Goldgen PES CONC e III (▲) sem β-CD e sem Goldgen PES CONC. T = 80 °C.	66
Figura 4.10 – Isotermas de adsorção do corante vermelho 60 pela malha de microfibras de poliamida com elastano para as condições de tingimento I (■) com complexos de β-CD/vermelho 60, II (○) Goldgen PES CONC e III (▲) sem β-CD e sem Goldgen PES CONC. T = 80 °C.	69
Figura 4.11 - Modelagem matemática dos dados da cinética de adsorção das condições de tingimento I (■) com complexos de β-CD/corante vermelho 60, II (○) Goldgen PES CONC e III (▲) sem β-CD e sem Goldgen PES CONC. C ₀ = 454,54 mg L ⁻¹ , T = 80 °C.	72

APÊNDICES

Figura A. 1 – Espectro de absorção do corante vermelho disperso vermelho 60 a partir da solução da condição de tingimento I (com complexos de β-CD/vermelho 60) nas concentrações de 50 mg L ⁻¹ , 100 mg L ⁻¹ e 200 mg L ⁻¹	98
Figura A. 2 - Espectro de absorção do corante vermelho disperso vermelho 60 a partir da solução da condição de tingimento II (com Goldgen PES CONC) nas concentrações de 50 mg L ⁻¹ , 100 mg L ⁻¹ e 200 mg L ⁻¹	98
Figura B. 1- Curva de calibração do corante vermelho 60 para a condição de tingimento I (complexos de β-CD/vermelho 60) para concentrações até 300 mg L ⁻¹ (R ² = 0,999).	99
Figura B. 2 - Curva de calibração do corante vermelho 60 para as condições de tingimento II e III para concentrações até 300 mg L ⁻¹ (R ² = 0,999).	99

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Tabela 2.1 - Classificação das fibras têxteis	3
Tabela 2.2 - Propriedades das poliamidas 6 e 6.6.	7
Tabela 2.3 - Grupos auxocromos	9
Tabela 2.4 - Auxiliares utilizados no processo de tingimento.....	13
Tabela 2.5 – Modelos de isoterma de adsorção	26
Tabela 2.6 - Características físico-químicas das CDs naturais.....	34

CAPÍTULO IV

Tabela 4.1- Geometria molecular do corante disperso vermelho 60 (C.I. <i>Red 60</i>).	56
Tabela 4.2 – Comparação entre a posição das bandas de absorção da β -CD e do complexo de inclusão β -CD/corante vermelho 60	58
Tabela 4.3 - Comparação entre a posição das bandas de absorção do corante vermelho 60 e do complexo de inclusão β -CD/corante vermelho 60.	59
Tabela 4.4 – Coeficiente angular das retas ajustadas para as condições de tingimento I, II e III.	65
Tabela 4.5 – Parâmetros dos modelos isotérmicos para a condição de tingimento I (complexos β -CD/vermelho 60).....	67
Tabela 4.6 – Parâmetros dos modelos isotérmicos para a condição de tingimento II (Goldgen PES CONC).....	68
Tabela 4.7 - Parâmetros dos modelos isotérmicos para a condição de tingimento III (sem β -CD e sem Goldgen PES CONC).....	68
Tabela 4.8 - Parâmetros do modelo cinético de força motriz linear e pseudo segunda ordem para as condições de tingimento I, II e III.	71

AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE DISPERSO VERMELHO 60 UTILIZANDO β -CICLODEXTRINA NO TINGIMENTO DE MICROFIBRA DE POLIAMIDA COM ELASTANO

AUTORA: BRUNA THAISA MARTINS FERREIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO RODOLFO ESPINOZA QUIÑONES

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 10 de Março de 2017. 99 p.

RESUMO

Neste trabalho fez-se o estudo cinético e de equilíbrio de adsorção do corante disperso vermelho 60 no tingimento de malhas de microfibra de poliamida com elastano com a finalidade de avaliar a influência de β -ciclodextrina (β -CD) em substituição ao igualizante e dispersante comercial Goldgen PES CONC no tingimento. As malhas de microfibra de poliamida com elastano sem tingir foram caracterizadas por análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A caracterização do corante vermelho 60, da β -CD e dos complexos de β -CD/vermelho 60 foi realizada por espectroscopia FTIR. Foram feitos experimentos de tingimento para obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção na temperatura de 80 °C em três condições: (I) utilizando complexos β -CD/corante vermelho 60, (II) utilizando o igualizante e dispersante comercial Goldgen PES CONC e (III) sem a utilização de Goldgen PES CONC e sem β -CD. A partir das análises de espectroscopia FTIR e DSC da malha de microfibra de poliamida com elastano foi possível caracteriza-la como sendo a poliamida tipo 6. Na análise de espectroscopia FTIR foram verificadas mudanças nas bandas espectrais que caracterizam a formação do complexo de inclusão entre a β -CD e o corante vermelho 60. Os dados cinéticos de todas as condições de tingimento estudadas

foram melhores ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem, a condição de tingimento I apresentou taxa cinética comparável a taxa cinética da condição de tingimento II. O equilíbrio de adsorção foi atingido em aproximadamente 12 horas para a condição de tingimento I, 14 horas para a condição II e 24 horas para a condição III. Foi determinado que a difusão interna é a etapa limitante de transferência de massa no processo de tingimento estudado. As amostras tingidas nas condições de tingimento I, II e III não apresentaram diferenças significativas de diferença total de cor, no entanto, as amostras tingidas na condição de tingimento I em presença dos complexos de β -CD/vermelho 60 apresentaram melhor uniformidade de cor. Os dados de equilíbrio de todas as condições de tingimento foram melhores ajustados ao modelo de isoterma de BET, sugerindo a formação de multicamadas. O tingimento realizado na condição I em concentrações de equilíbrio (C_{eq}) superior a 300 mg L^{-1} de corante vermelho 60 apresentou um aumento na quantidade de corante adsorvida na fibra, indicando que em concentrações de corante elevadas a presença da β -CD aumenta a quantidade de corante solubilizado e mantém a estabilidade da dispersão do corante, podendo ser satisfatoriamente utilizada em substituição ao igualizante e dispersante comercial Goldgen PES CONC.

Palavras chave: β -ciclodextrina, tingimento, adsorção, corante disperso, microfibras, poliamida.

EVALUATION OF THE ADSORPTION KINETICS AND EQUILIBRIUM OF DISPERSE DYE RED 60 USING β -CYCLODEXTRIN IN DYEING OF POLYAMIDE MICROFIBER WITH ELASTANE

AUTHOR: BRUNA THAISA MARTINS FERREIRA

SUPERVISOR: PROF. DR. FERNANDO RODOLFO ESPINOZA QUIÑONES

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on March, 10th 2017. 99 p.

ABSTRACT

In this work, the adsorption kinetic and equilibrium study of the disperse dye red 60 was carried out in the dyeing of knitted polyamide microfiber with elastane fabrics in order to evaluate the influence of β -cyclodextrin (β -CD) in substitution to the commercial levelling and dispersant Goldgen PES CONC in the dyeing. The undyed knitted polyamide microfiber with elastano fabrics were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The characterization of red 60 dye, the β -CD and the complexes of β -CD/red 60 was performed by FTIR spectroscopy. Dyeing experiments were performed to obtain the adsorption kinetic and equilibrium data at 80 °C in three conditions: (I) using β -CD/red 60 complex (II) using the commercial levelling and dispersant Goldgen PES CONC and (III) without the use of Goldgen PES CONC and β -CD. From the analysis of FTIR spectroscopy and DSC the knitted polyamide microfiber with elastane fabrics it could be characterized as polyamide type 6. In the FTIR spectroscopy analysis, changes were observed in the spectral bands that characterize the formation of the inclusion complex between β -CD and red 60 dye. The kinetic data of all the dyeing conditions studied were best fitted to the pseudo-second order model, the dyeing condition I presented kinetic rate comparable to the kinetic rate of the dyeing

condition II. The adsorption equilibrium was reached in approximately 12 hours for dyeing condition I, 14 hours for condition II and 24 hours for condition III. It was determined that internal diffusion is the rate-limiting step of mass transfer in dyeing process studied. The samples dyed under dyeing conditions I, II and III did not show significant differences in total color difference, however, samples dyed in dyeing condition I in the presence of β -CD/red 60 complexes showed better color uniformity. The equilibrium data of all the dyeing conditions were best fitted to the BET isotherm model, suggesting the formation of multilayers. The dyeing performed in condition I at equilibrium concentrations (C_{eq}) higher than 300 mg L^{-1} of red 60 dye showed an increase in the amount of dye adsorbed on the fiber, indicating that in high dye concentrations the presence of β -CD increases the amount of solubilized dye and maintains the stability of the dye dispersion, being able satisfactorily used as substitute for the commercial leveling and dispersant agent Goldgen PES CONC.

Keywords: β -cyclodextrin, dyeing, adsorption, disperse dye, microfiber, polyamide.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis assim como as demais indústrias, estão à procura de processos mais eficientes, econômicos e sustentáveis para não agredir o ambiente. Dentre os processos de transformação a que se submetem os têxteis, o tingimento é uma operação que produz variação da sua cor e enriquece de forma ostensiva o seu valor econômico e artístico, sendo há milhares de anos o objetivo de particular atenção por aqueles que participam no desenvolvimento dos seus processos, buscando novas tecnologias.

Na atualidade muitos produtos têxteis são fabricados a partir de fios sintéticos puros ou em misturas com fibras naturais. Entre as fibras poliméricas sintéticas, as fibras de poliamida estão entre as mais utilizadas e são consideradas as mais nobres das fibras sintéticas, devido as suas características de elevada resistência mecânica, elasticidade, maciez, leveza e brilho, podendo ser utilizada em uma variedade de aplicações têxteis e tingida em uma ampla gama de cores, podendo ser tingida por corantes dispersos (YANG, 2007; MAKHLOUF *et al.*, 2015).

O tingimento de fibras sintéticas com corantes dispersos necessita de aditivos dispersantes e igualizantes para aumentar a estabilidade da dispersão e a solubilidade do corante. No entanto, dispersantes podem causar manchas no tecido e devido a sua grande quantidade nos banhos de tingimentos e sua toxicidade provocam problemas ambientais (GHARANJIG *et al.*, 2013). Aditivos que possam diminuir o efeito e/ou quantidade dos agentes dispersantes e igualizantes são necessários. Em busca de aditivos alternativos, aplicações de ciclodextrinas (CDs) em tingimento de têxteis têm sido exploradas e têm apresentado melhores índices colorísticos e uniformidade de cor nos artigos (SAVARINO *et al.*, 2004, ANDREAUS *et al.*, 2010, BHASKARA-AMRIT *et al.*, 2011), assumindo um interesse crescente na comunidade científica. Isso está aliado à capacidade das CDs de formar complexos com corantes têxteis, modificando suas propriedades físico-químicas. As CDs são produtos naturais, biodegradáveis e obtidas de fontes renováveis (ANDREAUS *et al.*, 2010).

Avaliando a potencialidade das CDs em contribuir para melhorar o processo de tingimento, o objetivo geral deste trabalho é investigar a influência de

complexos de β -CD/corante disperso no tingimento de malhas de microfibras de poliamida com elastano com o corante disperso vermelho 60 (C.I. *disperse Red* 60). Para isto, complexos de β -CD/corante vermelho 60 foram preparados e avaliados por espectroscopia na região do infravermelho. A cinética e o equilíbrio de adsorção do corante disperso vermelho 60 foram avaliados na presença de complexos de β -CD/corante vermelho 60, na presença do igualizante e dispersante comercial (Goldgen PES CONC) e sem a utilização de β -CD e Goldgen PES CONC no processo de tingimento.

Este trabalho foi dividido em 6 capítulos. No primeiro capítulo faz-se uma breve introdução sobre o tema de estudo. No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre as fibras e microfibras de poliamida, sobre o processo de tingimento citando as principais características do processo e do corante disperso, sobre a fase cinética e de equilíbrio de adsorção no processo de tingimento bem como dos modelos matemáticos que podem ser utilizados para sua descrição, sobre colorimetria e por fim, sobre ciclodextrinas, destacando suas características, complexação e aplicações industriais. No terceiro capítulo são apresentados os materiais utilizados e metodologias realizadas para obtenção e análise dos dados experimentais, resultantes do objetivo proposto deste trabalho. No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos, discussão e análise crítica dos resultados, em relação à influência da β -CD no processo de tingimento e comparação com surfactante sintético. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões e considerações do trabalho, baseadas nos resultados dos procedimentos realizados. E por fim, no sexto capítulo são apresentadas as principais referências bibliográficas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FIBRAS TÊXTEIS

A partir das fibras têxteis é que se desenvolvem todos os produtos subsequentes da fileira têxtil. De acordo com Araújo & Melo (1986) as fibras têxteis são elementos filiformes e são caracterizados pela sua flexibilidade, finura e grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima, sendo, portanto, aptas para aplicações têxteis.

As fibras têxteis são classificadas de acordo com sua proveniência em dois grandes grupos, o primeiro que se refere às fibras de origem natural e o segundo que se refere às fibras não naturais, produzidas por processos industriais. Na Tabela 2.1 é apresentada a classificação geral das fibras têxteis.

Tabela 2.1 - Classificação das fibras têxteis

Fibras Têxteis			
Naturais		Não naturais	
Animais	Vegetais	Minerais	
- Secreção glandular	- Da semente		- Regeneradas (artificiais)
- Pêlos	- Do caule		- Sintéticas
	- Do fruto		- Inorgânicas
	- Da folha		

Fonte: Araújo & Melo (1986).

As fibras naturais são fibras produzidas pela natureza sob uma forma que as tornam aptas para o processamento têxtil, incluem as fibras de origem animais tais como a lã e a seda, as fibras de origem vegetais tais como o algodão e o linho e as fibras de origem mineral tal como o amianto. As fibras não naturais são fibras químicas produzidas por síntese química (fibras sintéticas) tais como a poliamida e o poliéster ou a partir de polímeros naturais dissolvidos e regenerados (fibras regeneradas ou artificiais) tais como a viscose e o acetato de celulose (NEEDLES, 1986, BROADBENT, 2001).

As fibras utilizadas neste estudo são fibras sintéticas e serão descritas a seguir.

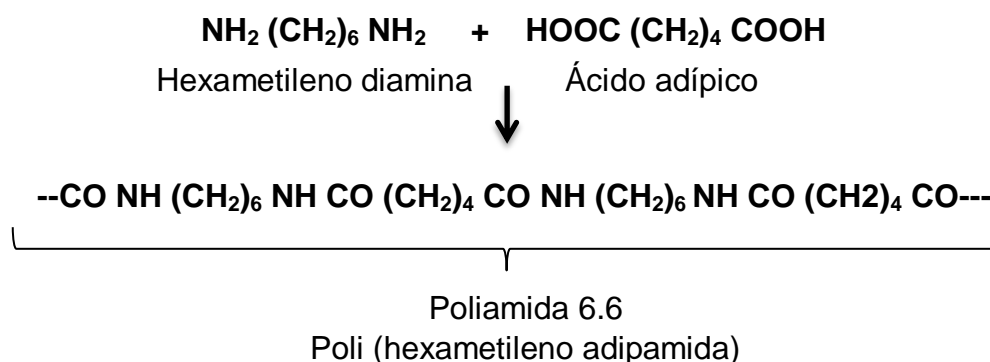
2.1.1. POLIAMIDA

A poliamida é um polímero que contém grupos amida como parte integrante da cadeia polimérica principal. Poliamidas sintéticas são produzidas por uma reação de condensação que ocorre entre monômeros, em que a ligação das moléculas ocorre através da formação de grupos amida (COOK, 2001).

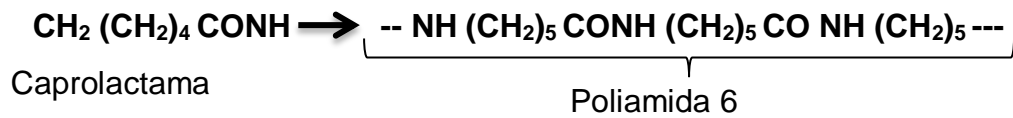
A primeira fibra poliamídica foi desenvolvida na década de 1930, sob o nome de *Nylon*, pela *DuPont*. As fibras poliamídicas tem hoje uma grande importância no mercado brasileiro, sendo produzidas e consumidas no Brasil fibras de poliamida 6.6 e poliamida 6, estando entre as fibras sintéticas mais consumidas (SALEM, 2010; ABIT, 2016).

A poliamida é uma fibra leve, resistente, elástica, possui boa resiliência e capacidade de ser tingida numa larga gama de cores, portanto, as fibras de poliamida podem ser utilizadas em roupas de moda, de esporte, meias, lingerie, tapetes e também em aplicações técnicas, como tecidos de balões e paraquedas, dispositivos de segurança, cordas, reforços pneumáticos, entre outras, (RUCHSER, 2004; YANG, 2007).

O sistema de nomenclatura das poliamidas é numérico, sendo que o primeiro número se refere ao número de átomos de carbono da diamina e o segundo número se refere ao número de átomos de carbono do diácido. Assim, para o poliamida 6.6 o primeiro 6 se refere ao número de átomos de carbono da diamina (hexametileno diamina) e o segundo se refere ao número de átomos de carbono do diácido (ácido adípico). Para o poliamida 6, o número 6 se refere ao número de carbono do aminoácido monomérico (ácido ϵ -aminocapróico). A poliamida 6.6 é obtida pela reação de polimerização entre o ácido adípico e o hexametileno diamina (COOK, 2001):



A poliamida 6 pode ser produzida pela autocondensação de um ácido amino ou um derivado como a caprolactama:



2.1.1.1. Produção de fibras de poliamida

As fibras de poliamida são produzidas pela conversão de polímeros de poliamida através da fiação por fusão, como ilustrado na Figura 2.1. O processo clássico de fiação por fusão engloba várias etapas do processo: fusão do polímero, transporte, extrusão dos filamentos através de uma fieira para formar múltiplos filamentos, arrefecimento, aplicação de acabamento e bobinagem. Em muitos casos, o processo de estiragem é integrado com a fiação para formar um processo de etapa única. Alterando as condições de operação das várias etapas do processo de fabricação, diferentes estruturas de fibras e propriedades podem ser obtidas para diferentes aplicações (YANG, 2007).

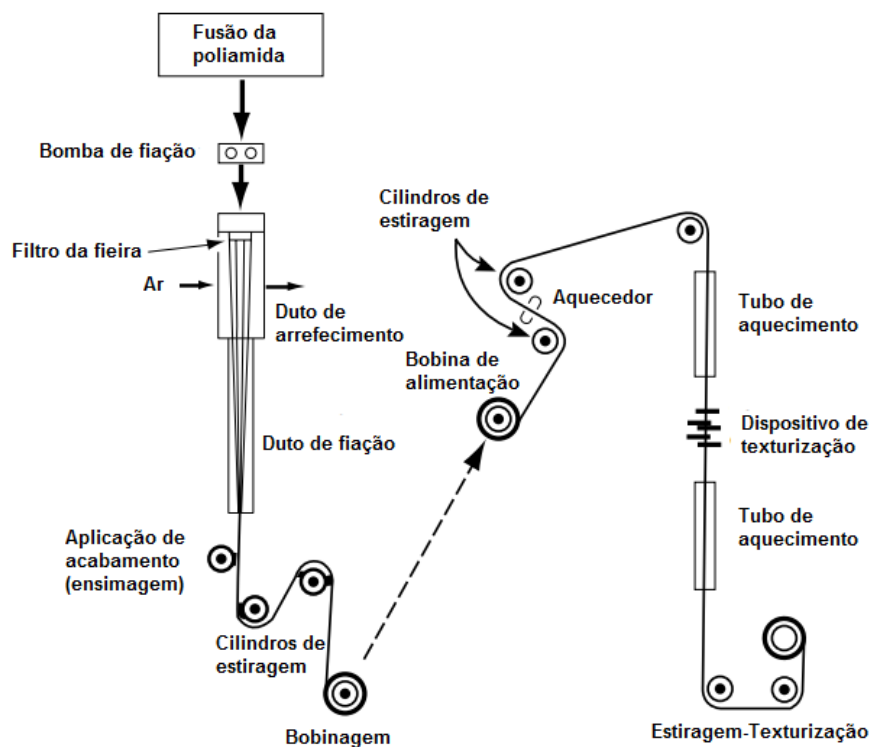


Figura 2.1 - Tradicional fiação por fusão de duas etapas a partir de chip de poliamida. Fonte: Adaptado de Yang (2007).

A temperatura de fiação é usualmente 30°C mais elevada do que o ponto de fusão do polímero. Para a poliamida 6, com um ponto de fusão de aproximadamente 220 °C, a temperatura de fiação é geralmente orientada para 260-270 °C e cerca de 290 °C para a poliamida 6,6, com um ponto de fusão de aproximadamente 260°C (YANG, 2007).

2.1.1.2. Microfibras

A microfibras é definida como uma fibra (incluindo fibras descontínuas e filamentos) de densidade linear de aproximadamente 1 decitex¹ (dtex) ou menos e acima de 0,3 dtex, incluem todos os fios sintéticos com títulos² de 1 dtex por filamento de poliéster e 1,2 dtex por filamento de poliamida, com diâmetro entre 10 e 12 µm, respectivamente. A primeira microfibras comercial foi produzida no Japão em 1970, e a partir da década de 1990 foi iniciada a produção de microfibras por fabricantes americanos. (FREIRE *et al.*, 1997; PURANE & PANIGRAHI, 2007; MAKHLOUF *et al.*, 2008).

Os fios de microfibras são classificados pela sua denominação numérica. Assim, um fio contendo “m” filamentos, cuja densidade linear do fio é “n”, é representado por n dtex f m (SALEM, 2010). Na Figura 2.2 estão ilustrados dois fios de mesmo título, porém com diferentes finuras de filamentos.

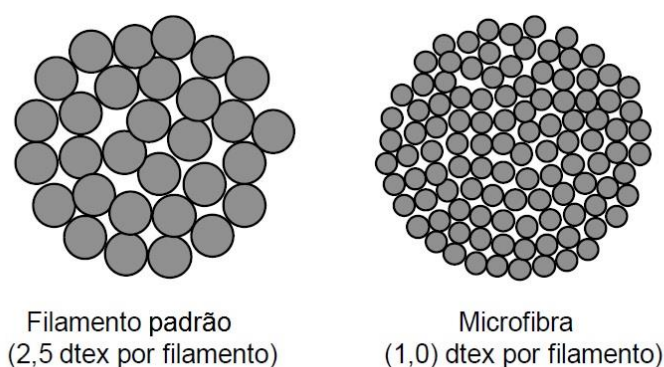


Figura 2. 2 – Comparação dos fios de filamentos padrão e microfibras. Fonte: Adaptado de Vasconcelos (2012).

¹ Decitex é a massa em gramas de 10 quilômetros de filamento (MAKHLOUF *et al.*, 2008).

² Título: distribuição da massa ao longo do comprimento, diâmetro do fio (ABINT, 2016)

A tecnologia para extrusão de filamentos extremamente finos mantém as características de uniformidade e processamento esperadas pelos fabricantes e consumidores de têxteis (MUKHOPADHYAY, 2002).

As microfibras de poliamida são muito utilizadas no vestuário devido ao seu toque suave, alto brilho, excelente maleabilidade e, devido à sua permeabilidade à transpiração, proporcionando maior conforto ao uso. O polímero utilizado em microfibras de poliamida é o mesmo empregado em fibras de título convencional (> 1,2 dtex) (BURKINSHAW & SON, 2010; MAKHLOUF *et al.*, 2015).

2.1.1.3. Propriedades físicas das fibras de poliamida 6 e 6.6

No geral, as características das fibras de poliamida 6 e 6.6 são similares. A estrutura química da poliamida 6 e 6.6 são praticamente idênticas, diferenciando-se somente no arranjo dos átomos dos grupos amidas (COOK, 2001).

-NH(CH₂)₅CONH(CH₂)₅CO- → Poliamida 6

-NH(CH₂)₆NHCO(CH₂)₄CO- → Poliamida 6.6

As fibras de poliamida são fortes, muito elásticas, possuem excelente resistência à flexão e a abrasão. A poliamida 6 tem módulo de elasticidade inferior e melhor recuperação elástica que a poliamida 6.6, e propicia tecidos com melhor flexibilidade e toque mais suave. As propriedades mecânicas podem variar consideravelmente por alterações nas condições de polimerização e de estiramento. A Tabela 2.2 apresenta algumas propriedades físicas das poliamidas 6 e 6.6.

Tabela 2. 2 - Propriedades das poliamidas 6 e 6.6.

Tipo de polímero	Poliamida 6	Poliamida 6.6
Massa molecular (g mol ⁻¹)	20000-30000	12000-20000
Temperatura de transição vítrea (°C)	45-75	60-80
Temperatura de fusão (°C)	210-220	255-265
Densidade (g cm ⁻³)	1,14	1,14
<i>Regain</i> (%)	4-4,5	4-4,5
Alongamento (%)	23-42,5	26-32
Módulo de elasticidade à tração (MPa)	1800	2000
Tenacidade a seco (cN/tex)	39,7-51,2	40,6-51,2

Fonte: Adaptado de Cook (2001); Yang (2007).

Não são fibras totalmente hidrofóbicas, possuem uma recuperação de umidade (*regain*) de aproximadamente 4 %. A seção transversal das fibras de poliamida é geralmente circular, podendo também apresentar-se na forma triangular ou poligonal, dependendo do formato das fiéis. As poliamidas 6 e 6.6 são sensíveis à luz ultravioleta. Ácidos concentrados dissolvem instantaneamente a poliamida, possuem excelente resistência a álcalis, não são atacadas por fungos ou bactérias e não causam irritação à pele (BROADBENT, 2001; COOK, 2001).

2.1.2. ELASTANO

O elastano ou poliuretano segmentado (PUE) é uma fibra sintética obtida de polímero petroquímico, possui o nome genérico de *spandex* e foi introduzida pela *DuPont* em 1958 e sua produção comercial começou a partir de 1960 (COOK, 2001).

As fibras elastoméricas exercem um papel complementar em relação às demais fibras têxteis. Sua utilização se faz sempre em combinação com outras fibras, naturais ou sintéticas, em proporções que variam entre 5 e 20%. Esta fibra é capaz de esticar até 600% sem se romper, sua função específica é conferir elasticidade aos tecidos de malhas ou tecidos planos, além de reforçar as funcionalidades dos tecidos, proporcionar leveza e flexibilidade (ROMERO *et al.*, 1995).

De acordo com Vilar (1998), as fibras de elastano surgiram para substituição dos fios de borracha natural no vestuário, por serem mais versáteis e duráveis. Em relação aos fios de borracha natural, as fibras de elastano apresentam maior resistência à oxidação, transpiração, água do mar, cosméticos e bronzeadores, luz do sol e fluidos de limpeza, mas são degradadas por soluções de cloro ou água sanitária (hipoclorito de sódio), porém possuem resistência satisfatória às baixas concentrações de cloro usadas em piscinas.

2.2. CORANTES

De acordo com Salem (2010) os corantes têxteis são substâncias químicas que proporcionam cor a inúmeros substratos têxteis, de forma que a cor seja

relativamente resistente à luz e a tratamentos úmidos. Estes corantes devem apresentar cor intensa, substantividade, solubilidade ou dispersabilidade, difundibilidade e solidez a fim de garantir qualidade aos produtos têxteis tingidos.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química e sua aplicação. Na classificação de acordo com a estrutura química, eles são subdivididos conforme o grupo químico principal, por exemplo: azo, antraquinona, triazina, nitrosfenol, carbonila e outros. A molécula de corante pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo responsável pela cor e grupos responsáveis pela sua fixação à fibra (GUARATINI & ZANONI, 2000; KUNZ *et al.*, 2002; SALEM, 2010).

Na Figura 2.3 são apresentados alguns grupos cromóforos que são responsáveis pela cor:

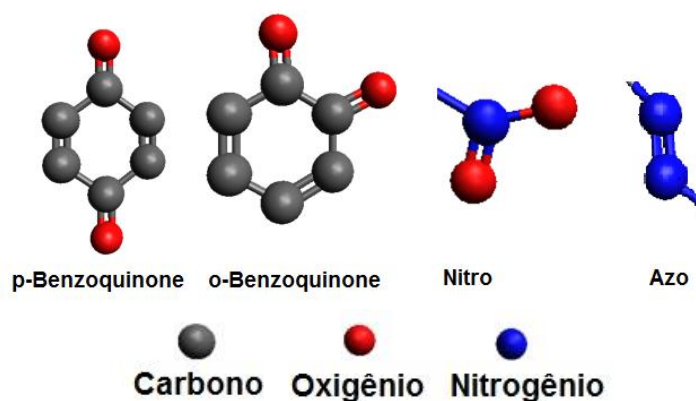


Figura 2.3 - Grupos cromóforos. Fonte: Adaptado de Salem (2010).

Na Tabela 2.3 são apresentados alguns auxocromos, que intensificam as cores e proporcionam substantividade, ou seja, são grupos auxiliares responsáveis pela fixação à fibra (SANTOS *et al.*, 2007; SALEM, 2010):

Tabela 2. 3 - Grupos auxocromos

-NH ₂	Amina
-NHR	Alquilamina
-NR ₂	Dialquilamina
-OH	Hidroxilo
-OCH ₃	Metoxilo
-SO ₃ H	Sulfônico
-COOH	Carboxílico

Fonte: Adaptado de Gomes (2000).

A forma como a molécula de corante se fixa nas fibras pode ser descrita basicamente por quatro tipos de interações de acordo com Guaratini & Zanoni (2000):

- Interações iônicas: interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga negativa da molécula do corante ou vice-versa, conforme Figura 2.4.

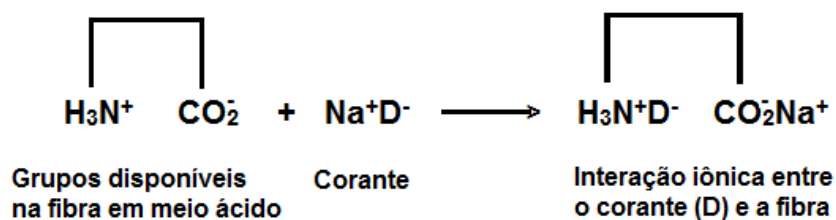


Figura 2.4 – Interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra de lã. Fonte: Adaptado de Guaratini & Zanoni (2000).

- Interações de Van der Waals: interação proveniente da aproximação máxima entre os orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são ancoradas firmemente sobre a fibra por um processo de substantividade, sem formar uma ligação propriamente dita.

- Interações de hidrogênio: ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos deste tipo de interação são encontrados no tingimento da lã, conforme Figura 2.5, seda e fibras sintéticas como o acetato de celulose.

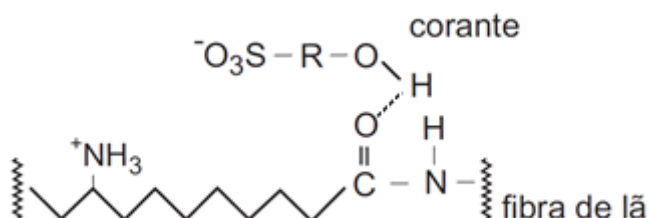


Figura 2.5 – Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã. Fonte: Adaptado de Guaratini & Zanoni (2000).

- Interações covalentes: provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos

nucleofílicos da fibra. Exemplos deste tipo de interação são tingimentos de fibras de algodão, conforme ilustrado na Figura 2.6.

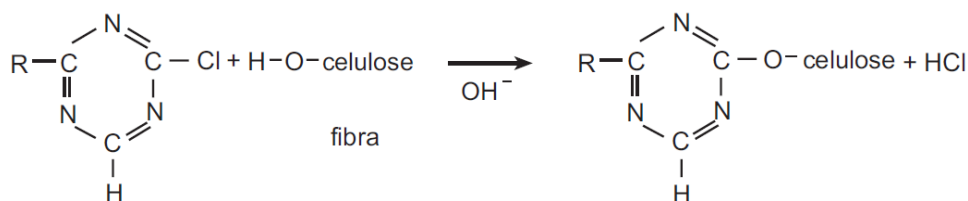


Figura 2.6 - Interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão. Fonte: Guaratini & Zanoni (2000).

Quanto ao método de aplicação, os corantes podem ser classificados como corantes ácidos, azóicos, básicos, diretos, dispersos, reativos, sulforosos, entre outros. Cada corante tem o poder de tingir certo grupo de fibras têxteis e há uma determinada interação do corante com a fibra para a sua fixação, conforme descrito anteriormente.

2.2.1. Corantes dispersos

Com a introdução das fibras não naturais produzidas por processos industriais como o acetato de celulose de natureza hidrofóbica, houve a necessidade do desenvolvimento dos corantes dispersos no início de 1920, pois os corantes disponíveis até o momento não tinham substantividade tintorial com a nova fibra. Os corantes dispersos apresentam caráter não iônico (apolares), possuem baixa solubilidade em água, variando de acordo com sua estrutura molecular dentro dos limites de 1 parte em 10^4 a 10^7 partes de água a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, possuem substantividade com fibras hidrofóbicas, como o poliéster, o acetato de celulose e a poliamida, nas quais eles são solúveis (GILES, 1971; BROADBENT, 2001; KOH, 2011).

Os corantes dispersos são aplicados na fibra em dispersões aquosas, sendo que o tamanho da partícula em dispersão é de 0,5 a $1\text{ }\mu\text{m}$. Por razões de uma eficiente difusão na fibra, as partículas de corante disperso devem ser tão finas quanto possível, constituída por moléculas de baixa massa molecular na gama de $400\text{-}600\text{ g mol}^{-1}$, sendo que para manter uma solução aquosa fina são

utilizados agentes de dispersão. É a única classe de corante que pode sublimar (SALEM, 2010; KOH, 2011).

De acordo com Aspland (1998) a maioria dos corantes dispersos é derivado de cromóforos azo e antraquinona. Na Figura 2.7 está ilustrada a estrutura de um corante azo e a estrutura de um corante antraquinônico.

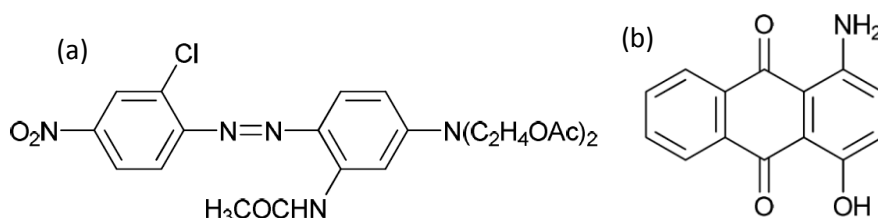


Figura 2.7 - Estruturas dos corantes (a) Azo C.I. *Disperse Red 167* e (b) Antraquinônico C.I. *Disperse Red 15*. Fonte: World Dye Variety (2016).

O banho de tingimento com corantes dispersos possui alguns agentes auxiliares, a fim de manter a dispersão do corante, obter uma adsorção uniforme do corante pela fibra e aumentar a sua difusão. Segundo Carpignano *et al.*, (2010) esses auxiliares são produtos sintéticos, obtidos de fontes não renováveis e causam problemas ambientais, devido a sua baixa biodegradabilidade.

Sendo assim, para que seja reduzido o poder poluidor dos banhos de tingimento devido a sua alta carga orgânica, é necessário à utilização de agentes auxiliares que apresentem baixas demanda química de oxigênio, que sejam biodegradáveis e ofereçam menor impacto ambiental. Cireli & Yurdakul (2006) trazem como opção a procura por auxiliares alternativos que possam substituir os auxiliares sintéticos, causando um menor impacto ambiental.

2.3. AUXILIARES DE TINGIMENTO

Os auxiliares são utilizados para aumentar a eficiência dos processos de beneficiamento têxtil, incluem muitos tipos de produtos químicos orgânicos complexos, como detergentes, agentes molhantes, auxiliares de tingimento, dispersantes, agentes emulsionantes, amaciadores, entre outros (BROADBENT, 2001).

No tingimento, além de corantes e água, há a necessidade da inserção de auxiliares de tingimento, que permitem que ocorra o fenômeno de adsorção do

corante, aumentando o rendimento de fixação ou melhorando a sua distribuição no material, o que contribui para uma boa igualização e para aumentar os níveis de solidez³ dos artigos tingidos. Na Tabela 2.4 são apresentados alguns auxiliares e sua função no tingimento.

Tabela 2. 4 - Auxiliares utilizados no processo de tingimento

Auxiliares	Função
Igualizantes/Retardantes	Promove a adsorção uniforme do corante pela fibra.
Dispersante	Mantém a dispersão do corante, garantindo distribuição uniforme no banho.
<i>Carriers</i>	Aumenta a adsorção do corante.
Sais	Montagem ⁴ do corante na fibra.
Ácidos	Controle do pH e regularem da cinética de montagem do corante na fibra.
Bases	Controle do pH e regularem da cinética de montagem do corante na fibra.
Sequestrantes de íons	Sequestram cátions que causam dureza na água.
Agentes oxidantes	Insolubilizantes de corante
Agentes redutores	Transformam corantes insolúveis numa forma solúvel.
Umectantes	Homogeniza e acelera a hidrofiliidade do material.

Fonte: Adaptado de Peres & Abrahão (1998); Salem (2010).

A maioria dos auxiliares de tingimento são formulações a base de tensoativos, são substâncias que possuem a propriedade de reduzir a tensão superficial dos líquidos, suas moléculas são constituídas por uma parte hidrofílica (polar) e uma parte hidrofóbica (apolar) (BROADBENT, 2001; SALEM, 2010). Apesar de estes produtos apoiarem, complementarem ou prepararem a ação dos corantes no processo, esses auxiliares são obtidos de fontes não renováveis e tem um alto poder poluidor como explicado na seção anterior, sendo assim,

³ Solidez: resistência da cor (Broadbent, 2001).

⁴ Montagem: adsorção do corante no substrato têxtil (SALEM, 2010).

encontrar produtos com menor potencial poluidor/tóxico e que apresente melhorias no processo é fundamental.

2.4. TINGIMENTO

O processo de tingimento é um dos principais fatores para o sucesso comercial dos produtos têxteis, devido à padronização e beleza da cor agregada. O tingimento é uma operação destinada a colorir uniformemente os materiais têxteis, sendo, portanto, uma modificação físico-química do substrato, de maneira que a luz refletida provoque uma percepção de cor. (ARAÚJO & MELO, 1986; SALEM, 2010). Os responsáveis por essa modificação nos substratos têxteis são os corantes e os pigmentos.

O tingimento é, portanto, a adsorção de corante pela fibra. O termo exaustão é utilizado para expressar a quantidade de corante adsorvida pelo material e é expresso em porcentagem em relação ao corante inicialmente presente no banho tingimento (BROADBENT, 2001). A intensidade de cor depende principalmente da quantidade de corante adsorvida pela fibra e da sua distribuição na fibra.

A quantidade de corante adsorvido pela fibra pode ser estimada pela diferença da concentração de corante no banho de tingimento antes e após o tingimento. A quantidade de corante não adsorvido é de interesse crescente, por duas razões, primeiro porque esta quantidade de corante não está disponível para o processo de coloração, enquanto aumenta os custos e em segundo lugar, o corante fará parte das águas residuais e deve ser removido para evitar efluentes coloridos e cumprir limites legais de efluentes têxteis (BECHTOLD & MUSSAK, 2009).

De acordo com Alcântara & Daltin (1996) o tingimento deve atender às seguintes características:

Substantividade – Tendência de interação entre o corante e a fibra, o corante presente na solução de tingimento gradualmente é adsorvido pela fibra. A substantividade de um corante para uma fibra é definida como a diferença do potencial químico entre o corante na solução e a fibra (BROADBENT, 2001).

Uniformidade – A cor deve ser uniforme em toda a extensão do material têxtil.

Solidez – deve resistir aos agentes responsáveis pelo desbotamento, como lavagem, suor, luz, água clorada, etc.

Economia/viabilidade – Por razões econômicas e ambientais, o tingimento deve atender as características anteriores, sem ultrapassar as quantidades estritamente necessárias de corante, produtos auxiliares e tempo de realização.

2.4.1. Sistemas de tingimento

De acordo com Perkins (1991) os materiais têxteis podem ser tingidos por processos de esgotamento, sistemas contínuos ou semi-contínuo. O tipo de processo utilizado depende de vários fatores, como o tipo de material (fibra, fio, tecido, estrutura do tecido, peça de vestuário), o tipo de fibra, o tamanho do lote e os requisitos de qualidade do tecido tingido.

2.4.1.1. Tingimento por esgotamento

No processo por esgotamento o corante é gradualmente transferido do banho de tingimento de grande volume ao material a ser tingido ao longo de um período relativamente grande de tempo. O movimento do corante em direção ao interior das fibras é provocado pela chamada substantividade do corante. (PERKINS, 1991; SALEM, 2010).

É essencial neste sistema de tingimento que haja agitação mecânica, que a temperatura seja adequada para que o fenômeno de tingimento ocorra e que o banho possua produtos auxiliares apropriados ao sistema corante/fibra (ARAÚJO & MELO, 1986).

2.4.1.2. Sistemas contínuos

O processo contínuo ou por impregnação, consiste na passagem contínua do substrato têxtil por um banho estacionário, seguido de uma espremedura mecânica, em *foulard*, que é constituído de um chassi, contendo rolos espremedores. O substrato têxtil ao passar através do banho é saturado com a solução contendo corantes e auxiliares para, em seguida, ser espremido. Durante a espremedura uma parte do banho volta ao *foulard* e a outra parte é forçada para

dentro do substrato têxtil e uma reduzida porção é arrastada superficialmente pelo material têxtil. Após o tingimento é fixado, por processos de secagem, seguido de lavagem (SALEM, 2010).

2.4.1.3. Sistema semi-contínuo

Neste processo o substrato têxtil é impregnado em um *foulard*, igual ao descrito na seção anterior, após a impregnação é deixado em repouso à temperatura ambiente, neste período o substrato e o banho ficam em movimento giratório para que ocorra uma distribuição uniforme do banho sobre todo artigo, em seguida, o material têxtil é lavado para retirar o corante que não foi fixado à fibra (SALEM, 2010).

2.4.2. Cinética e termodinâmica do processo de tingimento

Para melhor entendimento do processo de tingimento, este é separado em duas etapas: cinética e termodinâmica, conforme Figura 2.8:

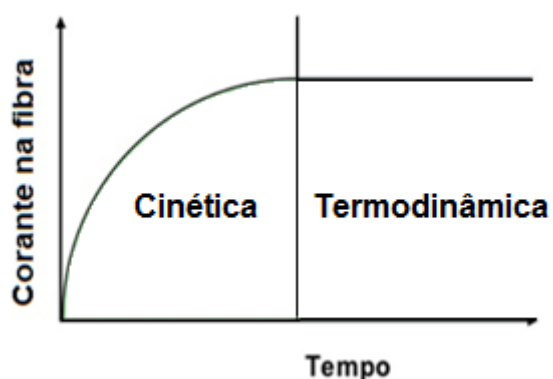


Figura 2. 8 – Etapas do tingimento. Fonte: Salem (2010)

A cinética é a fase em que se determina a velocidade que ocorre o deslocamento do corante para a superfície da fibra, sua velocidade de adsorção e de difusão dentro da fibra, dependendo das condições de tingimento (concentração de corante, eletrólitos, auxiliares de tingimento, pH, temperatura e relação de banho) cada uma dessas etapas pode tornar-se limitante e, portanto,

determinar a taxa global e as relações cinéticas do processo (VASSILEVA *et al.*, 2008; SALEM 2010).

A termodinâmica é a etapa que analisa os fatores que favorecem a fixação do corante na fibra, sendo o fator principal a substantividade (SALEM, 2010).

2.4.2.1. Fase cinética do tingimento

É nesta fase do tingimento que ocorrem, conforme Figura 2.9, os seguintes mecanismos de transferência de massa: (1) a difusão do corante no seio da fase líquida, (2) a difusão do corante através da camada limite difusional da fibra, (3) a adsorção do corante na superfície da fibra, (4) e a difusão do corante para o seu interior (4) (CEGARRA *et al.*, 1981; LIS *et al.*, 2006).

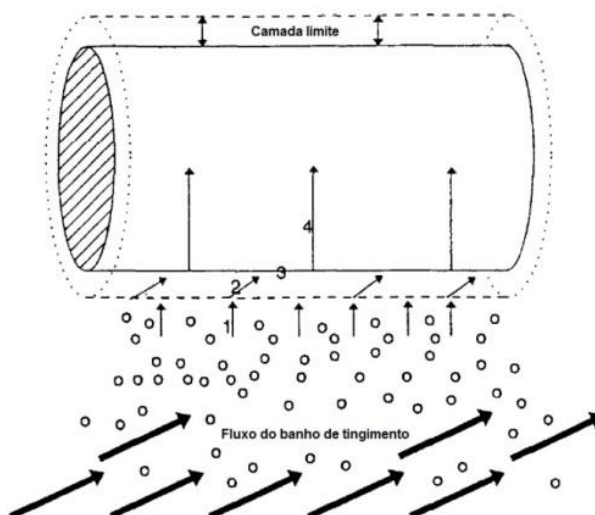


Figura 2. 9 – Etapas do processo de tingimento. Fonte: Adaptado de Eters (1995).

1 – Difusão do corante no seio da fase líquida em direção à camada limite difusional na superfície da fibra.

2 – Difusão do corante através da camada limite difusional que existe na superfície da fibra.

3 - Adsorção do corante na fibra: as estruturas moleculares que tenham conseguido vencer as barreiras constituídas pelas camadas limite hidrodinâmica e difusional se adsorvem na superfície da fibra. A adsorção pode ocorrer com diferentes graus de interação entre os corantes e o substrato têxtil adsorvente,

isso acontece porque existem dois tipos de interações que podem ocorrer neste processo: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção).

De acordo com Pouloupoulos & Inglezakis (2006) em fisissorção o adsorvato (corante) é mantido à superfície da adsorvente (fibra têxtil) por forças de Van der Waals, que são relativamente fracas e multicamadas podem ser formadas, o que neste caso, proporciona menor solidez à lavagem. No caso da adsorção química, esta envolve uma troca ou compartilhamento de elétrons entre os sítios específicos da fibra têxtil e as moléculas de corante, sendo conseqüentemente mais forte e mais estável a altas temperaturas do que a fisissorção. A quimissorção é sempre preferida, pois está geralmente relacionada à formação de uma monocamada do corante no substrato têxtil, o que garante nesse caso maior solidez a lavagem.

4 - Difusão na fibra: a difusão do corante na fibra depende de vários fatores, como o tamanho molecular da espécie que vai se difundir, a presença de cargas iônicas, o tipo de estrutura interna que tem a fibra, o grau de inchamento da fibra e o caráter hidrofílico/hidrofóbico das fibras e dos corantes.

Na fase cinética é que ocorre a maior parte dos problemas de tingimento. O fator determinante para se conseguir um tingimento igualizado e bem difundido reside no controle da velocidade de adsorção do corante pela fibra. O estudo da cinética do tingimento é, portanto, tão importante quanto à fase de equilíbrio (fase termodinâmica).

O comportamento da taxa de tingimento deve ser representado em forma de uma curva. As curvas de esgotamento mostram a taxa inicial do tingimento, a diminuição gradual da taxa de tingimento conforme o banho torna-se esgotado e a posição de equilíbrio. O tempo de meio esgotamento ($t_{1/2}$) é, portanto, o tempo requerido para o esgotamento de 50% do valor de equilíbrio ($E_{\infty}/2$). A forma desta curva dependerá das condições de tingimento, variações de temperatura, pH, eletrólitos, conforme a Figura 2.10 (BROADBENT, 2001).

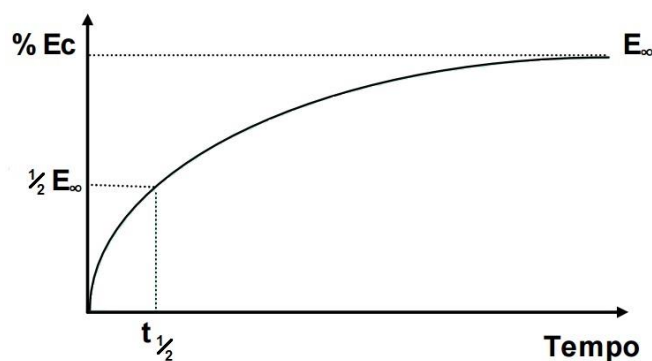


Figura 2. 10- Curva de esgotamento de um tingimento. Fonte: Adaptado de Salem (2010).

Para descrever a cinética de adsorção do tingimento modelos matemáticos podem ser utilizados, os quais podem ser empíricos ou fenomenológicos. De acordo com Coutinho *et al.*, (2005) os modelos fenomenológicos consideram as etapas elementares de transferência de massa e os seus parâmetros normalmente possuem significado físico, já os modelos empíricos geralmente são obtidos a partir de simples correlações matemática dos dados experimentais e os seus parâmetros, frequentemente não possuem significado físico.

Os modelos matemáticos fenomenológicos buscam descrever os principais fenômenos envolvidos no processo e para isto, utilizam os princípios básicos de conservação de massa, energia e quantidade de movimento. De acordo com Chahbani & Tondeur (2000) os modelos matemáticos fenomenológicos são elaborados a partir de balanços de massa na fase líquida e na fase sólida.

Para descrição da taxa de adsorção, três etapas de transferência de massa podem ser avaliadas com a finalidade de identificar qual a etapa limitante da taxa: (i) a resistência externa a transferência de massa, (ii) à adsorção de superfície e (iii) a resistência interna a transferência de massa. As equações relacionadas a cada mecanismo de transferência de massa são apresentadas a seguir:

- (i) Resistência externa a transferência de massa

Segundo Scheufele *et al.*, (2016) a transferência de massa externa esta associada à existência de um filme ao redor das partículas do adsorvente. A transferência de massa do corante através do filme líquido externo é considerada como um processo de difusão unidimensional através de uma camada plana. O

modelo cinético utilizado para representar a taxa de transferência de massa no filme líquido externo é representando pela Equação 2.1.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{K_F}{\rho_S} (C - C_{eq}) \quad (2.1)$$

Em que q (mg g^{-1}), é a concentração do corante no adsorvente, C (mg L^{-1}) é a concentração do corante na fase líquida, K_F (min^{-1}) é o coeficiente de transferência de massa no filme externo e ρ_S (g L^{-1}) é a densidade do adsorvente. De acordo com Blanco *et al.*, (2017) quando a resistência externa é considerada como a etapa limitante do processo de transferência de massa no processo de adsorção, a concentração de corante na fase líquida na interface líquido-sólido (C_{eq}) está relacionada com um modelo isotérmico de equilíbrio, desde que a concentração de corante no sólido seja uniforme, ou seja, o perfil de concentração não é considerado dentro de partículas adsorvente.

(ii) Adsorção-dessorção de Langmuir (adsorção na superfície)

O modelo cinético de adsorção-dessorção de Langmuir, representado pela Equação 2.2, descreve a etapa de adsorção na superfície do adsorvente como etapa limitante de transferência de massa.

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} C(q_{max} - q) - k_{des} q \quad (2.2)$$

Em que k_{ads} ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante cinética de adsorção e k_{des} (min^{-1}) é a constante cinética de dessorção.

No equilíbrio ($dq/dt = 0$), a Equação 2.2 resulta na isoterma de Langmuir, sendo que o parâmetro b é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção. Desta forma, a Equação 2.2 pode ser escrita como:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} C(q_{\max} - q) - \frac{k_{ads}}{b} q \quad (2.3)$$

(iii) Resistência interna a transferência de massa

O modelo de força motriz linear representado pela Equação 2.4, considera a difusão interna como a etapa limitante de transferência de massa, este modelo é uma aproximação da segunda lei de Fick e foi proposto originalmente por Glueckauf e Coates (1947). A descrição detalhada desta simplificação é apresentada por Cruz *et al.* (2006), que a utilizaram para descrever a taxa de transferência de massa nos poros do adsorvente.

$$\frac{dq}{dt} = K_s (q_{eq} - q) \quad (2.4)$$

Em que q_{eq} (mg g^{-1}) é a concentração de equilíbrio no adsorvente e K_s (min^{-1}) é o coeficiente de transferência de massa no adsorvente. A concentração de equilíbrio no adsorvente pode ser calculada a partir de um modelo isotérmico de equilíbrio como função da concentração na fase líquida (C).

Dentre os modelos cinéticos empíricos comumente utilizados na literatura para explicar o processo de adsorção na interface sólido-líquido em relação ao tempo sob condições de equilíbrio não estabelecidas, destacam-se: (iv) o modelo de pseudo-primeira ordem (modelo de Lagergren) e (v) o modelo de pseudo-segunda ordem (modelo de Ho & Mckay) (CRINI & BADOT, 2008), conforme segue:

(iv) Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem sugerida por Lagergren (1898), descreve a cinética de adsorção de solutos de uma solução líquida por um sólido e é representada conforme Equação 2.5 (HO, 2004; AZIZIAN, 2004):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.5)$$

Em que q_e e q_t (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e t é o tempo de contato (min) (HO, 2004).

De acordo com Ho & Mckay (1998) para ajustar a Equação 2.6 aos dados experimentais a capacidade de adsorção no equilíbrio deve ser conhecida. Em muitos casos, q_e é desconhecida e a quimissorção tende a tornar-se incomensuravelmente lenta, a quantidade adsorvida ainda é significativamente menor do que o valor de equilíbrio. Os autores ainda destacam que na maioria dos casos de adsorção a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren não se ajusta a toda faixa de tempo de contato e é geralmente aplicável nos primeiros vinte a trinta minutos do processo de adsorção.

(v) Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é representado pela Equação 2.6 (HO & MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.6)$$

Em que q_e e q_t (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

O modelo da cinética de pseudo-segunda considera a reação do adsorvato no sítio ativo do adsorvente através da quimissorção como sendo a etapa determinante da taxa de adsorção. (HO & MCKAY, 1999; AHMAD *et al*, 2005).

Segundo Blanco *et al.*, (2017) nos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, a identificação das etapas e mecanismos de transferência de massa são escassas e as taxas cinéticas obtidas a partir destes modelos podem não ter significado físico.

De acordo com Rocha *et al.*, (2012) o mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e, neste caso, o modelo de difusão intrapartícula

proposto por Weber e Morris (1963), representado pela Equação 2.7, pode ser utilizado.

$$q_t = k_3 t^{1/2} + C \quad (2.7)$$

Sendo q_t (mg g^{-1}) a quantidade de corante adsorvido no tempo t , k_3 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) é o coeficiente de difusão intrapartícula, t é o tempo (min) e C é o intercepto (mg g^{-1}) (CRINI *et al.*, 2007).

Crini *et al.*, (2007) destacam que a adsorção de corante é governada geralmente pela taxa de transferência de massa da fase líquida ou pela taxa de transferência de massa intrapartícula. Assim, a transferência de massa difusiva é incorporada no processo de adsorção.

Se a difusão intrapartícula for o fator determinante da taxa de adsorção, a quantidade adsorvida variará com a raiz quadrada do tempo. A dependência matemática de q_t em função $t^{1/2}$ é obtida se o processo é considerado como sendo influenciado por difusão em partículas e difusão convectiva na solução (ALLEN *et al.*, 1989).

De acordo com Tayebi *et al.*, (2015) os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são os modelos mais comumente utilizados para descrever a sorção de corantes em fibras têxteis, em seus trabalhos utilizaram esses modelos para descrever a adsorção de corantes ácidos em fios de poliamida 6 com diferentes quantidades de titânia e diferentes formatos de seção transversal.

Hamdaoui *et al.*, (2015) utilizaram os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para descrever a cinética de adsorção de corantes dispersos em fibras de poliéster.

Gamal *et al.*, (2010) empregaram os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para descrever os dados cinéticos do tingimento de fibras de algodão com corantes reativos.

2.4.2.2. Fase termodinâmica

Em um sistema de tingimento uma solução relativamente diluída de corante se transfere em pouco tempo para um espaço bem mais reduzido na fibra. Evidentemente, uma força interveio para as moléculas dos corantes permanecerem na fibra e essa força se conhece por substantividade (SALEM, 2010).

A permanência do corante na fibra é afetada por vários fatores:

- Vibração da estrutura molecular da fibra, a cada momento, tomando novas configurações;
- Durante o tingimento, constante bombardeio de corante pelas moléculas de água, dificultando sua fixação na fibra;
- Com o aumento da temperatura do sistema, aumenta a vibração das moléculas da fibra e também o bombardeamento das moléculas de água.

Todos esses fatores influenciam no esgotamento e justificam porque o rendimento não é total, nem a solidez aos tratamentos úmidos absoluta.

Quando a difusão é permitida continuar até que não haja mais adsorção de corante, o sistema corante-substrato-solvente pode ser considerado em estado de equilíbrio termodinâmico, desde que as forças físicas e químicas pertencentes aos processos de adsorção sejam completamente reversíveis, não havendo, por exemplo, qualquer alteração permanente na estrutura do substrato durante o tingimento (JONES, 1967).

No estado de equilíbrio a relação corante na fibra/corante no banho é expressa por uma constante de equilíbrio (K). No equilíbrio de tingimento existem concentrações de corante residual no banho (C_e) e corante na fibra (q_e), se uma série de tingimentos é realizada sob as mesmas condições, mas em diferentes concentrações iniciais de corante no banho, pode ser obtida uma série de valores de C_e e q_e , e quando estes são representados graficamente, uma isoterma de adsorção é obtida (ASPLAND, 1998).

Giles *et al.*, (1960) classificaram as isotermas de adsorção na fase líquida com base em suas inclinações iniciais e curvaturas. Quatro classes principais de isotermas foram distinguidas e nomeadas de isotermas do tipo S (sigmoidal), tipo H (alta afinidade), tipo L (Langmuir) e tipo C (constante partição). Cada classe foi

dividida em vários subgrupos baseadas nos platôs e pontos de inflexão das isotermas, conforme Figura 2.11.

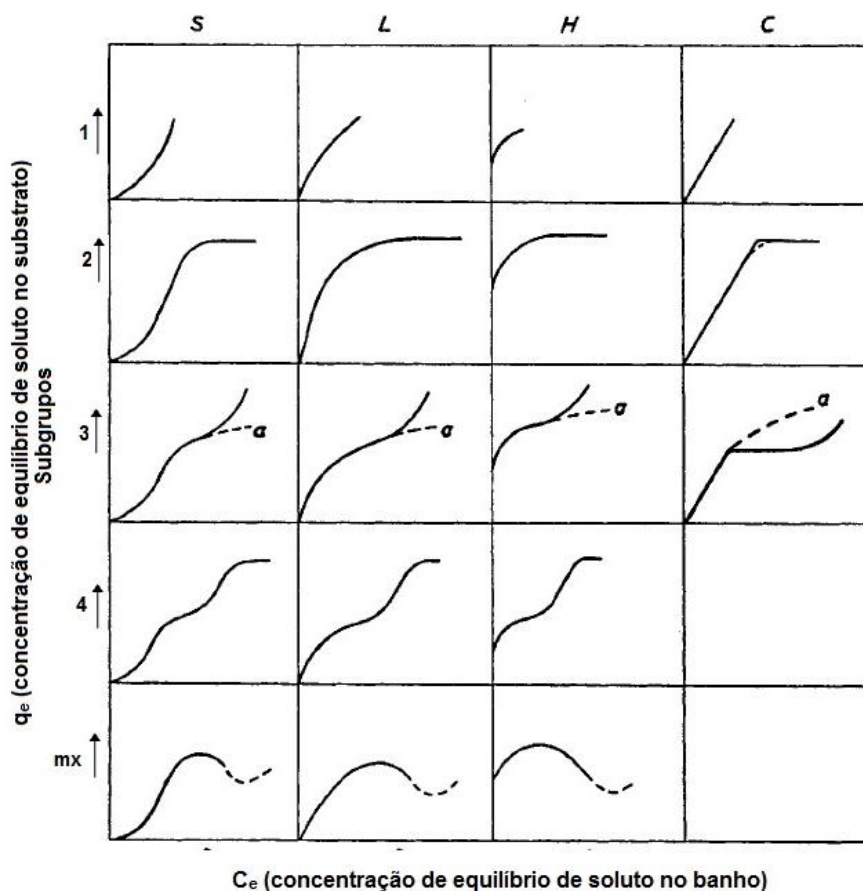


Figura 2. 11 – Classificação das isotermas de adsorção.
Fonte: Adaptado de Giles & Smith (1974).

Curvas do tipo S (sigmoidal) indicam orientação vertical das moléculas adsorvidas à superfície do adsorvato, isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamadas de adsorção cooperativa. As isotermas do tipo L (Langmuir) geralmente indicam adsorção de moléculas planas na superfície, ou, às vezes, íons adsorvidos com orientação vertical com interações intermoleculares particularmente fortes. Há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Curvas do tipo H (alta substantividade) muitas vezes ocorrem por solutos adsorvidos como micelas iônicas e por íons de alta substantividade com troca de íons de baixa substantividade. As isotermas do tipo C (constante partição), curvas lineares, são obtidas por solutos que penetram no sólido mais rapidamente do que o solvente (GILES *et al.*, 1960, FALONE & VIEIRA, 2004).

Existem vários modelos isotérmicos disponíveis para análise de dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo Nernst, Freundlich, Langmuir, Toth, Sips, BET e Nersnt-Langmuir. A Tabela 2.5 apresenta as equações dos modelos isotérmicos (CRINI & BADOT, 2008):

Tabela 2. 5 – Modelos de isoterma de adsorção

Modelo	Equação	Parâmetros ajustáveis	
Freundlich	$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}}$ (2.8)	K, n	Freundlich (1907)
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{b \cdot C_e + 1}$ (2.9)	q_{max} , b	Langmuir (1907)
Toth	$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e^{CS})^{\frac{1}{CS}}}$ (2.10)	q_{max} , b, CS	Toth (1971)
Sips	$q_e = \frac{q_{max} \cdot (b \cdot C_e)^{CS}}{1 + (b \cdot C_e)^{CS}}$ (2.11)	q_{max} , b, CS	Sips (1948)
BET	$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_s \cdot C_e}{(1 - K_L \cdot C_e) \cdot [1 + (K_s - K_L) C_e]}$ (2.12)	q_{max} , K_s , K_L	Brunauer <i>et al.</i> , (1938)

Isotermas de Freundlich

No caso do modelo isotérmico de Freundlich (Equação 2.8) o corante é considerado como sendo contido numa fase interna do volume da fibra (SIMU *et al.*, 2008). A isoterma de Freundlich é aplicada em situações onde a adsorção de corante na fibra não é limitada por um número de sítios de adsorção específicos e a fibra não se torna saturada com o corante.

De acordo com Aspland (1998) quanto mais corante é adicionado ao banho de tingimento, mais e mais corante é aderido à superfície da fibra. Neste caso após o tingimento é necessário a utilização de produtos fixadores para melhorar as propriedades de solidez do material tingimento.

As isotermas de Freundlich podem refletir o fato de que Inicialmente, as moléculas de corante adsorvem-se nas superfícies dos poros mais acessíveis da fibra, mas cada vez mais o corante deve penetrar nas áreas menos acessíveis, de modo que a adsorção torna-se mais difícil. As moléculas de corante podem até

mesmo adsorver sobre uma camada de moléculas de corante que já estão adsorvidas nas superfícies dos poros da fibra (BROADBENT, 2001).

Ainda destaca Aspland (1998) que as isotermas de Freundlich retratam o fato de que a superfície da fibra que as moléculas de corante são inicialmente adsorvidas é heterogênea, com sítios que tem diferentes energias de adsorção e não são igualmente disponíveis e também são indicativos de possibilidades de ligações não iônicas ou relativamente fracas entre o corante e a fibra.

Isoterma de Langmuir

De acordo com Atav (2012) a isoterma de Langmuir, Equação 2.9, é adequada para descrever a adsorção de corantes por certas fibras têxteis. Considerado em termos de tingimento, o postulado básico é que a adsorção do corante ocorre em locais específicos na fibra e que quando uma molécula de corante ocupa um sítio, este fica saturado e incapaz de uma adsorção posterior (CEGARRA *et al.*, 1981).

O modelo de Langmuir é válido para adsorção monocamada em uma superfície com um número finito de sítios idênticos, sendo que todos os sítios são energeticamente independentes da quantidade adsorvida, e assume que o sólido tem uma capacidade de adsorção limitada (LANGMUIR, 1918; LIMOUSIN *et al.*, 2007).

Bai & Song (2005) estudaram as propriedades do tingimento de super-microfibras e fibras convencionais de poliamida com corantes dispersos e a análise termodinâmica mostrou que a isoterma de adsorção das super-microfibras e das fibras convencionais seguem o modelo de adsorção de Langmuir.

Brody (1965) também considera que os corantes dispersos são adsorvidos em fibras de poliamida pelo mecanismo de Langmuir.

Isoterma de Toth

A isoterma de Toth, Equação 2.10, é aplicada em processos de adsorção heterogênea. É derivada da teoria potencial e assume uma distribuição de energia Gaussiana, onde grande parte dos sítios apresenta uma energia de adsorção abaixo da energia máxima de adsorção (ALLEN *et al.*, 2003).

Isoterma de Sips

O modelo de Langmuir-Freundlich, também conhecido como modelo de Sips, representado pela Equação 2.11, é capaz de descrever tanto o comportamento característico de adsorção do tipo Langmuir quanto o de Freundlich (JEPPU & CLEMENT, 2012).

O modelo de Sips, quando em baixas concentrações, segue o comportamento do modelo de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto que em altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação (DEBRASSI *et al.*, 2011).

Isoterma de BET

A isoterma de BET, Equação 2.12, foi desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (1938) e descreve o comportamento de adsorção multicamadas. Estes autores introduziram algumas considerações para estender o modelo da monocamada de Langmuir, criando o modelo da isoterma de BET, sendo que a adsorção da primeira camada de adsorbato segue as considerações introduzidas por Langmuir. Ao considerar que o processo de adsorção ocorre pela formação multicamada, dois tipos de sítios ativos devem ser considerados no material adsorvente: os sítios originais na superfície do adsorvente, que são intrínsecos ao material adsorvente onde ocorre a adsorção monocamada, e os sítios do adsorbato adsorvido, onde ocorre a adsorção da segunda camada e subsequentes camadas (multicamadas) de adsorção (WANG *et al.*, 1998; SCHEUFELE *et al.*, 2016)

O comportamento de adsorção multicamada e a capacidade de adsorção monocamada estão entre os parâmetros de adsorção que podem ser determinados utilizando o modelo isotérmico de BET. As isotermas de adsorção multicamadas apresentam geralmente uma forma sigmóide ou em forma de S (TIMMERMANN, 2003; EBADI *et al.*, 2009).

Podemos considerar as isotermas de adsorção como uma fase final dos processos de distribuição do corante sobre a fibra e o banho, sendo, portanto, necessário para ver em virtude de quais forças se realiza esta distribuição e quais

leis ou princípios são aplicáveis ao regulamento do processo de tingimento (CEGARRA *et al.*, 1981).

2.4.3. Tingimento de fibras poliamídicas com corantes dispersos

Dentre os vários tipos de poliamida, as que podem ser tingidas são a poliamida 6 e a poliamida 6.6. Estas poliamidas tem temperatura de transição vítrea baixa o que facilita o tingimento e possuem grupos terminais amino e carboxílico. A poliamida 6 é mais amorfa e possui um ponto de fusão mais baixo do que a poliamida 6.6, o seu tingimento com corantes dispersos é mais rápido e frequentemente apresentam melhor migração⁵, isso significa que a solidez a lavagem é um pouco menor em poliamida 6 (BROADBENT, 2001).

O tingimento de poliamida com corantes dispersos cobrem bem os barramentos de origem química, provenientes da variação das porcentagens de grupos amínicos terminais na fibra (SALEM, 2010).

De acordo com Broadbent (2001) o tingimento da poliamida com corantes dispersos são econômicos e fáceis de aplicar. Os corantes dispersos estão presentes no banho de tingimento como uma fina suspensão aquosa na presença de agentes dispersantes, a água dissolve uma pequena quantidade de corante na forma monomolecular. O tingimento ocorre pelas fibras extraírem continuamente pequenas quantidades de corante dissolvido na água. O corante que dissolve da superfície das partículas finas em suspensão constantemente reabastece o corante em solução. A poliamida atua como um solvente sólido em que o corante disperso é solúvel, o intervalo de temperatura para o tingimento situa-se entre 80° e 100°C.

A substantividade corante-poliamida pode ser considerada que surge em virtude de uma combinação de ligações de hidrogênio, forças de dispersão, bem como, possivelmente, forças de interação dipolo-dipolo e dipolo-induzido dipolo (BURKINSHAW, 1995). Sukanuma (1979) considera que os corantes dispersos são adsorvidos sobre os grupos amida da cadeia por ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo e forças de dispersão. Brody (1965) considera que a fibra de poliamida tem elementos estruturais semelhantes às de um cristal imperfeito e o

⁵ Migração: facilidade que o corante tem de se difundir novamente para a superfície da fibra e sofrer uma desorção, voltando para o banho de tingimento (SALEM, 2010).

tingimento com corantes dispersos ocorre preenchendo os vazios causados principalmente devido à dobragem da cadeia e a capacidade máxima de adsorção de corante da fibra é determinada pelas condições de empacotamento, um volume livre fixo no interior da fibra.

2.4.3.1. Tingimento de microfibras de poliamida

As microfibras de poliamida podem ser tingidas com as mesmas classes de corantes empregados no tingimento de poliamida de título convencional. No entanto, de acordo com Park & Koncar (2004), mesmo se não houver diferenças na estrutura química ou morfológica entre as microfibras e fibras convencionais, as microfibras exibem diferenças importantes relacionadas ao tingimento.

As diferenças no tingimento de microfibras são induzidas por diferentes áreas superficiais, que tem uma dupla influência. Primeiro, a taxa de difusão de moléculas de corante disperso nas microfibras é maior durante o tingimento, em segundo lugar, a intensidade de cor visual e instrumental das microfibras tingidas também apresentam diferenças, a maior extensão da reflexão de superfície, que é causada pela maior área superficial da microfibra, resulta em uma maior quantidade de corante necessária para a obtenção de uma mesma intensidade de cor de fios convencionais (BURKINSHAW & COLLINS, 1994; PARK & KONKAR, 2004; MAKHLOUF *et al.*, 2008).

2.4.3.2. Tingimento de poliamida com elastano

De acordo com Echeverría (1999) para os tecidos com elastano as temperaturas e os tempos de tingimento ficam limitados à qualidade desejada para o artigo final, sendo as temperaturas máximas de tingimento de 98°C a 100°C, pois em temperaturas mais elevadas, o elastano perde especialmente seu comportamento elástico.

Broadbent (2001) destaca que a capacidade de tingimento do elastano com corantes dispersos e corantes ácidos é semelhante a da poliamida. Poliamida e elastano são fibras que podemos denominar como bons “sócios”, dado que se podem utilizar os mesmos tipos de corantes para tingir ambas as fibras. Além disso, as condições de tingimento da poliamida não produzem danos ao elastano.

Os corantes dispersos tingem a poliamida e o elastano praticamente de forma igual (ECHEVERRÍA, 1999).

2.5. COLORIMETRIA

De acordo com Broadbent (2001) a medição de cor tornou-se uma ferramenta essencial na tinturaria têxtil para comparar amostras coloridas, determinando diferenças de cor e para a formulação de banhos de tingimento. Informações numéricas de cor são indispensáveis na indústria têxtil. Entender os fundamentos da medição de cor, ou colorimetria, é essencial para a otimização do uso dessa tecnologia.

2.5.1. O espaço CIELab

De acordo com Minolta (2013) o espaço de cor $L^*a^*b^*$, também conhecido como espaço de cor CIELab é na atualidade o mais popular dos espaços de cores uniformes utilizados para análise de cor. Este espaço de cor correlaciona consistentemente os valores de cor com a percepção visual.

Quando as cores são ordenadas, elas podem ser expressas em termos de tonalidade, luminosidade e saturação. Com a criação de escalas para esses atributos é possível expressar cores de forma precisa. Na Figura 2.12, o L^* indica a luminosidade e o a^* e b^* , são as coordenadas cromáticas.

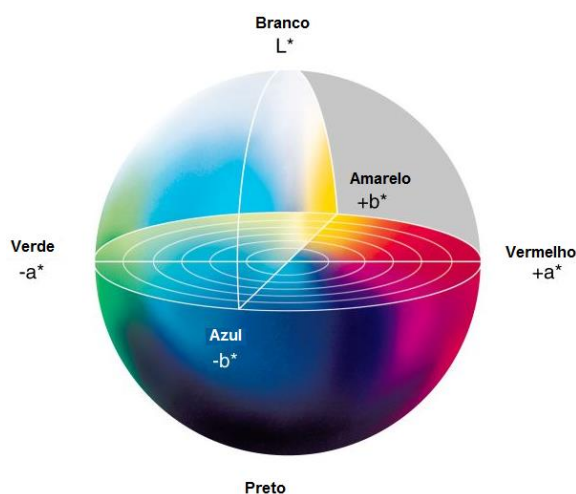


Figura 2. 12 – Espaço de cor CIELab. Fonte: Minolta (2007).

- **L* = Luminosidade**
- **a* = coordenada vermelho/verde** (+a indica vermelho e -a indica verde)
- **b* = coordenada amarelo / azul** (+b indica amarelo e -b indica azul)

O espaço de cor L*a*b* foi desenvolvido após a teoria de cores opostas, onde duas cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, ou amarelas e azuis ao mesmo tempo (MINOLTA, 2013).

No espaço de cor CIELab, a diferença total de cor entre dois estímulos, do padrão e da amostra, pode ser quantificada pela distância entre as duas posições do espaço uniforme CIELab, conforme a Equação 2.13 (SCHANDA, 2007; CIE 15, 2004; MINOLTA, 2013):

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2.13)$$

O desvio padrão da diferença total de cor ($\sigma_{\Delta E}$) é uma medida de uniformidade da cor (SAVARINO *et al.*, 1999; SAVARINO *et al.*, 2004).

Sendo:

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padr\tilde{a}o}$$

Diferença em mais claro e escuro
(+ = mais claro, - = mais escuro)

$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padr\tilde{a}o}$$

Diferença em vermelho e verde
(+ = mais vermelho, - = mais verde)

$$\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padr\tilde{a}o}$$

Diferença em amarelo e azul
(+ = mais amarelo, - = mais azul)

Um instrumento de medição faz de forma fácil à quantificação desses atributos de cor. Para isto são utilizados espectrofotômetros e colorímetros (MINOLTA, 2013).

2.6. CICLODEXTRINAS

As ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos cíclicos, constituídos de 6 a 8 ($\alpha = 6$, $\beta = 7$, $\gamma = 8$) unidades de D-(+)-glicopiranosose (Figura 2.13) unidas por ligações α -1,4, conforme Figura 2.14, e são formadas durante a degradação enzimática do amido pela enzima *ciclodextrina glicosil transferase* (CGTase) (SZEJTLI,1998; BEKERS *et al.*, 1991).

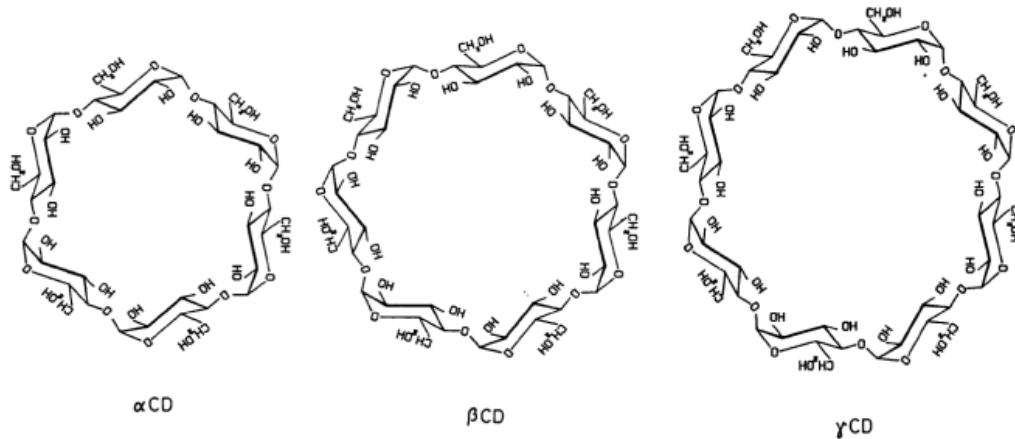


Figura 2. 13 - Estrutura da α -CD, β -CD e γ -CD. Fonte: Szejtli (2004).

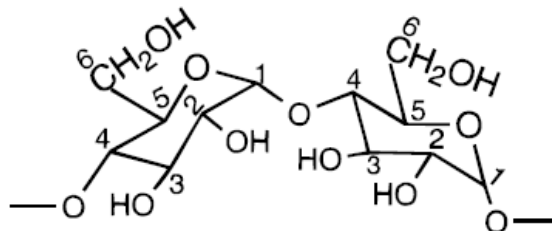


Figura 2. 14 - Ligação glicosídica α -1,4 entre duas unidades de D-glicopiranosose. Fonte: Connors (1997).

As ciclodextrinas apresentam-se na forma de “cones truncados”, no qual o lado externo é hidrofílico devido às hidroxilas primárias e secundárias das unidades de glicopiranosose e a cavidade interna apresenta caráter hidrofóbico, devido aos átomos de oxigênio envolvidos nas ligações glicosídicas em C-1 e C-4 e os átomos de hidrogênio ligados em C-3 e C-5 das unidades de glicopiranosose (Figura 2.15) (BRITTO *et al.*, 2004).

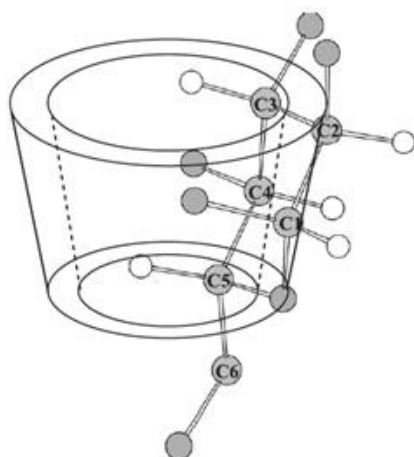


Figura 2. 15- Representação esquemática da estrutura tridimensional das CDs, mostrando as características estruturais definidas pelo arranjo das unidades de glicose. Fonte: Britto *et al.*, (2004).

A dimensão da cavidade é determinada pelo número de unidades de glicose constituintes da CD. No lado em que os grupos hidroxilas secundárias (C-2 e C-3) estão situados, o diâmetro da cavidade é maior do que no lado com as hidroxilas primárias (ligadas em C-6), conforme Figura 2.15, uma vez que a rotação livre da última reduz o diâmetro efetivo da cavidade (SZEJTLI, 1998; MATIOLI *et al.*, 2000; BRITTO *et al.*, 2004). A Tabela 2.6 apresenta algumas das características das CDs naturais, α -, β -, e γ -CD.

Tabela 2. 6 - Características físico-químicas das CDs naturais.

Propriedades	α -CD	β -CD	γ -CD
Nº de unidades de glicose	6	7	8
Fórmula empírica	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Solubilidade em água a 25°C (g L ⁻¹)	145	18,5	232
Diâmetro da cavidade (Å)	4,7 – 5,3	6,0 – 6,5	7,5 – 8,3
Volume aproximado da cavidade (Å ³)	174	262	427
Altura do tronco (Å)	7,9	7,9	7,9
Peso molecular	973	1135	1297

Fonte: Adaptado de Bekers *et al.*, (1991); Connors (1997); Szejtli (1998).

Devido ao arranjo estrutural das moléculas de glicose nas CDs é possível a utilização desses compostos como hospedeiros na formação de complexos de inclusão, despertando assim, grande interesse na área científica e tecnológica devido ao fato de formarem complexos do tipo receptor-substrato servindo como um ambiente único para reações químicas e possuírem a habilidade para formar complexos de inclusão com uma variedade de substâncias que tem suas propriedades alteradas pela complexação (BRITTO *et al.*, 2004; VENTURINI *et al.*, 2008).

Segundo Matioli *et al.*, (2010) a geometria e a polaridade das moléculas hóspedes são fatores determinantes para que ocorra a complexação. Portanto, esses fatores são limitantes para a formação de complexos com determinadas moléculas, sendo necessário conhecer as dimensões e características da molécula a ser encapsulada na cavidade da ciclodextrina.

2.6.1. Complexação com ciclodextrinas

Como descrito anteriormente, uma das características mais importantes das CDs é a sua habilidade em formar complexos de inclusão. A estrutura tridimensional das ciclodextrinas com cavidade hidrofóbica e exterior hidrofílico permite a formação de complexos de inclusão hidrossolúveis com uma grande variedade de moléculas, bem como alterar as suas propriedades físico-químicas, onde a principal condição é que o substrato possa se adaptar à sua cavidade, mesmo que parcialmente (VENTURINI *et al.*, 2008; ANDREAUS *et al.*, 2010).

Não serão formados complexos estáveis com moléculas hóspedes muito pequenas, porque estas irão escapar da cavidade da ciclodextrina, também se torna impossível a complexação de moléculas que não possam penetrar na cavidade, porém, se determinados grupos ou cadeia lateral da molécula volumosa conseguir se alojar na cavidade da CD, a formação do complexo torna-se possível (BEKERS *et al.*, 1991).

Desta forma é fundamental a escolha apropriada da CD para a formação do complexo, sendo que para moléculas pequenas é mais fácil formar complexos com α - e β -CD devido à compatibilidade do volume do substrato e da C. Já no caso da γ -CD, se o substrato for muito pequeno o encaixe torna-se desfavorável

devido ao tamanho muito maior da cavidade desta CD. O ajuste espacial é considerado o fator mais importante para reger o processo de complexação (VENTURINI *et al.*, 2008).

Segundo Andreaus *et al.*, (2010) moléculas (orgânicas) apolares ou com extremidade apolar podem ser encapsuladas nas CDs, tornando-se um complexo solúvel em água. Moléculas hidrofóbicas ou alguns resíduos hidrofílicos tem a mais alta substantividade pela cavidade da CD em solução aquosa. A hidratação de um complexo de CD com um hóspede hidrofóbico é favorecida energeticamente quando comparada com a hidratação separada dos componentes (BEKERS *et al.*, 1991).

Normalmente, são formados complexos 1:1 (CD:hóspede), porém, quando a molécula hóspede é muito longa para se alojar em uma cavidade, a sua outra extremidade também é responsável pela formação do complexo, sendo assim, podem ser formados complexos com estequiometrias 1:2, 2:1, 2:2, 3:1, 3:2, 4:5 (BEKERS *et al.*, 1991; VENTURINI *et al.*, 2008)

As CDs podem formar complexos em solução ou no estado sólido. Nos complexos sólidos, observa-se um firme arranjo hospedeiro:hóspede. No entanto, nos complexos formados em solução, a molécula incluída possui mais mobilidade (ANDREAUS *et al.*, 2010). Desde gases nobres a derivados de benzeno, corantes aromáticos e água podem ser encontrados inclusos em CDs, ou seja, elas apresentam habilidade de formar complexos com compostos sólidos, líquidos e gasosos (DEL VALLE, 2003; VENTURINI *et al.*, 2008).

Com a formação do complexo de inclusão, a característica da molécula hóspede é significativamente alterada. Estas alterações incluem modificações na reatividade química do substrato, que na maioria dos casos diminui, isto é, o hóspede é estabilizado, a fixação de substâncias muito voláteis, melhoria na solubilidade de compostos, estabilização de substâncias sensíveis à luz, calor e oxidação, proteção do ataque por micro-organismos, mascaramento de corantes ou pigmentos e atividade catalítica com substratos. Ocorrem ainda modificações nas propriedades espectrais do substrato, a molécula hóspede inicialmente hidrofóbica, é tornada hidrofílica sob complexação, portanto, a sua mobilidade cromatográfica é também alterada (SZEJTLI, 1998; VENTURINI *et al.*, 2008).

2.6.2. Mecanismo de complexação

Na formação do complexo em solução aquosa as extremidades da cavidade da CD isolada são abertas de forma que a molécula hóspede pode entrar no anel da CD por ambos os lados, conforme Figura 2.16. Na ausência da molécula hóspede, a cavidade levemente apolar é naturalmente ocupada por moléculas de água que são energeticamente desfavoráveis, dada a natureza da interação polar-apolar e, portanto, quando um substrato específico menos polar que a água é adicionado, as moléculas de água são substituídas. Considera-se que a força motriz da formação do complexo é a substituição das moléculas de água de entalpia elevada por uma molécula hóspede apropriada (MATIOLI *et al.*, 2000; VENTURINI *et al.*, 2008; ANDREAUS *et al.*, 2010).

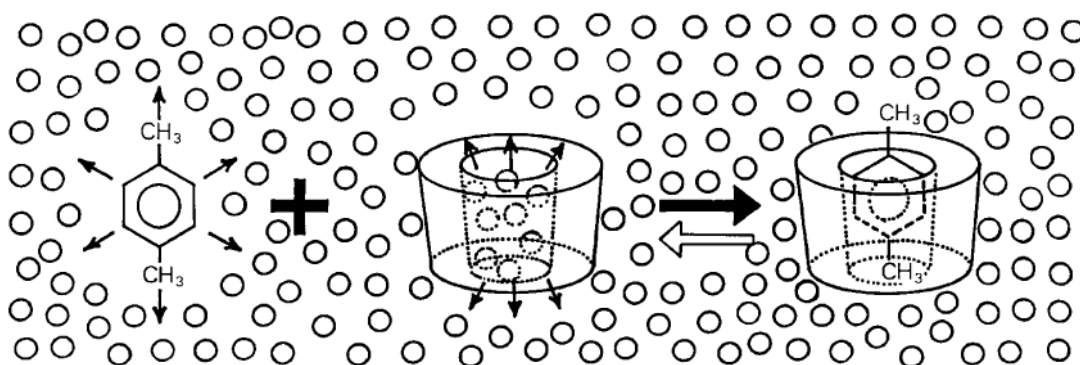


Figura 2. 16- Representação esquemática da formação do complexo de inclusão em CD, P-xileno é a molécula hóspede e os pequenos círculos representam as moléculas de água. Fonte: Adaptado de Szejtli (1998).

Andreas *et al.*, (2010) relatam que as suposições mais aceitas para justificar a formação dos complexos de inclusão com as CDs são interações hidrofóbicas, interações dipolo-dipolo e fatores de dispersão, assim como fatores estéricos. Desta forma, as moléculas interagem umas com as outras à medida que são influenciadas por forças decorrentes das características próprias de cada substância (VENTURINI *et al.*, 2008).

O sistema de complexação é consideravelmente influenciado por alguns fatores, como o tipo de ciclodextrina, as variações de temperatura, concentração e pH, a polaridade do solvente e também a presença de outros compostos, que afetam a estabilidade do complexo formado (GRIGORIU & POPESCU, 2011).

2.6.3. Métodos de complexão

Complexos com ciclodextrinas são facilmente formados, a escolha do método depende das características da molécula hóspede (CUNHA-FILHO & SÁ-BARRETO, 2007). A seguir são apresentados três métodos de complexação, incluindo a técnica utilizada neste trabalho.

Mistura física

Este método consiste em misturar a ciclodextrina com a molécula hóspede sem adição de água. É um método pouco eficiente, visto que a formação do complexo de inclusão pode levar vários dias para ser detectada. Há algumas exceções, tais como óleo de limão que atua como solvente, onde a encapsulação é completada em poucos minutos (HEDGES, 1998).

Amassamento

Neste método a ciclodextrina é macerada intensamente com uma mínima quantidade de água, formando uma pasta, e o “hóspede” é adicionado diretamente, sem o uso de qualquer solvente, seguindo-se um amassamento da mistura (FRÖMMING & SZEJTLI, 1994). Em escala laboratorial é realizada em um almofariz com auxílio de um pistilo, industrialmente a mistura dos componentes é efetuada em uma malaxadora. A secagem do material pode ser feita em estufa ou diretamente na malaxadora acompanhada de pulverização para uniformizar o tamanho de partícula (CUNHA-FILHO & SÁ-BARRETO, 2007).

Co-precipitação

O método de co-precipitação é o mais utilizado em laboratório. A molécula “hóspede”, ou sua solução, é adicionada em uma solução aquosa de ciclodextrina, com agitação. As condições são selecionadas de modo que a solubilidade do complexo é excedida e o complexo pode então ser recolhido como um precipitado por filtração ou centrifugação (HEDGES, 1998). Devido à grande quantidade de água utilizada, este método não é frequentemente utilizado para a

formação em grande escala de complexos devido ao tamanho dos tanques necessários, risco de formação de complexos de inclusão com solventes orgânicos e o longo tempo do processamento (HEDGES, 1998; CUNHA-FILHO & SÁ-BARRETO, 2007).

2.6.4. Aplicações de ciclodextrinas na área têxtil

Desde a primeira publicação sobre ciclodextrinas em 1891 e sua patente em 1952, as CDs tem sido de grande interesse para os pesquisadores, sendo estudadas para aplicação no campo industrial, em alimentos, fármacos, cosméticos, produtos domésticos, agroquímicos, têxteis, tecnologia química, entre outros (MATIOLI *et al.*, 2010; SZEJTLI, 1998; BHASKARA-AMRIT *et al.*, 2011).

Nos últimos anos observou-se um grande progresso no desenvolvimento de substâncias encapsuladas usando CDs, contudo na área têxtil, com aplicação no beneficiamento têxtil, onde são empregadas como auxiliares de tingimento e nos processos de lavagem, melhorando o rendimento e a uniformidade do tingimento e também na modificação de fibras (ANDREAUS *et al.*, 2010).

CDs nas formulações dos produtos químicos utilizados para a formação do fio, na sua engomagem e na lavagem de artigos têxteis (tensoativos), podem aumentar a solubilidade das substâncias apolares provenientes dos resíduos destes produtos, que são de difícil remoção e podem interferir nos processos subsequentes. As CDs formam complexos relativamente estáveis com diversos surfactantes, podem remover resíduos de surfactantes adsorvidos em fibras, melhorando a eficiência de acabamentos hidrofóbicos e eliminando a interferência inibidora de tensoativos em tratamentos enzimáticos (ANDREAUS *et al.*, 2010)

A encapsulação de corantes tem sido explorada com grande interesse. As ciclodextrinas possuem a capacidade de formar complexos de inclusão com corantes têxteis, modificando suas propriedades físico-químicas. A encapsulação de corantes pode ser utilizada para modificar características de solubilidade, estabilidade ou mesmo substantividade destes compostos para os materiais têxteis.

A atenção da comunidade científica relativamente à ciclodextrinas como agentes complexantes de corantes tem resultado em publicações interessantes,

como na descrição do comportamento da interação entre a CD e o corante e a sua influência no processo.

Shao *et al.*, (1997) investigaram as interações entre β -CD e vinte sete corantes solúveis em soluções aquosas por espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel. Os resultados mostraram que a β -CD tem a função de proteger os corantes para evitar que os corantes sejam afetados por sais e ácidos, e ainda tingimentos com corantes ácidos apresentaram um melhor rendimento em presença da β -CD, mesmo em condições fortemente ácidas.

Savarino *et al.*, (2004) realizaram ensaios de tingimento em fibras de poliamida, evidenciado um efeito positivo sobre a uniformidade e intensidade de cor na presença de β -CD, tanto quando adicionado como aditivo livre e quando adicionados como complexos previamente preparados com corantes.

Cireli & Yurdakul (2006) utilizaram β -CD no banho de tingimento de fibras celulósicas com corantes diretos e no processo de lavagem, um efeito retardante e de nivelamento foram observados no tingimento quando a ciclodextrina forma complexo com o corante, porém, esse efeito não é observado quando não há a formação de complexos, concluindo que a substantividade da β -CD pelo corante no banho depende do tamanho da molécula do corante e da planaridade de sua estrutura, agindo como retardante específico para os corantes onde ela forma complexos de inclusão.

Ferreira *et al.*, (2014) fizeram a comparação do tingimento de malhas de poliamida utilizando complexos de β -CD/corante disperso obtidos pelos métodos de mistura física e amassamento com o tingimento convencional, e obtiveram um aumento da intensidade colorística até oito vezes superior ao utilizar os complexos.

Parlati *et al.*, (2007) fizeram estudos de aplicação β -CD como aditivo em banhos de tingimento de fibras sintéticas (poliamida, poliéster), natural (algodão) e misturas de fibras de algodão/poliéster, aumentando a intensidade de cor e uniformidade das amostras tingidas, apresentando boa solidez à lavagem.

Carpignano *et al.*, (2010) utilizaram β -CD como substituto de um surfactante sintético no tingimento de poliéster com corantes dispersos, com a finalidade de reduzir o impacto ambiental dos banhos de tingimento, e obteve resultados positivos de uniformidade de cor, intensidade colorística, solidez e

exaustão de banho, comparáveis aos tingimentos utilizando surfactantes sintéticos.

Bendak *et al.*, (2010) realizaram tratamentos em tecidos de poliamida com β -CD e monoclorotriazinil- β -CD para melhorar as propriedades antimicrobianas e estabilidade térmica do tecido, obtiveram uma melhor uniformidade de cor no tingimento com corantes reativos, assim como uma melhora na solidez a lavagem e transpiração dos artigos tratados com as CDs.

Gharanjig *et al.*, (2013) investigaram a estabilidade de dispersão de corantes dispersos na presença de vários agentes tensoativos, uréia e β -CD. Os resultados obtidos mostraram que a estabilidade de dispersão de corantes dispersos foi melhorada na presença de β -CD juntamente com dispersante comercial e agente umectante. O mesmo efeito foi observado na estabilidade de dispersão do corante disperso no tingimento de tecidos de poliéster.

Segundo Bhaskara-Amrit *et al.*, (2011) a β -CD é a mais interessante das ciclodextrinas disponíveis, devido a sua facilidade de produção, facilidade de ligação a superfícies têxteis e o tamanho de sua cavidade que a torna adequado para hospedagem de uma gama de moléculas. A β -CD é a ciclodextrina mais importante em aplicações têxteis (VONCINA, 2010).

A inserção de novos produtos no setor industrial têxtil é plausível quando eles são utilizados em pequenas quantidades, são biodegradáveis e não prejudicam a qualidade do efluente. Além de serem biodegradáveis e obtidas de fontes renováveis, as CDs ajudam na biodegradabilidade de muitas substâncias orgânicas tóxicas do efluente. Para a transformação (oxidação) completa da β -CD em CO_2 e água são necessários 42 mols de oxigênio. As CDs não são tóxicas e não causariam irritações na pele ao serem utilizadas em tecidos (ANDREAUS *et al.*, 2010; BUSCHMANN *et al.*, 2001).

Conforme foi apresentado, vários estudos com CDs na área têxtil apresentaram resultados positivos, com isso pode ser destacado as inúmeras vantagens de se utilizar CDs no tingimento, como mudança na exaustão do banho, aumento da uniformidade e intensidade de cor, melhoria na degradabilidade do efluente, economia de corante, dentre outras. Porém, não foi encontrado nenhum trabalho que estude a cinética e o equilíbrio de adsorção do tingimento com ciclodextrinas e corantes dispersos em microfibras de poliamida. E ainda de acordo com Burkinshaw (1995) o tingimento de poliamida com

corantes dispersos tinha recebido pouca atenção até o ano de 1995, o que pode ser constatado ainda hoje com o baixo número de artigos disponíveis utilizando corantes dispersos em poliamida.

Desta forma, este trabalho vem para agregar na literatura o estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção de corante disperso utilizando β -CD no tingimento de microfibras de poliamida com elastano.

CAPITULO III

MATERIAIS E METÓDOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Matéria-prima

O tecido utilizado nos experimentos consiste de uma malha do tipo *Jersey* de microfibras de poliamida com elastano, com composição de 88% poliamida e 12% elastano, produzida com fios de poliamida com título de 78 f 68 dtex (1,14 dtex por filamento) e fios de elastano de 22 dtex, a malha possui gramatura de 200 g m² e foi fornecida pela empresa Princesa.

3.1.2. Reagentes químicos

O corante utilizado para o tingimento foi o vermelho disperso E-2BL 200% (C.I. *Disperse Red 60*), proveniente da Indústria *Golden Technology*. A fórmula molecular deste corante é C₂₀H₁₃NO₄ e possui massa molar de 331,32 g mol⁻¹ (*Chemical Book*, 2015). A estrutura química do corante é apresentada na Figura 3.1:

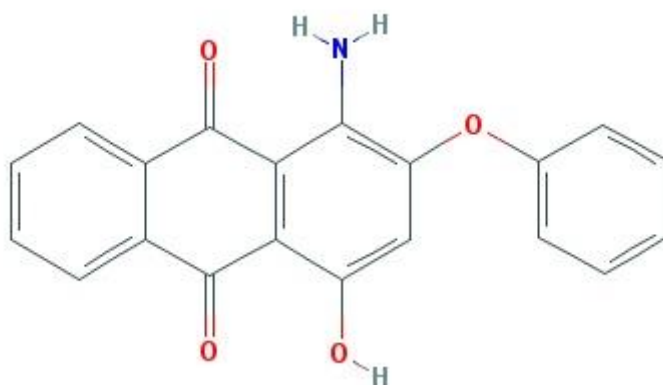


Figura 3. 1 - Estrutura química do corante disperso vermelho 60 (C.I. *Disperse Red 60*). Fonte: *Chemical Book* (2015).

Os produtos auxiliares utilizados no processo de tingimento foram: o dispersante Goldsolt dsp, o igualizante e dispersante Goldgen PES CONC e o umectante Goldwet RB, todos fornecidos pela empresa *Golden Technology*.

O Carbonato de sódio e emulgador não iônico INPALREDUX RDT utilizados nas etapas de lavagem antes e após o tingimento, foram fornecidos pela empresa Sintex tinturaria.

A β -ciclodextrina foi obtida da *Sigma-Aldrich*, designada comercialmente como CAVAMAX W7, com massa molar de $1134,98 \text{ g mol}^{-1}$ e 95% de pureza.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Caracterização do substrato têxtil, do corante vermelho 60, da β -CD e do complexo β -CD/corante vermelho 60.

Para caracterização da malha de microfibras de poliamida com elastano foram realizadas as análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A caracterização do complexo de inclusão β -CD/corante vermelho 60, da β -CD e do corante vermelho 60 foi realizada por espectroscopia FTIR.

A análise termogravimétrica por DSC foi realizada utilizando o analisador térmico Shimadzu DSC-60, foi pesado cerca de 6 mg da amostra de malha de microfibras de poliamida com elastano e esta foi aquecida de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 20 mL min^{-1} .

As análises de espectroscopia FTIR foram realizadas utilizando o espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum com acessório de refletância total atenuada (ATR - *Attenuated Total Reflectance*). O espectro da amostra de malha foi obtido a partir de 128 acumulações, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa espectral de 4000 a 650 cm^{-1} e o espectro do complexo β -CD/corante vermelho 60, do corante e da β -CD foram obtidos a partir de 32 acumulações, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa espectral de 4000 a 650 cm^{-1} .

3.2.2. Estrutura molecular

A estrutura molecular tridimensional do corante vermelho disperso E-2BL 200% (C.I. *Disperse Red 60*) foi construída utilizando o *software* Avogadro, sendo possível verificar as maiores extensões longitudinal e transversal da molécula.

3.2.3. Preparação dos complexos de β -CD/corante vermelho 60

A formação do complexo de inclusão foi realizada pelo método de amassamento (HEDGES, 1998, CUNHA-FILHO *et al.*, 2007) do corante disperso vermelho 60 com a β -CD. O corante foi colocado em um becker, adicionou-se a β -CD, na proporção molar de 2:1 (β -CD:Corante), e 0,1 mL de água destilada foi utilizada para umedecer a mistura e promover a inclusão. Com o auxílio de um bastão de vidro fez-se o amassamento durante 20 minutos, após fez-se a secagem em estufa em temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C por 12 horas.

3.2.4. Estimativa da concentração de corante pela técnica de espectrofotometria UV-Vis

Para estimar a concentração de corante remanescente no banho de tingimento foi utilizada a técnica de espectrofotometria UV-Vis. Para isso foi necessário a obtenção de duas curvas de calibração do corante disperso vermelho 60. Para obtenção do comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) do corante, auxiliares de tingimento e β -CD foi utilizado o espectrofotômetro da marca SHIMADZU modelo 1601DC, com leitura realizada entre 190 e 1100 nm. Foram preparadas soluções com concentrações de corante na faixa de 5 a 300 mg L⁻¹ a partir de soluções padrão das condições de tingimento I e II (seção 3.2.6) contendo corante, auxiliares, β -CD e água destilada, o valor do comprimento de onda de absorção máxima encontrado foi de 592 nm. A curva de calibração obtida com a solução padrão da condição de tingimento II foi utilizada para a condição de tingimento III. Foi verificado que toda faixa estudada apresentou o comportamento linear entre absorbância e concentração, conforme a Lei de *Beer-Lambert*. No Apêndice A são apresentados os espectros de absorção molecular do corante vermelho 60 nas concentrações de 50, 100 e 200 mg L⁻¹. As duas curvas de calibração são apresentadas no Apêndice B.

3.2.5. Pré-tratamento das malhas de microfibras de poliamida com elastano

As malhas de microfibras de poliamida com elastano foram lavadas em um banho-maria, utilizando uma relação de banho 1:50 (g:mL) com uma solução contendo $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de emulgador não iônico INPALREDUX RDT e $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de carbonato de sódio, durante 40 minutos, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta etapa de preparação é necessária para retirar impurezas provenientes do processo de fabricação do fio e tricotagem, que possam dificultar o acesso da solução de corante para a superfície da fibra. A secagem da malha foi realizada em temperatura ambiente de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.6. Cinética de adsorção do corante vermelho 60 no tingimento de malhas de microfibras de poliamida com elastano

Por meio da cinética de adsorção foi possível estimar o tempo mínimo necessário para atingir o equilíbrio entre a concentração de corante na solução e o substrato têxtil, durante o processo de tingimento. A Figura 3.3 apresenta o fluxograma do processo de tingir que será descrito seguir.

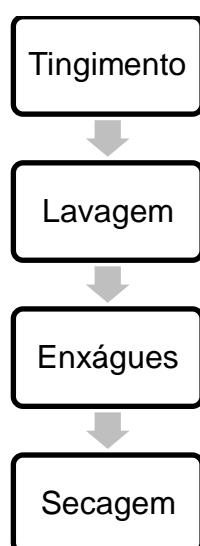


Figura 3. 2 – Fluxograma do processo de tingimento.

Os ensaios de tingimentos foram realizados por processo de esgotamento na máquina de tingir KIMAK modelo AT1-SW, seguindo o procedimento industrial

de tingimento, nas condições de temperatura e concentração de auxiliares das indústrias Sintex Tinturaria e *Golden Technology* e conforme Cegarra *et al.*, (1981).

Foi utilizado uma relação de banho 1:22 (g:mL) e todos os ensaios foram realizados utilizando a solução de tingimento com concentração inicial de corante de 454,54 mg L⁻¹ correspondendo a 1% de corante sobre o peso da fibra (s.p.f), 0,5 g L⁻¹ de Goldsolt dsp (dispersante) e 0,8 g L⁻¹ de Goldwet RB (umectante) e água destilada. Para avaliar a influência de complexos de β -CD/corante vermelho 60 e do dispersante e igualizante comercial Goldgen PES CONC no tingimento, três condições de tingimento foram consideradas, conforme segue:

Tingimento I: Em presença de complexos de β -CD/corante vermelho 60 previamente preparados na proporção molar 2:1 (β -CD:corante), sem o Goldgen PES CONC comercial na solução de tingimento.

Tingimento II: Em presença de 0,3 g L⁻¹ de Goldgen PES CONC (igualizante e dispersante comercial) na solução de tingimento.

Tingimento III: Sem a utilização Goldgen PES CONC comercial e sem β -CD na solução de tingimento.

Para as condições de tingimento II e III uma solução estoque de 10 g L⁻¹ foi preparada empastando o corante disperso vermelho 60 em água destilada morna (aproximadamente 40 °C) para sua dispersão antes de ser inserido ao banho de tingimento, devido ao fato de apresentar baixa solubilidade. No caso da condição de tingimento I, com complexos de β -CD/corante vermelho 60 previamente preparados, estes foram adicionados diretamente ao banho de tingimento. O processo de tingimento foi do tipo *all in*, ou seja, todos os produtos de tingimento foram inseridos no início do processo e não em dosagem.

As soluções de cada condição de tingimento foram aquecidas a 40 °C nos recipientes cilindros da máquina de tingir, e então uma amostra de 2 g de malha de microfibras de poliamida com elastano foi inserida em cada recipiente, neste momento estabeleceu-se o tempo zero e a temperatura foi elevada a 80 °C, a uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Após diferentes tempos de tingimento a amostra de malha de cada recipiente cilíndrico foi rapidamente retirada.

Após o tingimento as amostras de malha foram submetidas a um processo lavagem com a finalidade de remover o corante que não foi fixado durante o processo de tingimento. A lavagem foi realizada a 40°C, na máquina KIMAK

modelo AT1-SW, com uma relação de banho 1:50 (g:mL), em solução contendo 2,5 g L⁻¹ de emulgador não iônico INPALREDUX RDT, 2,5 g L⁻¹ de carbonato de sódio e água destilada por 40 minutos, conforme metodologia de Savarino *et al.*, (2004). Em seguida as amostras foram enxaguadas com água destilada e secas a temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C.

As concentrações de corante nos efluentes de tingimento foram aferidas conforme seção 3.2.4. A quantidade de corante adsorvida por grama de malha q (mg g⁻¹) foi estimada empregando a Equação 3.1:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{w} \quad (3.1)$$

Sendo:

C₀ é a concentração inicial de corante vermelho 60 na fase líquida (mg L⁻¹);

C_t é a concentração final de corante vermelho 60 na fase líquida após o tingimento (mg L⁻¹);

V é o volume da solução de tingimento (L);

W é a massa do tecido (g).

3.2.7. Isotermas de adsorção

Soluções de corante disperso vermelho 60, auxiliares e complexos de β-CD/corante vermelho 60 foram preparadas, conforme as condições de tingimento I, II e III (seção 3.2.6) com concentrações iniciais de corante variando de 100 mg L⁻¹ a 1300 mg L⁻¹ (0,22 a 2,86% s.p.f). Os experimentos de adsorção no equilíbrio foram realizados tingindo amostras de 2 g de malhas de microfibra de poliamida com elastano com estas soluções. A isoterma determinada para cada condição de tingimento corresponde à temperatura de 80 °C, no tempo de equilíbrio de 25 horas. Conforme descrito na seção 3.2.6, após o tingimento foi realizada a lavagem, enxágues e secagem das amostras. A Equação 3.1 foi utilizada para estimar a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio q_e (mg g⁻¹).

3.2.8. Diferença total de cor e uniformidade de cor

A diferença de total de cor (ΔE) entre amostras de malha de microfibras de poliamida com elastano tingidas e não tingida foi avaliada no espaço CIELab, utilizando o espectrofotômetro de remissão Datacolor modelo Spectrum 550. A média de quatro tomadas de cor em diferentes posições para cada amostra foi determinada, assim, com as médias das coordenadas $L^*a^*b^*$ foi estimada a diferença total de cor, utilizando a Equação 2.13. O desvio padrão da diferença total de cor ($\sigma_{\Delta E}$) foi utilizado como medida de uniformidade de cor (SAVARINO *et al.*, 2004; CARPIGNANO *et al.*, 2010).

3.2.9. Modelagem matemática

A modelagem matemática foi realizada com a finalidade de descrever os dados de equilíbrio e da cinética de adsorção do tingimento por meio de modelos disponíveis na literatura.

3.2.9.1. Equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais de equilíbrio obtidos para as três condições de tingimento estudadas, foram ajustados aos modelos de isotermas da Tabela 2.5 (seção 2.4.2.2).

3.2.9.2. Cinética de adsorção

Os dados experimentais da cinética de adsorção das três condições de tingimento estudadas, foram ajustados aos modelos matemáticos de força motriz linear, Equação 2.4, e ao modelo de pseudo-segunda ordem, Equação 2.6. A concentração de equilíbrio na malha de microfibras de poliamida com elastano q_{eq} (mg g^{-1}) foi determinada a partir da equação da isoterma de BET, Equação 2.12. Os valores determinados no estudo de equilíbrio foram utilizados para ajuste dos modelos matemáticos de força motriz linear e pseudo-segunda ordem, o balanço de massa na fase líquida foi determinado utilizando a equação 3.1.

3.2.9.3. Procedimento de identificação dos parâmetros dos modelos

Os parâmetros das isotermas de adsorção foram obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio e da busca pelo mínimo da função objetivo, representada pela Equação 3.2.

$$F_{OBJ} = \sum_{j=1}^n \left(\frac{q_{eq}^{exp} - q_{eq}^{mod}}{q_{eq}^{exp}} \right)^2 \quad (3.2)$$

Em que n é o número de dados experimentais, q_{eq}^{exp} (mg g^{-1}) é a concentração de corante na malha de microfibras de poliamida com elastano no equilíbrio obtida experimentalmente e q_{eq}^{mod} (mg g^{-1}) é a concentração de corante na malha calculada pelo modelo isotérmico, respectivamente.

O parâmetro dos modelos cinéticos (K_S e K_2) foi obtido a partir dos dados experimentais da cinética de adsorção e da busca pelo mínimo da função objetivo, representada pela Equação 3.3. O método de Rosenbrock foi utilizado para resolver as equações diferenciais do modelo cinético proposto.

$$F_{OBJ} = \sum_{j=1}^n \left(\frac{C^{exp} - C^{mod}}{C^{exp}} \right)^2 \quad (3.3)$$

Em que n é o número de dados experimentais, C^{exp} (mg L^{-1}) é a concentração de corante na fase líquida obtida experimentalmente e C^{mod} (mg L^{-1}) é a concentração de corante na fase líquida calculada pelo modelo cinético.

Nos procedimentos de busca, o método de otimização simplex, desenvolvido por Nelder & Mead (1965) foi utilizado. Os programas foram desenvolvidos utilizando o *software* Maple®. O ajuste dos modelos foi avaliado através da análise do coeficiente de determinação (R^2), da função objetivo (F_{OBJ}) e do critério de informação Akaike (AIC) que considera os diferentes números de parâmetros em cada modelo e também a correção (AICc) para pequenos tamanhos de

amostra (isto é, $n/p < 40$) (HURVICH & TSAI, 1991; BLANCO *et al.*, 2017), conforme Equações 3.4 e 3.5.

$$AIC = n * \ln \left(\frac{\sum_{j=1}^n (q_{exp,i} - q_{mod,i})^2}{n} \right) 2(p + 1) \quad (3.4)$$

$$AICc = AIC + \frac{2(p + 1)(p + 2)}{n - p - 2} \quad (3.5)$$

Em que $q_{exp,i}$ e $q_{mod,i}$ são as concentrações de corante na fase sólida dos dados experimentais e calculada pelo modelo isotérmico respectivamente, AICc é o critério de informação Akaike corrigido, n é o número de observações experimentais e p é o número de parâmetros do modelo ajustado.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização do substrato têxtil

A caracterização da malha de microfibras de poliamida com elastano comercial foi realizada conforme descrito na seção 3.2.1. Na Figura 4.1 é apresentado o espectro FTIR da malha de microfibras de poliamida com elastano. As bandas de absorção no infravermelho que caracterizam poliamidas são observadas em 3296 cm^{-1} relativo às vibrações de estiramento axial assimétrico do grupo [N-H] livre, 3073 cm^{-1} referente ao dobramento do grupo [N-H], 2933 cm^{-1} e 2862 cm^{-1} referentes ao estiramento assimétrico e simétrico [C-H] em CH_2 , respectivamente, 1635 cm^{-1} devido ao estiramento do grupo [C=O] da amida primária, 1536 cm^{-1} devido ao dobramento do grupo [N-H] e estiramento de [C-N] da amida secundária, 929 cm^{-1} devido ao estiramento de [C-CO], em 729 cm^{-1} referente ao balanço de $[\text{CH}_2]$ e em 682 cm^{-1} relativo ao dobramento do grupo [N-H] (ENLOW, *et al.*, 2005; PAVIA *et al.*, 2010).

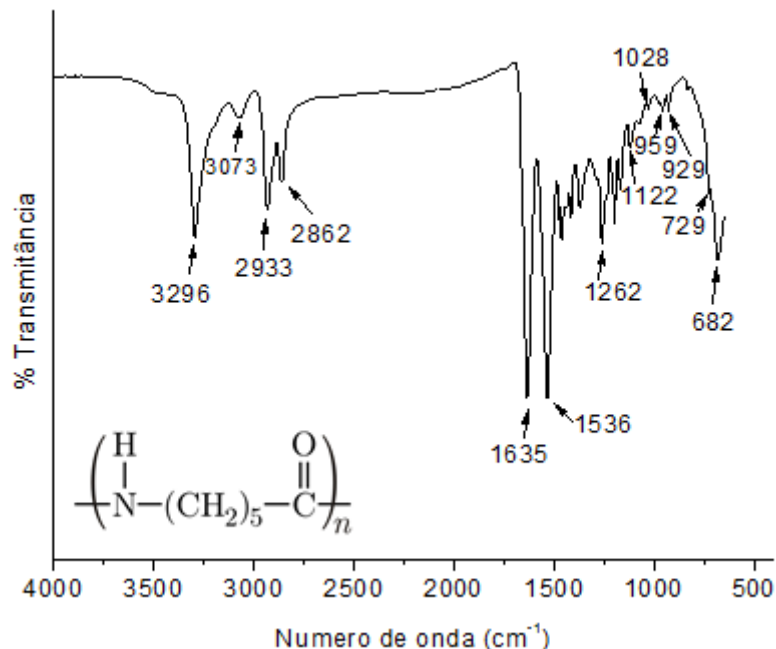


Figura 4. 1 - Espectros de absorção no infravermelho da malha de microfibras de poliamida 6 com elastano.

No Brasil são produzidos e consumidos fios de fibras e filamentos de poliamida tipo 6 ou 6.6, e de acordo com Guilén (1964) os espectros de absorção no infravermelho das poliamidas se diferenciam com clareza na região abaixo de 1350 cm^{-1} , onde as variações das bandas de absorção podem ser relacionadas com o sentido das funções CO-NH e com a paridade na quantidade de grupos CH_2 . A diferenciação entre esse dois polímeros de acordo com Enlow *et al.*, (2005) e Guilén (1964) ocorrem nas bandas observadas em 1262 cm^{-1} referente ao balanço de $[\text{CH}_2]$, 1122 cm^{-1} devido ao estiramento dos grupos $[\text{C-C e CO-NH}]$, 1028 cm^{-1} e 959 cm^{-1} referentes ao estiramento $[\text{CO-NH}]$, que são bandas em posições características da poliamida 6. A poliamida 6, de número ímpar de grupos CH_2 , se caracteriza pela ausência da banda correspondente a 1220 cm^{-1} , e pela ausência das bandas em 1140 cm^{-1} e 1273 cm^{-1} que são bandas de absorção em posições características da poliamida 6.6 devido a orientação alternada das funções $[\text{CO-NH}]$.

A partir da identificação das bandas espectrais e comparação do espectro obtido da malha de microfibras de poliamida com elastano com a ASTM D276 as bandas observadas são bandas características da poliamida 6, concordando com os trabalhos de Rotter & Ishida (1992), Maillo *et al.*, (2004) e Luna *et al.*, (2014).

Na Figura 4.2 é apresentada a curva de DSC da malha de microfibras de poliamida com elastano, a qual fornece uma quantidade substancial de informação de caracterização do material, três eventos podem ser observados. O primeiro evento é a transição vítrea (T_g) do material em aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}$, que esta relacionada com a mobilidade das cadeias poliméricas na fase amorfa. Após a transição vítrea do material, dois picos de fusão endotérmicos são observados em $T_{\text{fusão}1} \approx 218\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{fusão}2} \approx 228\text{ }^\circ\text{C}$, que estão relacionadas ao desaparecimento total da cristalinidade do material.

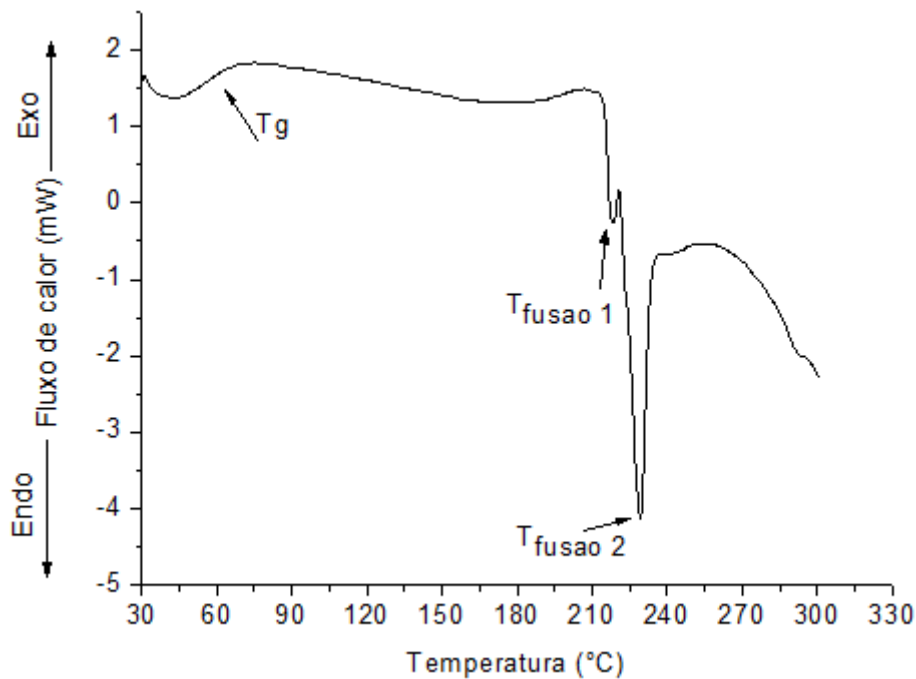


Figura 4. 2 - Curva de DSC da malha de microfibra de poliamida com elastano

As características térmicas particulares da amostra de malha de microfibra de poliamida com elastano são consistentes com as propriedades da poliamida 6, pois de acordo com Cook (2001) e Yang (2007) a temperatura de transição vítrea da poliamida 6 situa-se entre 45-75°C e a temperatura de fusão entre 215-228°C.

As fibras de poliamida 6 apresentam as fases cristalinas e amorfas, sendo a fase amorfa constituída por componentes isotrópicos a anisotrópicos, e possui duas formas cristalinas comuns, forma α - e γ -, conforme Figura 4.3, sendo que estas duas formas cristalinas coexistem nas fibras em várias porcentagens, dependendo das condições de processamento. A forma cristalina α - é constituída por cadeias *zig-zag* planar totalmente estendida e como resultado as cadeias antiparalelas adjacentes estão ligadas por ligações de hidrogênio, sendo a forma cristalina mais estável e, portanto, a temperatura de fusão $T_{\text{fusão}2}$ é associada a esta forma cristalina. A forma cristalina γ - é composta por folhas plissadas de cadeias paralelas, a temperatura de fusão $T_{\text{fusão}1}$ é associada a esta forma cristalina, na qual a ligação de hidrogênio ocorre entre as cadeias paralelas (LIU *et al.*, 2007; SAEED & PARK, 2012).

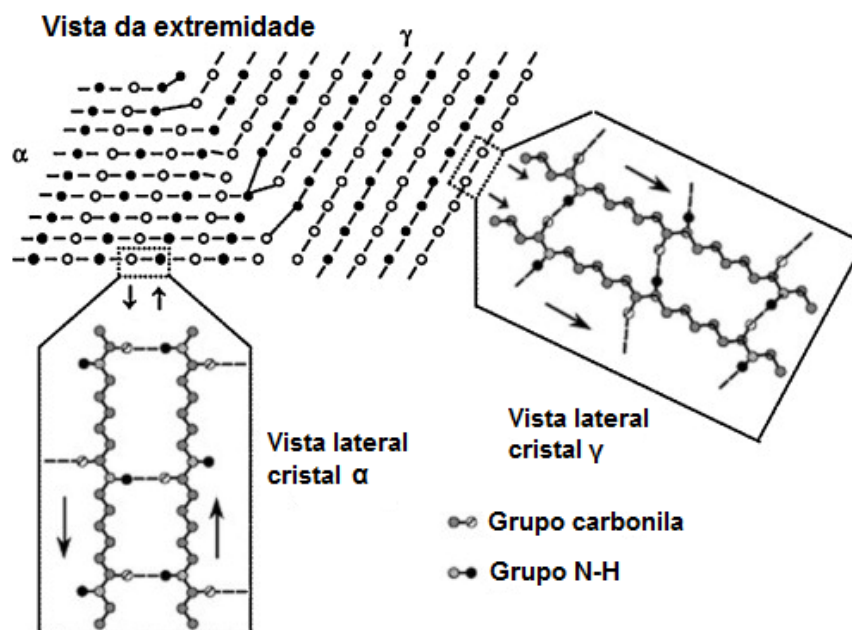


Figura 4. 3 – Esquema das formas cristalinas α e γ da poliamida 6, como visto a partir da extremidade e visão lateral de cada cristal. Círculos fechados e abertos representam eixos de cadeia que se projetam para fora e para dentro da página, respectivamente. Ligações de hidrogênio entre cadeias de poliamida são representadas por linhas tracejadas. Fonte: Adaptado de Zhou *et al.*, (2013).

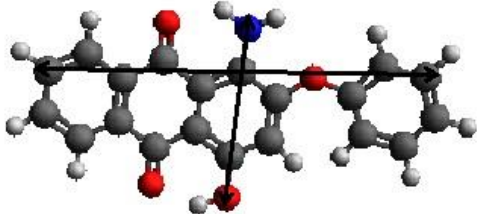
A partir das análises de espectroscopia FTIR e DSC é possível caracterizar o material comercial como poliamida 6, a presença do elastano não pode ser confirmada com as análises apresentadas, apenas visualmente fazendo a desmalhagem da malha. A caracterização do substrato têxtil é de grande importância, visto que o tipo de polímero que constitui a fibra e suas características térmicas influenciam as propriedades do tingimento, como a migração do corante, a taxa de tingimento e a solidez, como descrito na seção 2.4.3.

4.2. Geometria molecular do corante

A estrutura molecular do corante disperso vermelho 60 foi obtida conforme apresentado na seção 3.2.2, sua geometria molecular é apresentada na Tabela 4.1. A representação da estrutura molecular do corante e seu dimensionamento são de grande importância, pois para que ocorra a complexação entre uma molécula hóspede e a ciclodextrina (CD), a molécula hóspede deve apresentar dimensões compatíveis com o tamanho da cavidade da CD, mesmo que parte da

molécula, sendo a principal condição para a formação do complexo (HARATA 1998; VENTURINI *et al.*, 2008; ANDREAUS *et al.*, 2010).

Tabela 4. 1- Geometria molecular do corante disperso vermelho 60 (C.I. Red 60).

Estrutura	Fórmula molecular	Dimensões (Å)
	$C_{20}H_{13}NO_4$	Longitudinal = 12,14 Transversal _{máx} = 6,59
<p style="text-align: center;"> Hidrogênio Carbono Nitrogênio Oxigênio </p>		

Como pode ser observada na Tabela 4.1, a molécula de corante vermelho 60 apresenta dimensão transversal máxima de 6,59 Å, sendo ligeiramente maior que o diâmetro da cavidade da β -CD (6,5 Å) e possui dimensão longitudinal de 12,14 Å que é superior a altura do cone da β -CD (7,9 Å). Os valores das dimensões encontradas no corante indicam que a complexação não poderá ocorrer de forma integral e que o corante não pode ser incluído na cavidade de uma única molécula de β -CD, no entanto, Venturini *et al.*, (2008) e Andreaus *et al.*, (2010) destacam em seus trabalhos que a complexação da β -CD com corantes pode ocorrer de forma parcial ou integral, fator que permite, portanto, que o corante possa ser complexado parcialmente. Outro fator importante destacado por Takahashi (1998) é em relação à dimensão longitudinal da molécula hóspede, de acordo com o autor quando uma molécula hóspede é muito longa para se acomodar na cavidade da β -CD, a sua outra extremidade também é responsável pela formação do complexo, e ainda de acordo com Szjetili (1998) complexos podem se formados com estequiometrias (CD:hóspede) 1:2, 2:1, 2:2, 3:1, etc. Neste caso, tendo mais de uma molécula de β -CD o tamanho longitudinal da molécula do corante vermelho 60 não seria um agravante, e portanto, neste trabalho foi utilizada uma estequiometria 2:1 (β -CD:corante).

4.3. Análise por espectroscopia FTIR do corante disperso vermelho 60, da β -CD e dos complexos de β -CD/corante vermelho 60.

A análise de formação dos complexos, da β -CD e do corante disperso vermelho 60, foi realizada por espectroscopia FTIR conforme descrito na seção 3.2.1. De acordo com Li *et al.*, (2007) a espectroscopia FTIR é uma técnica frequentemente utilizada para comprovar a presença da molécula hóspede e hospedeira em complexos de inclusão com ciclodextrina no estado sólido. Na Figura 4.4 são apresentados os espectros FTIR da β -CD, do corante vermelho 60 e dos complexos β -CD/corante vermelho 60.

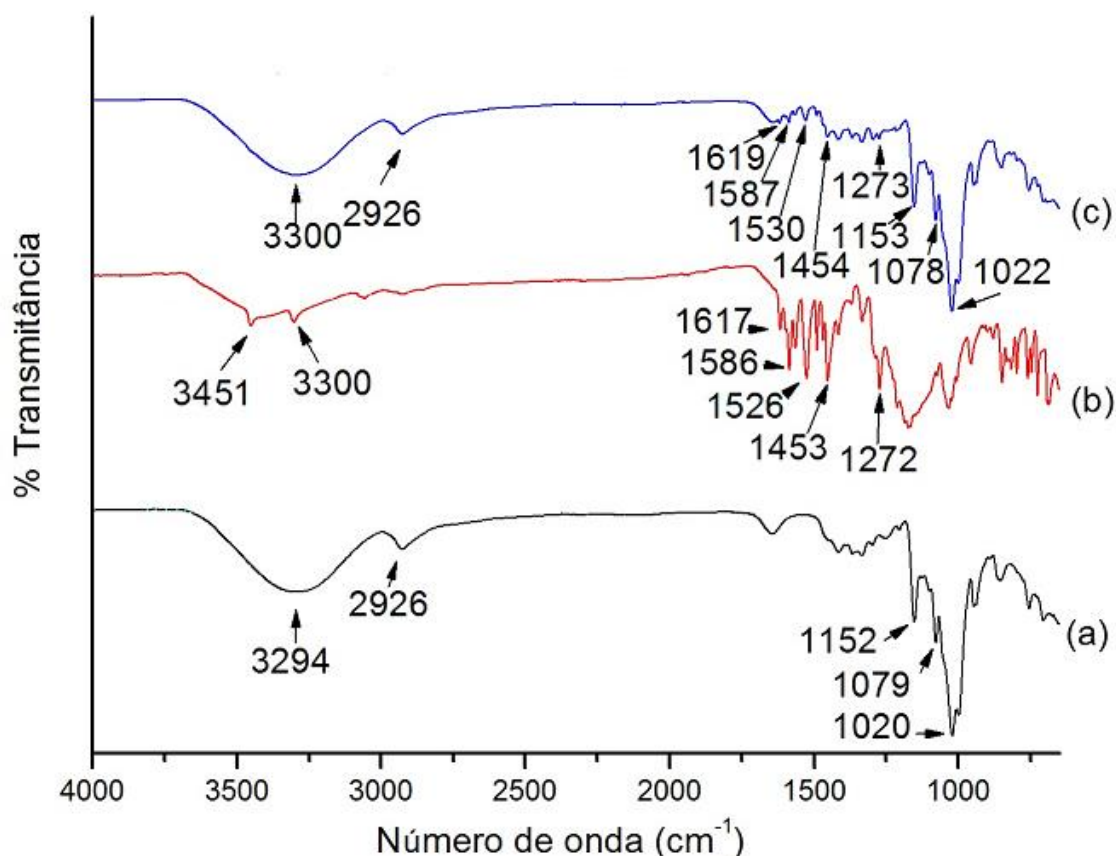


Figura 4. 4 – Espectros FTIR da (a) β -CD, (b) corante vermelho 60 e (c) complexos β -CD/corante vermelho 60.

No espectro de infravermelho da β -CD, Figura 4.4 (a), bandas de absorção foram observadas em 3294 cm^{-1} referentes às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico [OH] dos diferentes grupos hidroxilas da β -CD, em 2926 cm^{-1} devido às vibrações de estiramento [CH] dos grupos CH e CH_2 , em 1079 cm^{-1} e 1152 cm^{-1} referentes às vibrações de estiramento [C-C-O] de álcool primário e secundário,

respectivamente. A banda de absorção observada em 1020 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento [C-O] de éter, resultante das ligações glicosídicas [C-O-C]. Resultados semelhantes foram observados por Sambasevam *et al.*, (2013), Rabadiya *et al.*, (2013), Aguiar *et al.*, (2014) e Mena *et al.*, (2015).

No espectro do corante disperso vermelho 60, Figura 4.4 (b), bandas de absorção foram observadas em 3451 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} que são associadas às vibrações de estiramento dos grupos funcionais [OH] e [NH₂], respectivamente, $1586\text{-}1617\text{ cm}^{-1}$ e $1453\text{-}1526\text{ cm}^{-1}$ que são separadamente atribuídas ao grupo funcional [C=O] e ao estiramento [C=C] do benzeno na estrutura da antraquinona e em 1272 cm^{-1} associada com a vibração de estiramento [C-N], concordando com os trabalhos de Ukponmwan *et al.*, (1999) e El-Sayed *et al.*, (2012).

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam as diferenças na posição das bandas de absorção entre a β -CD e o complexo de inclusão β -CD/corante vermelho 60 e entre o corante vermelho 60 e o complexo de inclusão β -CD/corante vermelho 60, respectivamente. Em ambas as tabelas podem ser observadas pequenos deslocamentos das bandas dos diferentes grupos funcionais da β -CD e do corante vermelho 60 no complexo de inclusão. De acordo com Hamdi *et al.*, (2010) deslocamentos das bandas dos grupos funcionais da molécula hóspede e hospedeira no espectro FTIR são indicativos de formação de complexos de inclusão e estes deslocamentos das bandas também foram verificados nos trabalhos de Youming *et al.*, (2008), Sambasevam *et al.*, (2013), Aguiar *et al.*, (2014) e Mena *et al.*, (2015) em complexos com β -CD.

Tabela 4. 2 – Comparação entre a posição das bandas de absorção da β -CD e do complexo de inclusão β -CD/corante vermelho 60

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})		Deslocamentos (cm^{-1})
	β -CD	Complexo de inclusão	
[OH]	3294	3300	+6
[CH ₂]	2926	2926	-
[OH]	1644	1642	-2
[C-C-O]	1152	1153	+1
[C-C-O]	1079	1078	-1
ν [C-O-C]	1020	1022	+2

Tabela 4. 3 - Comparação entre a posição das bandas de absorção do corante vermelho 60 e do complexo de inclusão β -CD/corante vermelho 60.

Grupo funcional	Frequência (cm ⁻¹)		Mudanças (cm ⁻¹)
	Corante vermelho 60	Complexo de inclusão	
v[C=O]	1586	1587	+1
	1617	1619	+2
v[C=C]	1453	1454	+1
	1526	1530	+4
v[CN]	1272	1273	+1

Na região de 1250-1650 cm⁻¹ podem ser observadas mudanças no espectro do complexo de inclusão (Figura 4.4c) em relação ao espectro da β -CD (Figura 4.4a). As bandas características do corante vermelho 60 em 1617 cm⁻¹, 1586 cm⁻¹, 1526 cm⁻¹ e 1453 cm⁻¹ tiveram uma acentuada redução de intensidade no espectro do complexo de inclusão, sugerindo que possivelmente há a formação destes complexos, visto que a inserção de uma molécula-hóspede no interior da cavidade da β -CD provoca uma restrição conformacional, reduzindo a vibração das moléculas encapsuladas e, portanto, reduzindo a intensidade do sinal (AGUIAR *et al.*, 2014).

De acordo com Parlatti *et al.*, (2007) deslocamentos pequenos, mas significativos, de picos e variações discretas de suas intensidades são observadas na formação de complexo entre corantes e β -CD, podendo ser sugerido neste caso, um acoplamento físico entre o corante vermelho 60 e a β -CD.

4.4. Cinética de adsorção do corante vermelho 60

Foram realizados tingimentos nas condições I (complexos β -CD/corante vermelho 60), II (Goldgen PES CONC) e III (sem β -CD e sem Goldgen PES CONC), conforme seção 3.2.6. Na Figura 4.5 são apresentados os dados experimentais da cinética de adsorção do corante disperso vermelho 60 nas condições de tingimento I, II e III, (a) no tempo de até 36 horas (2160 minutos) e (b) até 5 horas (300 minutos) para melhor visualização da fase de adsorção inicial, respectivamente.

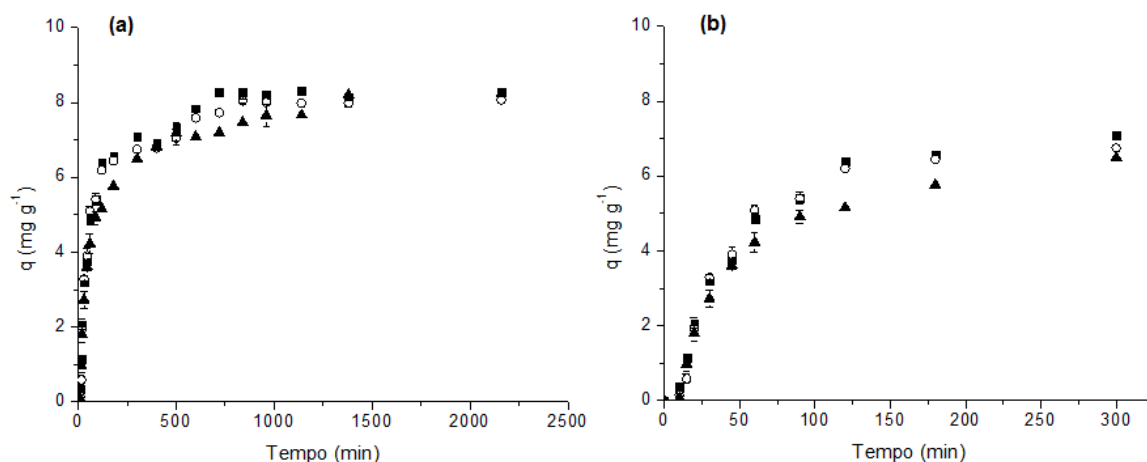


Figura 4. 5 – Cinética de adsorção do corante disperso vermelho 60 nas condições de tingimento I (■) com complexos de β -CD/vermelho 60, II (○) Goldgen PES CONC e III (▲) sem β -CD e sem Goldgen PES CONC. $C_0=454,54 \text{ mg L}^{-1}$, $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, (a) 0 a 36 horas e (b) 0 a 5 horas.

Pode ser observado na Figura 4.5 (a) que o equilíbrio de adsorção foi atingido em tempos diferentes para cada condição de tingimento. No tempo de aproximadamente 720 minutos (12 horas) o equilíbrio de adsorção foi alcançado para a condição de tingimento I (β -CD/corante vermelho 60), em aproximadamente 840 minutos (14 horas) foi alcançado o equilíbrio de adsorção para a condição de tingimento II (Goldgen PES CONC) e no tempo de aproximadamente 1440 minutos (24 horas) o equilíbrio de adsorção foi alcançado para a condição de tingimento III (sem β -CD e sem Goldgen PES CONC). A taxa de adsorção foi rápida nas fases iniciais e diminuiu gradualmente com o tempo até o equilíbrio, mostrando que o processo de adsorção do corante disperso vermelho 60 pela malha de microfibras de poliamida com elastano é favorável. O tempo de equilíbrio encontrado para a condição de tingimento III coincide com o tempo de equilíbrio encontrado por Choi *et al.*, (2001) que em seus trabalhos encontraram o tempo de equilíbrio de aproximadamente 24 horas para o tingimento de poliamida 6 com o corante disperso violeta 1 (C.I. *Disperse Violet 1*) na temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ como neste estudo, no entanto, Viallier & Jordan (2001) encontraram o equilíbrio de adsorção dos corantes dispersos azul 73 (C.I. *Disperse Blue 73*) e amarelo 42 (C.I. *Disperse Yellow 42*) em poliamida no tempo de aproximadamente 90 minutos, na temperatura de $105 \text{ }^\circ\text{C}$ e Makhoulouf *et al.*, (2008) encontraram o tempo de equilíbrio de 120 minutos para o tingimento de

microfibras de poliamida com o corante disperso amarelo 42 (C.I. *Disperse Yellow* 42) na temperatura de 105 °C. Estas diferenças no tempo de equilíbrio podem estar relacionadas ao título da fibra, convencional ou microfibra, a temperatura de tingimento, o tamanho molecular do corante e a presença e o tipo de auxiliares, que como neste estudo os tingimentos apresentaram tempos de equilíbrio diferentes conforme a utilização de complexos de β -CD/corante vermelho 60, do agente dispersante e igualizante Goldgen PES CONC e sem a utilização de β -CD e Goldgen PES CONC.

Na Figura 4.6 é apresentada a diferença total de cor das amostras das condições de tingimento I, II e III em função do tempo de tingimento (a) 0 a 36 horas e (b) 0 a 5 horas, estimada conforme seção 3.2.8.

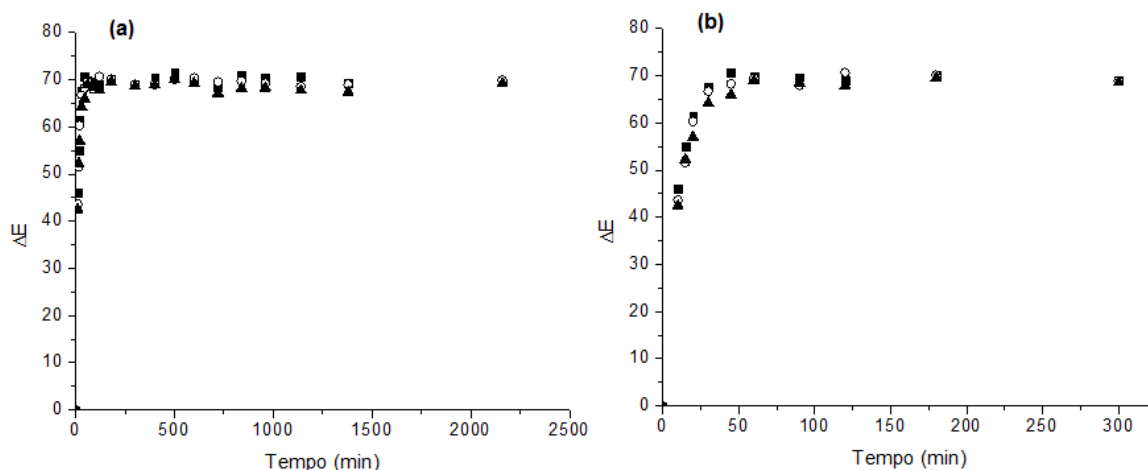


Figura 4. 6 – Efeito do tempo de tingimento na diferença total de cor (ΔE) das amostras das condições de tingimento I (■) com complexos de β -CD/vermelho 60, II (○) Goldgen PES CONC e III (▲) sem β -CD e sem Goldgen PES CONC. $C_0=454,54 \text{ mg L}^{-1}$, $T=80 \text{ °C}$, (a) 0 a 36 horas e (b) 0 a 5 horas.

Pode ser observado na Figura 4.6 (b) que o tempo de equilíbrio para a diferença total de cor das amostras de todas as condições de tingimento acontece em aproximadamente 60 minutos de tingimento. Isso significa que o aumento da adsorção de corante para além de 60 minutos pouco influencia na diferença total de cor das amostras. Em tempos superiores, por exemplo, em 1140 minutos a quantidade de corante adsorvida na condição de tingimento I ($q = 8,14 \text{ mg g}^{-1}$) apresenta-se 1,67 vezes maior que a quantidade adsorvida em 60 minutos ($q = 4,85 \text{ mg g}^{-1}$), e o fato de não apresentar diferenças significativas de cor nas

amostras pode ser atribuída a melhor distribuição do corante na fibra em tempos superiores e ainda de acordo com Makhoul *et al.*, (2008) o corante disperso se encontra nos microporos da poliamida como agregados e não como moléculas simples, não ocorrendo aumento na intensidade de cor conforme os agregados são formados com a maior concentração de corante na fibra.

De acordo Cegarra *et al.*, (1981) muitas vezes se tem a impressão de ter alcançado o equilíbrio de adsorção, pois a fibra aparenta estar bem tingida, porém só está superficialmente, causando problemas de má solidez, e neste caso, a forma mais coerente é analisar a distribuição do corante entre a fibra e o banho. Com a finalidade de assegurar que todas as condições de tingimento atingiram o equilíbrio de adsorção do corante vermelho 60 pela malha de microfibras de poliamida com elastano, foi utilizado o tempo de 25 horas para investigar o equilíbrio de adsorção para todas as condições de tingimento estudadas.

Na Figura 4.7 é apresentada a cor das amostras, com seus respectivos valores de diferença total de cor (ΔE) e desvio padrão da diferença total de cor ($\sigma_{\Delta E}$), que é uma medida de uniformidade da cor das amostras.

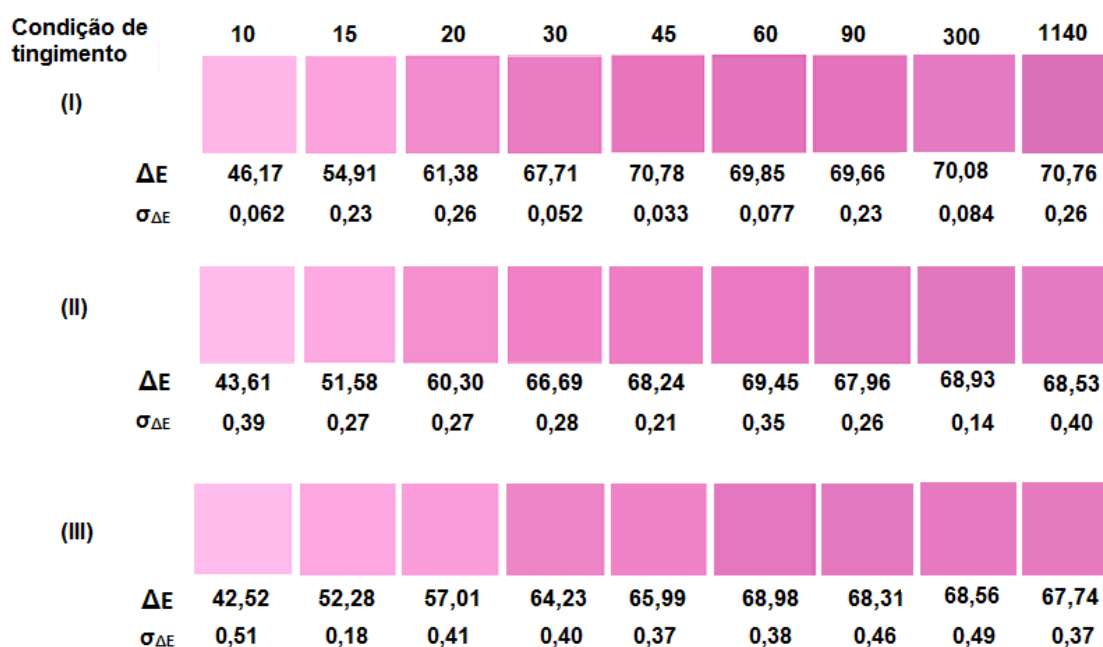


Figura 4. 7 – Cor e uniformidade de cor das amostras de malha de microfibras de poliamida com elastano tingidas nas condições de tingimento I, II e III.

Pode ser observado na Figura 4.7 que as amostras tingidas na condição de tingimento I com complexos de β -CD/vermelho 60 apresentaram menor desvio

padrão da diferença total de cor ($\sigma_{\Delta E}$), o que significa uma melhor uniformidade de cor, resultados semelhantes foram observados por Savarino *et al.*, (2000), Savarino *et al.*, (2004) e Carpignano *et al.*, (2010). Pode ser observado também na Figura 4.7, que as amostras tingidas na condição de tingimento I apresentaram maior diferença total de cor (ΔE) nos tempos iniciais. Este fato pode ser associado a maior solubilidade do corante no banho de tingimento ao formar complexos com β -CD e, portanto, uma maior quantidade de corante disponível para o tingimento. Com resultados positivos de uniformidade de cor utilizando β -CD, comparável com o igualizante comercial, pode-se dizer que a β -CD assegura qualidade no tingimento, sendo um possível substituto do surfactante sintético para o tingimento de microfibras de poliamida com corantes dispersos.

4.4.1. Mecanismo de transferência de massa

O mecanismo de adsorção de corante no tingimento de têxteis normalmente envolve algumas etapas sequenciais: 1) migração do corante do seio da fase líquida para a camada limite da fibra; 2) adsorção do corante na superfície da fibra; 3) difusão intrapartícula do corante nos poros da fibra e 4) interação do corante com os sítios ativos da fibra. O modelo de difusão intrapartícula, representado pela Equação 2.7, proposto por Weber e Morris (1963) pode ser utilizado para determinar a etapa limitante no processo de transferência de massa.

O modelo de difusão intrapartícula tem sido utilizado por diversos autores (ALLEN *et al.*, 1989; CHEUNG *et al.*, 2007; CRINI, 2008; GAMAL *et al.*, 2010; MÓDENES *et al.*, 2015) para descrever a constante da taxa de difusão intrapartícula. Utilizando este modelo foram construídos gráficos para as condições de tingimento I, II e III de q (mg g^{-1}) em função de $t^{0,5}$ ($\text{min}^{0,5}$) que são apresentados na Figura 4.8.

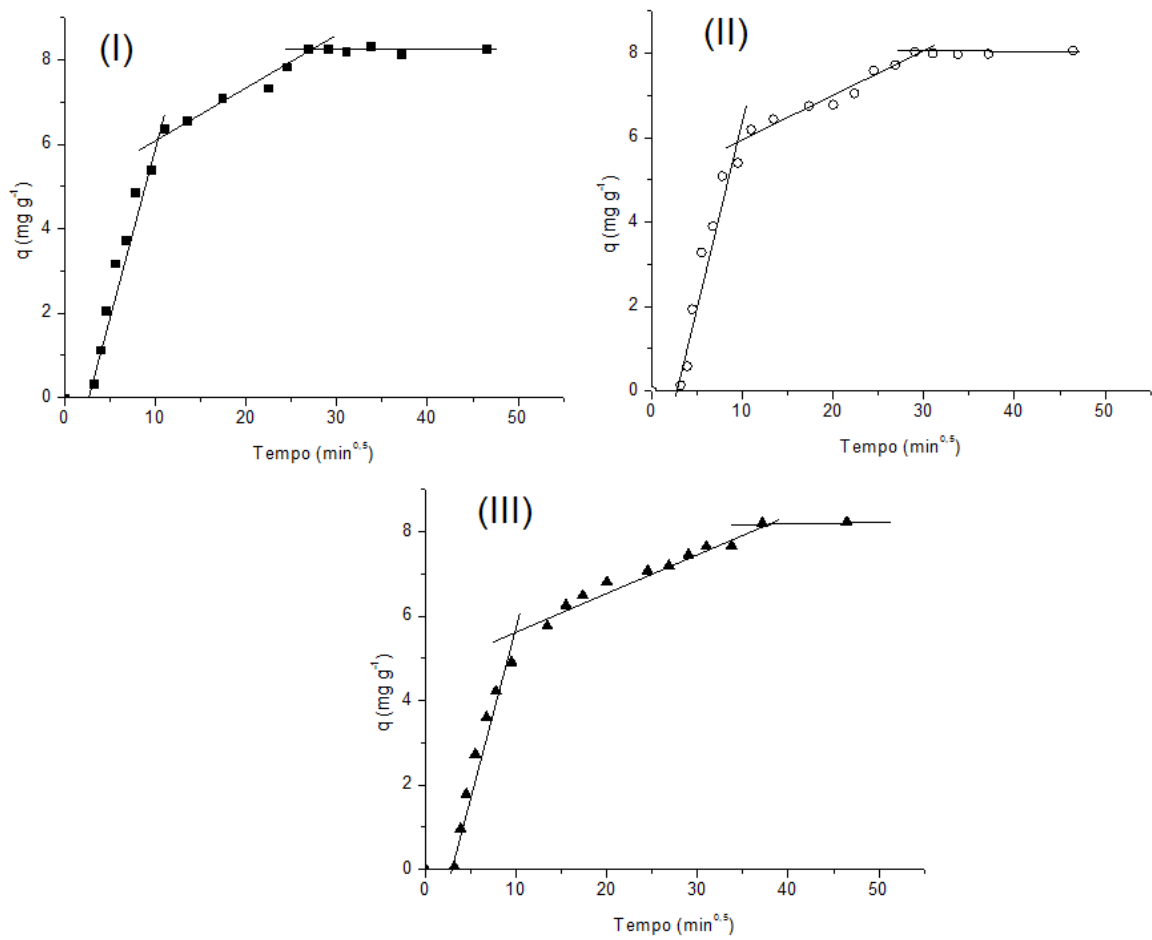


Figura 4. 8 – q em função de $t^{0,5}$ para as condições de tingimento I (■) com complexos de β -CD/vermelho 60, II (○) Goldgen PES CONC e III (▲) sem β -CD e sem Goldgen PES CONC. $C_0 = 454,54 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nos gráficos das condições de tingimento I, II e III, Figura 4.8, é possível observar multilinearidades, três etapas distintas para cada condição de tingimento. A primeira região indica a difusão do corante vermelho 60 através da camada limite para a superfície da fibra, a segunda região é atribuída à difusão intrapartícula do corante vermelho 60 na fibra e a terceira região corresponde ao equilíbrio de adsorção. Pode ser observado na Figura 4.8 que a primeira região não passa pela origem em todas as condições de tingimento, e isto pode ser atribuído ao fato do tingimento ter sido iniciado a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e até o sistema atingir a temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, tem-se uma baixa mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica e portanto, baixa adsorção de corante na fibra no tempo de 10 minutos ($<0,5 \text{ mg g}^{-1}$), pois de acordo com Peters & Ingamells (1973) e Broadbent (2001) após o tingimento atingir uma temperatura 20-30 $^\circ\text{C}$ superior a temperatura de transição vítrea da fibra é que a taxa de tingimento torna-se

significativa, sendo a temperatura de transição vítrea da malha de microfibras de poliamida com elastano aproximadamente 60 °C, conforme seção 4.1.

O tamanho aproximado da molécula de corante vermelho 60, apresentado na seção 4.2, possui dimensão longitudinal de 12,14 Å e dimensão transversal máxima de 6,59 Å, sendo classificado como um corante de molécula pequena, de baixa energia e de velocidade de difusão rápida em fibras hidrofóbicas (MAJUMDAR *et al.*, 2012).

A Tabela 4.4 apresenta os coeficientes angulares com seus respectivos erros padrão, das retas ajustadas para todas as condições de tingimento estudadas. O coeficiente angular da primeira região (K_1) não apresentou diferenças significativas nas diferentes condições de tingimento (I, II e III), no entanto, na condição de tingimento I houve uma capacidade de adsorção de corante maior na primeira região que a condição III e, portanto, o coeficiente angular da segunda região (K_2), foi maior para a condição de tingimento I que para condição III, devido a maior concentração de corante na fibra, atingindo o equilíbrio de adsorção primeiro que as condições de tingimento II e III. Este efeito pode ser justificado devido ao aumento da quantidade de corante solubilizado no banho de tingimento e devido ao aumento da estabilidade da dispersão provocado pela complexação do corante com a β -CD (SAVARINO *et al.*, 2004; GHARANJIG *et al.*, 2013).

Tabela 4. 4 – Coeficiente angular das retas ajustadas para as condições de tingimento I, II e III.

Condições de tingimento	K_1 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)	R^2	K_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)	R^2
I – complexos β -CD/vermelho 60	0,7513 $\pm 0,0615$	0,9549	0,1125 $\pm 0,0116$	0,9492
II – Goldgen PES CONC	0,7845 $\pm 0,091$	0,9128	0,1003 $\pm 0,00913$	0,9448
III – Sem β -CD e sem Goldgen PES CONC	0,7633 $\pm 0,0739$	0,9462	0,0885 $\pm 0,00755$	0,9446

Assim, de acordo com as características da malha de microfibras de poliamida com elastano, que possui grande área superficial por se tratar de microfibras e regiões com diferentes graus de cristalinidade e regiões amorfas,

com o tamanho pequeno da molécula do corante vermelho 60 e de acordo com os dados obtidos dos gráficos de q (mg g^{-1}) em função de $t^{0,5}$ ($\text{min}^{0,5}$), o menor valor do coeficiente angular da segunda região (K_2) em relação ao coeficiente angular da primeira região (K_1), para as três condições de tingimento estudadas, acredita-se que a etapa controladora da transferência de massa no processo de adsorção do corante vermelho 60 no tingimento da malha de microfibras de poliamida com elastano seja a difusão interna. De acordo com Lis *et al.*, (2006) a difusão do corante na fibra depende do tamanho molecular do corante e o tipo de estrutura interna que tem a fibra, sendo a etapa mais lenta do ponto de vista cinético, de modo que a difusão controla ou limita o processo de transferência de massa.

4.5. Modelagem matemática

4.5.1. Equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais de equilíbrio foram obtidos para as condições de tingimento I (complexos β -CD/vermelho 60), II (Goldgen PES CONC) e III (sem β -CD e sem Goldgen PES CONC) e são apresentados na Figura 4.9.

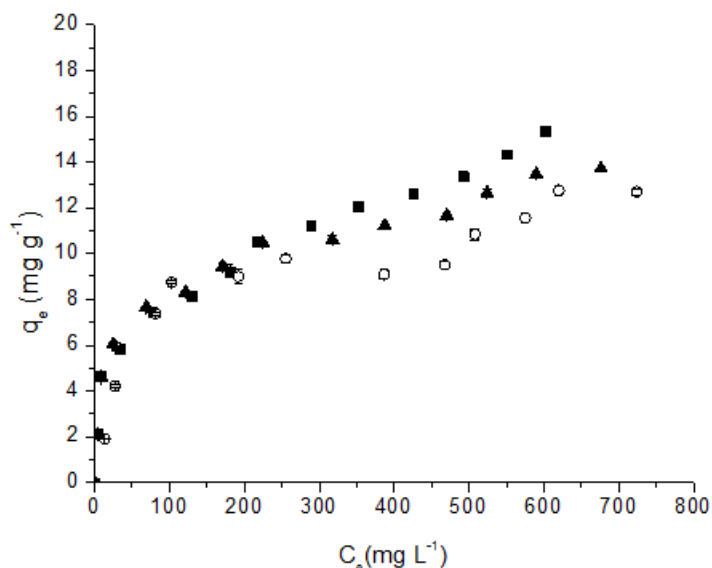


Figura 4. 9 – Dados de equilíbrio de adsorção do corante vermelho 60 nas condições de tingimento I (■) com complexos de β -CD/ vermelho 60, II (○) Goldgen PES CONC e III (▲) sem β -CD e sem Goldgen PES CONC. $T = 80$ °C.

Ao analisar os dados experimentais de equilíbrio da Figura 4.9 pode ser observado que mudanças no comportamento das isotermas ocorrem em concentrações de equilíbrio (C_e) acima de 300 mg L^{-1} , acima desta concentração a isoterma obtida para a condição de tingimento I apresentou um comportamento quase linear e as condições de tingimento II e III apresentaram comportamentos de formação de multicamadas, sendo este comportamento mais acentuado na isoterma da condição de tingimento II. Em concentrações de equilíbrio acima de 300 mg L^{-1} a condição de tingimento I com complexos de β -CD/vermelho 60 apresenta maior adsorção de corante na fibra (q_e) que nas demais condições de tingimento. Este fato pode ser atribuído a complexação do corante com a β -CD, que aumenta a quantidade de corante solubilizado e ao mesmo tempo a estabilidade da dispersão é mantida, aumentando a quantidade de corante adsorvida na fibra, concordando com os trabalhos de Savarino *et al.*, (2004), Voncina *et al.*, (2006), Parlati *et al.*, (2007) e Carpignano *et al.*, (2010).

Na Tabela 4.5, 4.6 e 4.7 são apresentados os parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir, BET, Sips e Toth para as condições de tingimento I, II e III, respectivamente.

Tabela 4. 5 – Parâmetros dos modelos isotérmicos para a condição de tingimento I (complexos β -CD/vermelho 60)

	Freundlich	Langmuir		BET		Sips		Toth	
K	1,761	$q_{\text{máx}}$	15,481	$q_{\text{máx}}$	8,523	$q_{\text{máx}}$	50,137	$q_{\text{máx}}$	34,496
n	3,0308	b	0,0119	K_S	0,100	b	0,000168	b	0,828
				K_L	0,00076	CS	0,401	CS	0,184
F_{OBJ}	0,0132	F_{OBJ}	0,102	F_{OBJ}	0,0159	F_{OBJ}	0,0182	F_{OBJ}	0,0239
R^2	0,994	R^2	0,968	R^2	0,993	R^2	0,992	R^2	0,990
AICc	-89,16	AICc	-60,57	AICc	-82,47	AICc	-80,56	AICc	-76,74

Tabela 4. 6 – Parâmetros dos modelos isotérmicos para a condição de tingimento II (Goldgen PES CONC)

	Freundlich		Langmuir		BET		Sips		Toth	
K	1,914	$q_{\text{máx}}$	12,0343	$q_{\text{máx}}$	9,166	$q_{\text{máx}}$	14,388	$q_{\text{máx}}$	3,909	
n	3,527	b	0,0209	K_S	0,0384	b	0,0120	b	0,344	
				K_L	0,00039	CS	0,682	CS	0,408	
F_{OBJ}	0,0882	F_{OBJ}	0,0796	F_{OBJ}	0,0513	F_{OBJ}	0,0745	F_{OBJ}	0,0732	
R^2	0,963	R^2	0,966	R^2	0,979	R^2	0,969	R^2	0,969	
AICc	-62,53	AICc	-63,98	AICc	-66,07	AICc	-60,86	AICc	-61,10	

Tabela 4. 7 - Parâmetros dos modelos isotérmicos para a condição de tingimento III (sem β -CD e sem Goldgen PES CONC)

	Freundlich		Langmuir		BET		Sips		Toth	
K	2,288	$q_{\text{máx}}$	12,704	$q_{\text{máx}}$	9,00	$q_{\text{máx}}$	37,0141	$q_{\text{máx}}$	110,466	
n	3,667	b	0,0287	K_S	0,0872	b	0,000291	b	1,181	
				K_L	0,00054	CS	0,355	CS	0,176	
F_{OBJ}	0,0177	F_{OBJ}	0,085	F_{OBJ}	0,0094	F_{OBJ}	0,0170	F_{OBJ}	0,0169	
R^2	0,993	R^2	0,968	R^2	0,996	R^2	0,993	R^2	0,993	
AICc	-85,01	AICc	-63,05	AICc	-89,84	AICc	-81,54	AICc	-81,62	

A partir dos valores das Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7, do coeficiente de determinação (R^2), da função objetivo (F_{OBJ}) e da correção do critério de informação Akaike (AICc), a isoterma de BET descreve os dados experimentais das condições de tingimento II e III. Embora a isoterma de Freundlich tenha apresentado melhor ajuste aos dados experimentais da condição de tingimento I, os valores foram próximos aos obtidos pelo ajuste da isoterma de BET, sendo esta última adequada para descrever o mecanismo de adsorção para todas as condições de tingimento estudadas. Na Figura 4.10 são apresentados os dados experimentais e do modelo de isoterma de BET para as três condições de tingimento estudadas.

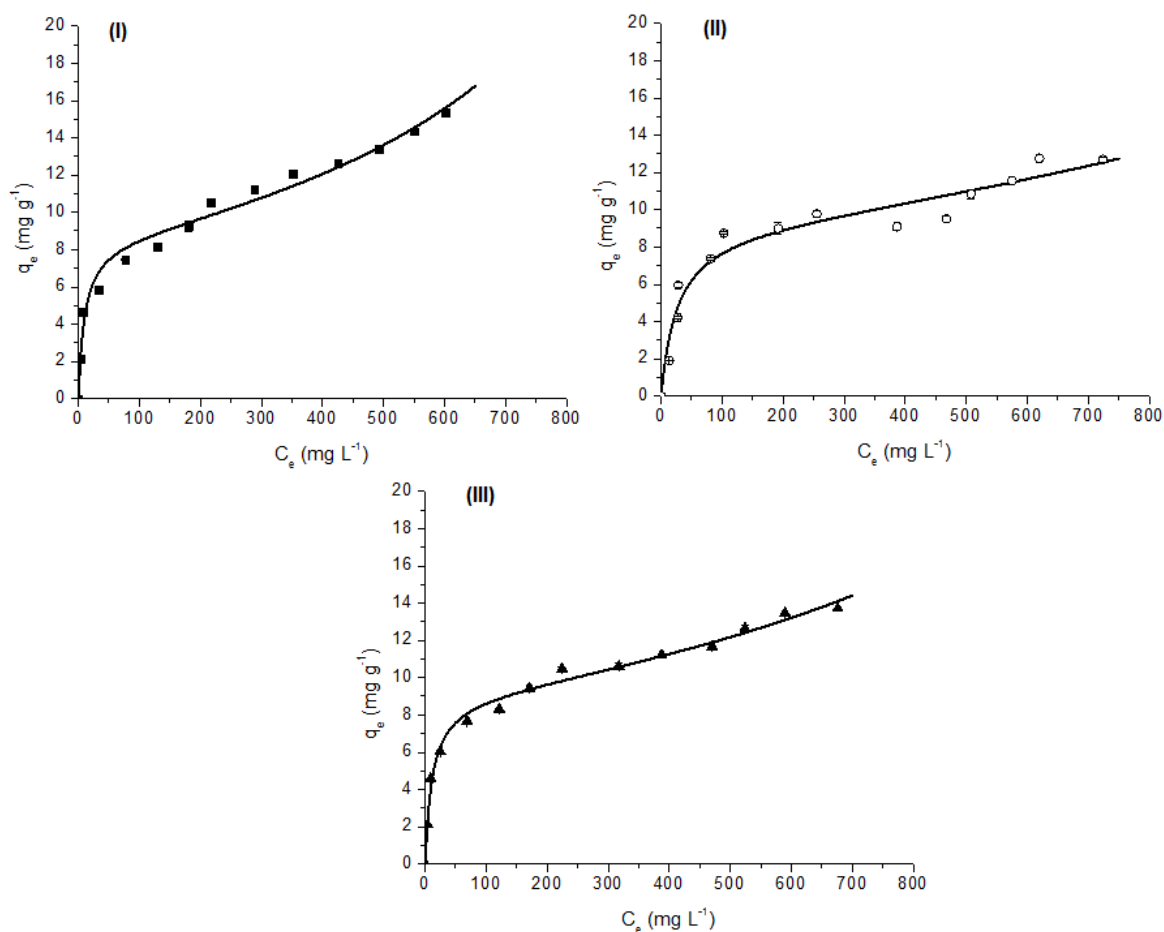


Figura 4. 10 – Isotermas de adsorção do corante vermelho 60 pela malha de microfibras de poliamida com elastano para as condições de tingimento I (■) com complexos de β -CD/ vermelho 60, II (○) Goldgen PES CONC e III (▲) sem β -CD e sem Goldgen PES CONC. T = 80 °C.

A interpretação do modelo isotérmico apresentado pelas condições de tingimento I, II e III indica que as moléculas de corante disperso são inicialmente adsorvidas em sítios polares na fração amorfa da fibra de poliamida (grupos amínicos terminais). O corante disperso vermelho 60 é pouco solúvel em água, mas suas moléculas contêm grupos polares NH_2 e OH . A presença desses grupos funcionais no corante é capaz de fazer ligações intermoleculares de hidrogênio com os grupos amínicos terminais da fibra de poliamida (SHIBUSAWA & NAKAMURA, 1993; VIALIER & JORDAN, 2001).

Quando todos os sítios ativos da fibra estão preenchidos, a dissolução do corante ainda é possível e este é adsorvido sobre as moléculas de corante já adsorvidas na fibra, formando agregados, pois de acordo com Giles (1989) embora uma proporção de corante disperso adsorvido em fibras hidrofóbicas seja

monodispersa, o restante está na forma de pequenos agregados. Makhlof *et al.*, (2008) também afirmam que os corantes dispersos se encontram nos microporos das fibras e microfibras de poliamida como agregados e não como moléculas individuais. Assim, podemos considerar a formação da multicamada devido à interação corante-corante (agregação) na fibra. De acordo com Burkinshaw (1995) as várias forças de interação que contribuem para a substantividade de corantes dispersos para fibras hidrofóbicas podem também contribuir para a interação corante-corante na fibra. Segundo Rabiei *et al.*, (2012) as interações que operam na ligação do corante disperso a fibra são forças de Van der Waals e interações hidrofóbicas e consequente a agregação do corante na fibra.

Burkinshaw (1995) relatou que a adsorção de corante disperso em fibras hidrofóbicas em multicamadas foi observada quando aplicado a partir de solução de corante supersaturada. De acordo com Bird *et al.*, (1959) há uma tendência com todos os corantes dispersos para adsorção adicional ocorrer com o aumento da concentração de corante para além do ponto que a fibra atingiu a saturação, e isto ocorre especialmente com corantes antraquinônicos.

O comportamento de formação de multicamada de forma mais pronunciada apresentada pela isoterma da condição de tingimento II assemelha-se a isoterma L subgrupo 4 apresentada na Figura 2.11, que corresponde ao modelo isotérmico tipo IV classificado por Brunauer *et al.*, (1938). De acordo com Giles & Smith (1974) o mecanismo de adsorção de Langmuir leva em consideração apenas as forças entre o adsorbato e o substrato e é restrito a formação monocamada, no entanto, o mecanismo de adsorção de BET permite a formação de multicamadas, originado na interação entre adsorbato-adsorbato. Na adsorção de soluto, outros tipos de interação se sobrepõem a estas duas interações, e neste caso, a situação torna-se mais complexa, pois envolve substrato-solvente, solvente-soluto, substrato-soluto, solvente-solvente e possivelmente outras forças envolvidas na adsorção de micelas ou agregados de soluto.

Pode-se dizer que estes fatos corroboram com o processo de tingimento da malha de microfibra de poliamida com elastano com o corante disperso vermelho 60, pois além de corante e fibra, estão presentes os auxiliares de tingimento, que são compostos orgânicos complexos que interagem tanto com a fibra como com o corante. Assim, o modelo de adsorção obtido para a condição de tingimento II

pode ser atribuído à interação do agente dispersante e igualizante Goldgen PES CONC com o corante e com a fibra.

A influência de agente dispersante no mecanismo de adsorção de corante disperso por fibras de poliamida 6 foi avaliada por Kim *et al.*, (1996), os autores investigaram a interação do agente dispersante com o corante e a poliamida 6. Foi encontrado que o agente dispersante aumenta a solubilidade do corante e que a isoterma de adsorção do agente dispersante nas fibras corresponde ao modelo de isoterma de BET e que a forma da isoterma de tingimento é influenciada pelo comportamento de adsorção do agente dispersante na superfície da fibra.

Holmes & Zeronian (1995) encontraram que a isoterma de adsorção de surfactantes não-iônicos por fibras hidrofóbicas como o poliéster, segue o mecanismo de adsorção multicamada de BET. Todos estes fatos concordam com o modelo isotérmico obtido para a condição de tingimento II com o igualizante e dispersante não iônico Goldgen PES CONC.

4.5.2. Cinética de adsorção

Os dados experimentais da cinética de adsorção do corante disperso vermelho 60 pela malha de microfibras de poliamida com elastano, foram ajustados aos modelos de força motriz linear e ao modelo de pseudo-segunda ordem, conforme seção 3.2.9.2, para as condições de tingimento I, II e III. Os parâmetros dos modelos ajustados (K_s e K_2) para cada condição de tingimento é apresentado na Tabela 4.8, com os respectivos valores do coeficiente de determinação (R^2) e da função objetivo (F_{OBJ}).

Tabela 4. 8 - Parâmetros do modelo cinético de força motriz linear e pseudo-segunda ordem para as condições de tingimento I, II e III.

Parâmetros	I – Complexos β -CD/vermelho 60	II – Goldgen PES CONC	III – Sem β -CD e sem Goldgen PES CONC
Modelo de força motriz linear			
K_s (min^{-1})	0,00721	0,00936	0,00386
F_{OBJ}	0,457	0,443	0,919
R^2	0,985	0,981	0,967
Modelo de pseudo-segunda ordem			
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,00127	0,00174	0,000739
F_{OBJ}	0,355	0,417	0,138
R^2	0,992	0,987	0,991

A partir dos valores da Tabela 4.8 do coeficiente de determinação (R^2) e da função objetivo (F_{OBJ}), o modelo cinético de pseudo-segunda teve um melhor ajuste aos dados cinéticos experimentais das três condições de tingimento estudadas. O ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados cinéticos experimentais é apresentado na Figura 4.11.

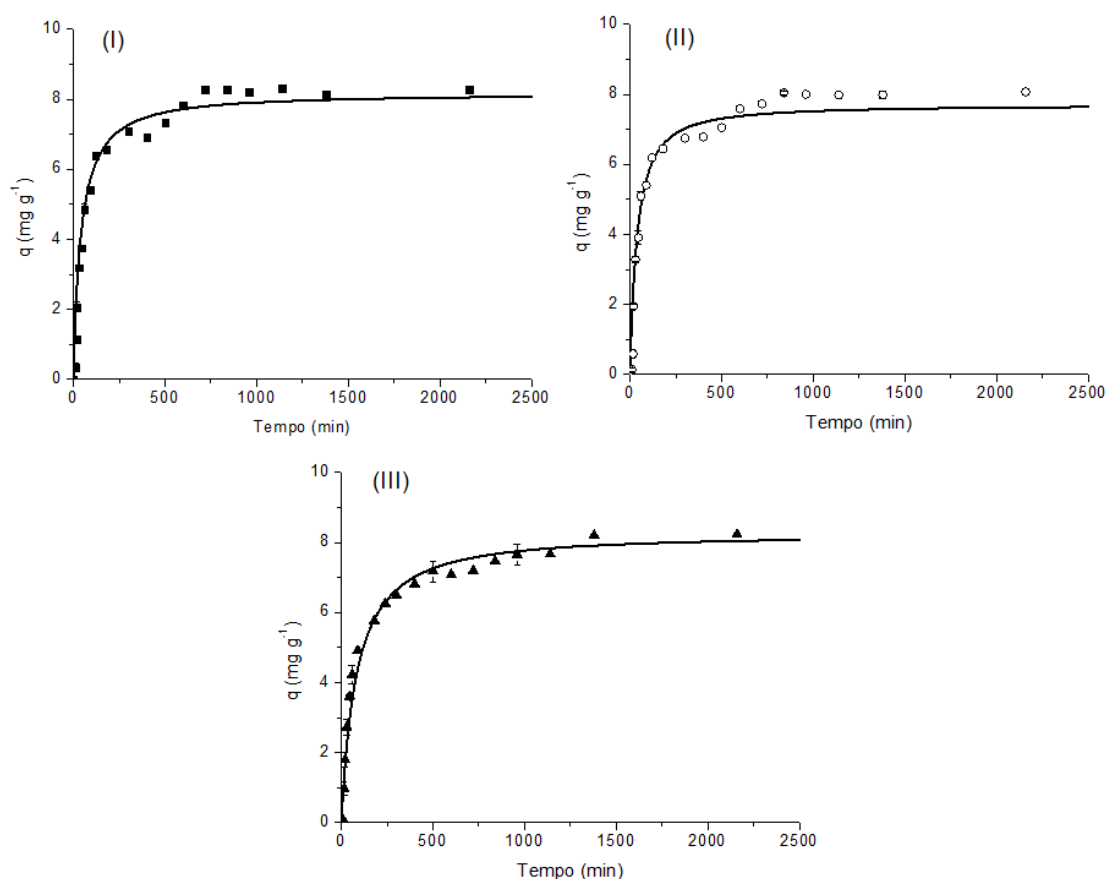


Figura 4. 11 - Modelagem matemática dos dados da cinética de adsorção das condições de tingimento I (\blacksquare) com complexos de β -CD/corante vermelho 60, II (\circ) Goldgen PES CONC e III (\blacktriangle) sem β -CD e sem Goldgen PES CONC. $C_0 = 454,54 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com Simonin (2016), a capacidade de uma fórmula para ajustar os dados experimentais em função do tempo não é suficiente para validar o mecanismo subjacente, isto implica que o melhor ajuste aos dados experimentais obtidos pela equação de pseudo-segunda ordem não garante que a cinética seja controlada pela etapa de adsorção, pois como visto na seção 4.4.1, acredita-se que a difusão interna seja a etapa controladora de transferência de massa no processo de tingimento, este mesmo resultado foi encontrado no tingimento de

fibras de hidrofóbicas de poliéster com corantes dispersos, os dados cinéticos de adsorção se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, no entanto, a difusão interna é a etapa limitante do processo de transferência de massa (HAMDAOUI *et al.*, 2015). O modelo de pseudo-segunda ordem foi utilizado por diversos autores para representar os dados cinéticos do processo de tingimento de fibras hidrofóbicas com corantes dispersos (WANG & MA, 1998; UJHELYIOVÁ *et al.*, 2007; GHARPOUR *et al.*, 2011; AHANI *et al.*, 2012; HAMDAOUI *et al.*, 2015; KODRIC *et al.*, 2016)

Pode ser observado na Tabela 4.8 que o coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudo-segunda ordem (K_2) foi maior para a condição de tingimento II na presença do igualizante e dispersante Goldgen PES CONC, que pode ser atribuído a sua interação com o corante e com a fibra, de modo a controlar a penetração das moléculas de corante, aumentando a taxa de transferência de massa. Resultados semelhantes foram obtidos por Kim *et al.*, (1996) ao utilizar agentes dispersantes no tingimento de fibras de poliamida 6 com corantes dispersos, que obtiveram uma maior taxa de tingimento, devido a interação do agente dispersante com a fibra.

Odvárka & Schejbalová (1994) destacam que a taxa de tingimento é diretamente relacionada com a concentração de agentes dispersantes e em seus trabalhos encontraram que os agentes dispersantes difundem-se no poliéster durante o tingimento com corantes dispersos, influenciando na adsorção do corante.

Embora o coeficiente de transferência de massa K_2 tenha sido maior para a condição de tingimento II, pode-se dizer que a condição de tingimento I com complexos de β -CD/vermelho 60 apresentou resultado comparável e uma constante de velocidade K_2 de aproximadamente 1,7 vezes superior ao tingimento da condição III sem aditivos. Isto implica dizer, que a β -CD possui potencial para atuar como agente auxiliar no tingimento em substituição ao surfactante comercial Goldgen PES CONC.

Além de uma taxa cinética comparável com surfactante sintético, a β -CD proporcionou uma maior adsorção de corante na fibra em concentrações de corante elevada, visto que há um aumento da solubilidade do corante no banho de tingimento, conforme seção 4.5.1, e isto é muito importante, principalmente no tingimento de microfibras com corantes dispersos que requer uma maior

concentração de corante que fibras convencionais para obtenção da mesma intensidade de cor (PARK & KONKAR, 2002; MAKHLOUF *et al.*, 2008) e consequentemente maior quantidade de agentes dispersantes e igualizantes sintéticos são requeridas no banho de tingimento. De acordo com Andreaus *et al.*, (2010) o número de moléculas de surfactantes não-iônicos envolvidas na formação de uma micela que solubiliza uma molécula de corante está em torno de 50-100, e no caso da β -CD neste trabalho, cada molécula de corante utilizou duas moléculas de β -CD, baseado neste cálculo a concentração de β -CD no banho de tingimento é mais baixa que a concentração de surfactantes sintéticos para a obtenção do mesmo efeito, sendo a β -CD um produto natural, biodegradável, de fonte renovável de energia, reduzindo o impacto ambiental dos banhos de tingimentos. Além disso, a utilização da β -CD proporcionou boa uniformidade de cor, assegurando qualidade aos artigos têxteis tingidos, confirmando novamente o seu potencial para ser utilizada em tingimento de têxteis.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Após a realização do trabalho e análise dos resultados obtidos, as principais conclusões obtidas são:

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) possibilitaram a caracterização do tecido de malha comercial utilizado como sendo a poliamida 6.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) no corante vermelho 60, na β -CD e no complexo de inclusão β -CD/vermelho 60, possibilitaram a verificação de mudanças nas bandas espectrais que caracterizam a formação do complexo β -CD/corante.

Por meio da cinética de adsorção do tingimento foi possível constatar que o tingimento utilizando complexos de β -CD/vermelho 60 atingiu o equilíbrio de adsorção mais rapidamente (12 horas) que os tingimentos utilizando o dispersante e igualizante Goldgen PES CONC (14 horas) e sem β -CD e Goldgen PES CONC (24 horas), podendo ser justificado pelo aumento da solubilidade do corante disperso no banho de tingimento provocado pela complexação com β -CD.

A diferença total de cor (ΔE) das amostras de cada condição de tingimento estudada atingiu o equilíbrio de cor em aproximadamente 60 minutos, indicando que o aumento da adsorção de corante para além de 60 minutos não influencia na cor da amostra. As amostras tingidas na condição de tingimento I com complexos de β -CD apresentaram melhor uniformidade de cor.

Os dados experimentais das isotermas de adsorção das três condições de tingimento estudadas se ajustaram ao modelo de isoterma de BET, sugerindo a formação de multicamadas. A formação de multicamadas foi observada de forma mais pronunciada na condição de tingimento II utilizando o igualizante e dispersante Goldgen PES CONC, sugerindo sua interação com a fibra e com o corante.

Em concentrações de equilíbrio acima de 300 mg L^{-1} o tingimento utilizando complexos de β -CD/vermelho apresentou maior adsorção de corante na fibra que as demais condições de tingimento, indicando que em concentrações elevadas de corante disperso a β -CD aumenta sua solubilidade e mantém a estabilidade da dispersão.

Os dados cinéticos de adsorção de todas as condições de tingimento se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, no entanto, através da análise do mecanismo de transferência de massa foi determinada que a etapa limitante de transferência de massa é difusão interna. Embora a condição de tingimento II tenha apresentado maior taxa cinética, pode-se dizer que o tingimento utilizando complexo de β -CD/vermelho 60 apresentou resultado comparável, com potencial para ser utilizado em substituição ao surfactante sintético.

O trabalho realizado demonstrou que a β -CD pode satisfatoriamente ser utilizada como auxiliar de tingimento em substituição ao igualizante e dispersante comercial Goldgen PES CONC, assegurando qualidade ao tingimento, aliado a sua origem natural, de fonte renovável, podendo reduzir o impacto ambiental provocado por surfactantes sintéticos.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

ABINT. **Classificação dos têxteis técnicos.** Disponível em: <http://www.abint.org.br/classificacao.html>. Acesso em: junho de 2016.

ABIT. **Brasil: consumo industrial de fibras e filamentos – 1970 a 2015.** Disponível em: <http://www.abit.org.br/uploads/arquivos/Consumo%20Industrial%20de%20Fibras%20e%20Filamentos%20-%201970%20a%202015%20-%202.pdf>. Acesso em: março de 2016.

AGUIAR, U. N.; LIMA, G.; ROCHA, M.; FREITAS, R. M.; OLIVEIRA, T. M.; SILVA, R.; MOURA, L. C. B.; ALMEIDA, L. T. G. **Preparação e caracterização do complexo de inclusão de óleo essencial de cróton zehntneri com β -ciclodextrina.** *Química Nova*, n. 1, p. 50-55, 2014.

AHANI, M.; KHATIBZADEH, M.; MOHSENI, M. **Kinetic of disperse dyeing on compounded PET (polyethylene terephthalate) using hyperbranched polymeric additive as a nanomaterial.** *Progress in Color Colorants and Coating*, v. 5, p. 117-125, 2012.

AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. **Adsorption of residue oil from oil mill effluent using powder and flake chitosan: equilibrium and kinetic studies.** *Water Research*, v. 39, n. 12, p. 2483-2494, 2005.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. **A química do processamento têxtil.** *Química Nova*, v.19, n.3, p. 320-329, 1996.

ALLEN, S. J.; MACKAY, G.; KHADER, K. Y. H. **Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat.** *Environmental Pollution*, v. 56, p.39-50, 1989.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. **Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu.** *Bioresource Technology*, v. 88, p. 143-152, 2003.

ANDREAUS, J.; DALMOLIN, M. C.; OLIVEIRA JUNIOR, I. B.; BARCELLOS, I. O. **Aplicação de ciclodextrinas em processos têxteis.** *Química Nova*, v.33, n.4, p. 929 – 937, 2010.

ARAÚJO, M.; MELO, E. M. **Manual de engenharia têxtil.** Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

ASPLAND, J. R. **Color for science, art and technology.** Clemson: K. Nassau, 1998.

_____. **Disperse dyes and their application to polyester.** *Textile Chemist & Colorist*, v. 24, n.12, p. 18-23, 1992.

ASTM D 276. **Annual book of ASTM standards.** V.7.01, 1993.

ATAV, R. Thermodynamics of wool dyeing. In: MORALES-RODRIGUES, R. **Thermodynamics – Fundamentals and its application in science.** 2 Ed., InTech, 2012, p. 247-262.

AZIZIAN, S. **Kinetic models of sorption: a theoretical analysis.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, n.1, p. 47-52, 2004.

BAI, G.; SONG, X. Y. **Dyeing properties of polyamide super-microfibre with disperse dyes.** *Coloration Technology*, v. 121, p. 329-331, 2005.

BENDAK, A.; ALLAM, O. G.; EL GABRY, L. K. **Treatment of polyamides fabrics with cyclodextrins to improve antimicrobial and thermal stability properties.** *The Open Textile Journal*, v. 3 p. 6-13, 2010.

BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. Natural Colorants in Textile Dyeing. In:_____. **Handbook of natural colorants.** England: John Wiley & Sons Ltd, 2009, p. 315-335.

BEKERS, O.; UIJTENDAAL, E. V.; BEIJNEN, J. H.; BULT, A.; UNDERBERG, W. J. M. **Cyclodextrins in the pharmaceutical field.** *Drug Development and Industrial pharmacy*, v. 17, n. 11, p. 1503-1549, 1991.

BHASKARA-AMRIT, U. R.; PRAMOD, B. A.; WARMOESKERKEN, M.C.G. **Applications of β -cyclodextrins in textiles.** *AUTEX Research Journal*, v.11, n.4, p. 94-101, 2011.

BIRD, C. L.; PARTOVI, H. K.; TABBRON, G. **The dyeing of cellulose acetate with disperse dyes VIII – determination of fibre saturation values.** *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v.75, n. 12 p.600-604, 1959.

BLANCO, S. P. D. M.; SCHEUFELE, F. B.; MODÉNES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MARIN, P.; KROUMOV, A. D.; BORBA, C. E. **Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent.** *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 466-475, 2017.

BRITTO, M. A. F. O.; JUNIOR, C. S. N.; SANTOS, H. F. **Análise estrutural de ciclodextrinas: um estudo comparativo entre métodos teóricos clássicos e quânticos.** *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 882-888, 2004.

BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration**. Canada: Society of Dyers and Colourists, 2001.

BRODY, H. **The location of acid and disperse dyes in polyamides**. *Textile Research Journal*, v. 35, n. 10, p. 885-902, 1965.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.

BURKINSHAW, S. M. **Chemical principles of synthetic fibre dyeing**. 1 Ed., *Springer Science*, 1995, 223 p.

BURKINSHAW, S. M.; COLLINS, G. W. **The dyeing of conventional and microfiber nylon 6,6 with reactive disperse dyes**. *Dyes and Pigments*, v. 25, p. 31-48, 1994.

BURKINSHAW, S. M.; SON, Y. **The dyeing of supermicrofibre nylon with acid and vat dyes**. *Dyes and Pigments*, v. 87, p. 132-138, 2010.

BUSCHMANN, H. J.; KNITTEL, D.; SCHOLLMAYER, E. **New textile applications of cyclodextrins**. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, v. 40, p. 169-172, 2001.

CARPIGNANO, R.; PARLATI, S.; PICCININI, P.; SAVARINO, P.; RITA DE GIORGI, M. e FOCHI, R. **Use of β -cyclodextrin in the dyeing of polyester with low environmental impact**. *Coloration Technology*, v. 126, p. 201-208, 2010.

CEGARRA, J.; PUENTE, P.; VALLDEPERAS, J. **Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles**. Terrasa, 1981, 756 p.

CIE 15. **Technical Report: Colorimetry**. 3 Ed., United States, 2004.

CHAHBANI, M. H.; TONDEUR, D. **Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption**. *Separation and Purification Technology*, v. 20, p. 185–196, 2000.

CHEMICAL BOOK. **Disperse Red 60**. 2016. Disponível em: http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8728344_EN.htm. Acesso em: fevereiro de 2016.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MACKAY, G. **Intraparticle diffusion process during acid dye adsorption onto chitosan**. *Bioresouce Technology*, v. 28, p. 2897-2904, 2007

CHOI, T.; SHIMIZU, Y.; SHIRAI, H.; HAMADA, K. **Disperse dyeing of nylon 6 fiber using gemini surfactants containing ammonium cations as auxiliaries**. *Dyes and Pigments*, n. 48, p.217-226, 2001.

CIRELI, A.; YURDAKUL, B. **Application of cyclodextrin to the textile dyeing and washing processes**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, p. 208-218, 2006.

CONNORS, K. A. **The stability of cyclodextrin complexes in solution**. *Chemical Review*, v. 97, p.1325-1357, 1997.

COOK, J. G. **Polyamide fibres**. in: _____. Handbook of Textile Fibres, Vol.II: Man-Made Fibres, 5 Ed., England: Woodhead Publishing Limited, 2001.

COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. **Modelagem e validação da hidratação de grãos de soja.** *Ciência e tecnologia de alimentos*, v. 25, n. 3, p. 603-610, 2005.

CRINI, G.; PEINDY, H.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. **Removal of C.I. Basic Green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies.** *Separation and Purification Technology*, v. 53, p.97-110, 2007.

CRINI, G.; BADOT, P. M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature.** *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 399-447, 2008.

CRUZ P., MAGALHÃES, F.D., MENDES, A. **Generalized linear driving force approximation for adsorption of multicomponent mixtures.** *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 3519-3531, 2006.

CUNHA-FILHO, M. S. S.; SÁ-BARRETO, L. C. L. **Utilização de ciclodextrinas na formação de complexos de inclusão de interesse farmacêutico.** *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v. 28, n. 1, p. 1-9, 2007.

DEBRASSI, A.; TONELLI, M. C.; RODRIGUES, C. A. **Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados.** *Química Nova*, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DEL VALLE, E. M. M. **Cyclodextrins and their uses: a review.** *Process Biochemistry*, v. 39, p. 1033-1046, 2004.

EBADI, A.; MOHAMMADZADEH, J. S.; KHUDIEV, A. **What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?.** *Adsorption*, v. 15, p. 65-73, 2009.

ECHEVERRÍA, J. A. **Tratamento prévio, tingimento e acabamento de artigos que contenham elastano.** *Química Têxtil*, n. 56, p. 20-40, 1999.

EL-SAYED, G. M.; KAMEL, M. M.; MORSY, N. S.; TAHER, F. A. **Encapsulation of nano disperse red 60 via modified miniemulsion polymerization. I. Preparation and characterization.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, p. 1318-1329, 2012.

ENLOW, E. M.; KENNEDY, J. L.; NIEUWLAND, A. A.; HENDRIX, J. E.; MORGAN, S. L. **Discrimination of nylon polymers using attenuated total reflection mid-infrared spectra and multivariate statistical techniques.** *Journal of Applied Spectroscopy*, v. 59, n. 8, p. 986-992, 2005.

ETTERS, J. N. **Kinetics of dye sorption: effect of dyebath flow on dyeing uniformity.** *American Dyestuff*, n. 3, p. 38-43, 1995.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. **Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo.** *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.

FERREIRA, B. T. M.; SANTOS, W. L. F.; SANTOS, J. C. O. dos. **Tingimento de poliamida utilizando complexos β -ciclodextrina/corantes dispersos.** In: Encontro Anual de Iniciação Científica - EAIC, 23, 2014, Londrina. **Anais...** Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2014.

FREIRE, F. S.; MELO, M. C. P.; ALCOUFFE, A. **O confronto fibras químicas x algodão na indústria têxtil brasileira.** *RECITEC*, v.1, n.1, p.102-132, 1997.

FREUNDLICH, H. M. F. **Über die adsorption in lösungen.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie.*, v. 57, p. 385-470, 1907.

FRÖMMING, K.; SZEJTLI, J. **Cyclodextrin in pharmacy**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1994. 219 p.

GAMAL, A. M.; ABO FARHA, S. A.; SALLAM, H. B.; MAHMOUD, G. E. A.; ISMAIL, L. F. M. **Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of reactive dyes adsorption onto cotton fiber**. *Nature and Science*, v.8, n.11, p. 95-110, 2010.

GHAHARPOUR, M.; RASHIDI, A.; TAYEBI, H. **Adsorption behavior of disperse orange 30 on polyester fabric**. *Iranian Journal of Organic Chemistry*, v. 3, n. 2, p. 615-620, 2011.

GHARANJIG, K.; DADRAS, F. S.; KIAKHANI-SADEGHI, M.; TAFAGHODI, S. **Stability of dye dispersions in the presence of various surfactive agents and additives**. *Journal of dispersion science and technology*, v. 34, p. 381-388, 2013.

GILES, C. H. **The coloration of synthetic polymers – a review of the chemistry of dyeing of hydrophobic fibres**. *British Polymer Journal*, v. 3, p.279-290, 1971.

GILES, C. H. **Dye-fibre bonds and their investigation**. In: JOHNSON, A., editor. *Theory of coloration of textiles*, 2 Ed., Bradford: Society of Dyers and Colourists, 1989.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. **Studies in Adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids**. *Journal of the Chemical Society*, v. 846, p. 3973–3993, 1960.

GILES, C. H.; & SMITH, D. **A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, n. 3, 1974.

GLUECKAUF, E., COATES, J. J. **Theory of chromatography part IV: the influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation.** *Journal of American Chemical Society*, p. 1315-1321, 1947.

GOMES, J. N. R. **Química da cor e dos corantes.** Braga, 2000.

GRIGORIU, A; POPESCU, O. **Applications of cyclodextrins in textiles – a review.** *Universitatea Tehnică - Gheorghe Asachi din Iasi Tomul LVII (LXI)*, Fasc. 2, p. 47-65, 2011.

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

GUILLÉN, J. A. **Métodos de indentificación de las diferentes fibras poliamídicas.** *Boletín Intexter del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial*, n. 20, p. 11-21, 1964.

HAMDI, H.; ABDERRAHIM, R.; MEGANEM, F. **Spectroscopic studies of inclusion complex of β -cyclodextrin and benzidine diammonium dipicrate.** *Spectrochimica Acta*, v. 76, p. 32–36, 2010.

HAMDAOUI, M.; LANOUAR, A.; HALAOUA, S. **Study of fluorescent dyeing process and influence of mixture dyes on high-visibility.** *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v. 10, n. 1, p. 89-96, 2015.

HARATA, K. **Structural aspects of sterodifferentiation in the solid state.** *Chemical Reviews*, v. 98, p. 1803-1827, 1998.

HEDGES, A. R. **Industrial applications of cyclodextrins.** *Chemical Reviews*, v. 98. p. 2035-2044, 1998.

HO, Y. S. **Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions.** *Scientometrics*, v. 59, n.1, p.171-177, 2004.

HO, Y.S.; McKay, G. **A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents.** *Process Safety and Environmental Protection*, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

_____. **Pseudo-second order model for sorption processes.** *Process Biochemistry*, v. 34, n.5, p. 451-465, 1999.

HOLMES, S. A.; ZERONIAN, S. H. **Surface area of aqueous sodium hydroxide hydrolyzed high-speed spun poly(ethylene terephthalate) fibers.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 55, p. 1573-1681, 1995.

HUNTER ASSOCIATES LABORATORY INC. **Measuring color using hunter L, a, b versus CIE 1976 L*a*b***, Virginia, USA, 2012.

HURVICH ,C. M.; TSAI, C. L., **Bias of the corrected aic criterion for underfitted regression and time series models,** *Biometrika*, v. 78, p. 499–509, 1991.

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. **A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects.** *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 129, n.130. p.46-53, 2012.

JONES, F. **The theory of dyeing.** *Coloration Technology*, v. 1, n. 1, p. 15-22, 1967.

KIM, I. S.; KONO, K.; AGISHI, T. T. **Disperse dyeing of nylon 6 fibers with 1,4-diaminoanthraquinone in the presence of didodecyldimethylammonium bromide.** *Textile Research Journal*, v. 66, n. 12, p. 763-770, 1996.

KODRIC, M.; STOJANOVIC, S.; MARKOVIC, B.; DJORDJEVIC, D. **Modelling of polyester fabric dyeing in the presence of ultrasonic waves.** *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, p.22, 2016

KOH, J. **Dyeing with disperse dyes.** In: HAUSER P. J., *Textile Dyeing*, InTech, 2011, p. 195-220.

KUNZ, A; ZAMORA, P. P.; DURÁN, N.; MORAES, S. G. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LAGERGREN, S. **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe.** *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, n.4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of the American Chemical Society*, v.40, p.1361–1403, 1918.

LI, N.; LIU, J.; ZHAO, X.; GAO, Y.; ZHENG, L.; ZHANG, J.; YU, L. **Complex formation of ionic liquid surfactante and β -cyclodextrin.** *Colloids and Surfaces*, v. 292, p. 196-201, 2007.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHALET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. **Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement.** *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 249-275, 2007.

LIU, Y.; CUI, L.; GUAN, F.; GAO, Y.; HEDIN, N. E.; ZHU, L.; FONG, H. **Crystalline morphology and polymorphic phase transitions in electrospun nylon 6 nanofibers.** *Macromolecules*, v.17, n. 40, p. 6283-6290, 2007.

LIS, M. J.; VALLDEPERAS, J.; CARRILLO, F.; NAVARRO, J. A. **Análisis cinético y matemático de la tintura de tencel con colorantes directos.** *Boletín Intexter del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial*, n.130, 2006.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M. **Estudo do comportamento de blendas de poliamida 6/resíduo de borracha da indústria de calçados.** *Univap*, v. 20, n.36, p. 98-110, 2014.

MAILLO, J.; PAGÈS, P.; VALLEJO, E.; LACORTE, T.; GACÉN, J. **Estudio de la interacción de la poliamida 6 com el yodo mediante espectrometria FT-IR.** *Boletín Intexter*, n. 126, p. 17-26, 2004.

MAJUMDAR, A.; DAS, A.; ALAGIRUSAMY, R.; KOTHARI, V. K. **Process control in textile manufacturing.** 1 Ed., Índia: Woodhead Publishing, 2012, 512 p.

MAKHLOUF, C.; KACEM, C.; ROUDESLI, S.; SAKLI, F. **Dyeing behaviour of unmodified and polyamide 6.6 fibers of different levels of fineness.** *Journal of applied sciences*, v. 8, n. 1, p. 77-85, 2008.

MAKHLOUF, C.; LADHARI, N.; BRAHAM, D.; ROUDESU, S.; SAKLY, F. **The improvement in dyeing properties of modified polyamide 6.6 microfibers with a cationic dye.** *International journal of applied research on textile*, v. 3, n. 1, p. 44-57, 2015.

MARCHINI, L. G.; PARRA, D. F. **Análise térmica da poliamida com complexo de európio.** In: VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de análise térmica e calorimetria – ABRATEC 2012. São Paulo. **Anais...** São Paulo: IPEN, 2012, 5 p.

MATIOLI, G.; MORAES, F. F.; ZANIN, G. M. **Ciclodextrinas e suas aplicações em: alimentos, fármacos, cosméticos, agricultura, biotecnologia, química analítica e produtos gerais.** Eduem: Maringá, 2000.

MENA, A. R. R.; GONZALEZ, H. L.; HERNANDEZ, A. A. R. **Preparation and characterization of holmium-beta-cyclodextrin complex.** *Advances in Materials Physics and Chemistry*, v.5, p. 87-94, 2015.

MINOLTA, K. **Precise color communication: color control from perception to Instrumentation.** Japan: Minolta Co. Ltd., 2007

MINOLTA, K. **Entendendo o Espaço de Cor L*a*b*.** Newsletter, 2013. Disponível em: <http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>. Acesso em: março 2016.

MÓDENES, A. N.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; DE SOUZA, P. S. C.; CRIPA, C. R. B.; DOS SANTOS, J.; KROUMOV, A. D. **Adsorption of direct of yellow arle dye by activated carbon of shell of coconut palm: diffusional effects on kinetics and equilibrium states.** *International Journal Bioautomation*, v. 19, 2015.

MUKHOPADHYAY, S. **Microfibres – an overview.** *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, v. 27, p. 307-314, 2002.

NEEDLES, H. L. **Textile fibers, dyes, finishes and processes.** Davis: University of California, 1986.

NELDER J. A.; MEAD R. **A simplex method for function minimization.** *The Computer Journal*, v. 7, p. 308-315, 1965.

ODVÁRKA, J.; SCHEJBALOVÁ, H. **The effect of dispersing agents on the dyeing of polyester with a disperse dye.** *Journal of Studies in Dynamics and Change*, v. 110, p. 30-34, 1994.

PARK, K. H.; KONKAR, V. **Diffusion of disperse dyes into microfibers and conventional polyester fibres.** *Coloration Technology*, v. 118, p. 319-323, 2002.

PARK, K. H.; KONKAR, V. **Diffusion of disperse dyes into supermicrofibres.** *Autex Research Journal*, v. 4, n. 1, p. 45-51, 2004.

PARLATI, S.; GOBETTO, R.; BAROLO, C.; ARRAIS, A.; BUSCAINO, R.; MEDANA, C.; SAVARINO, P. **Preparation and application of β -cyclodextrin-disperse/reactive dye complex.** *Journal of Inclusion Phenomena Macrocyclic Chemistry*, n. 57, p. 463-470, 2007.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia.** Tradução da 4ª edição norte-americana, São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. **Características e sistemas de águas residuais das indústrias têxteis – Uma primeira abordagem.** *Química Têxtil*, p. 22-39, 1998.

PERKINS, W. S. **A review of textile dyeing processes.** *American Association of Textile Chemists and Colorists*, v.23, n. 8, p. 23–27, 1991.

PETERS, R. H.; INGAMELLS, W. **Theoretical aspects of the role of fibre structure in dyeing.** *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v.89, n. 11 p.397-405, 1973.

POULOPOULOS, S. G.; INGLEZAKIS, V. J. **Adsorption, ion exchange and catalysis**. 1 Ed., *Elsevier Science*, 2006, 614 p.

PURANE, S. V.; PANIGRAHI, N. R. **Microfibres, microfilaments & their applications**. *Autex Research Journal*, v. 7, n. 3, p. 148-158, 2007.

RABADIYA, B.; THAKKAR, V.; RADADIYA, P. **Drug-exciipients interaction and solubility enhancement study of simvastatin**. *International Journal of Pharmaceutical Research And Bio Science*, v. 2, n. 1. P. 168-185, 2013.

RABIEI, N.; KISH, M. H.; AMIRSHAHI, S. H.; RADJABIAN, M. **The kinetic and thermodynamic parameters of dyeing of polypropylene /clay composite fibers using disperse dye**. *Dyes and Pigments*, v. 94, p. 386-392, 2012.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. **Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo bf-2r**. *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROMERO, L. L.; VIEIRA, J. O. W. M.; MARTINS, R. A.; MEDEIROS, L. A. R. **Fibras artificiais e sintéticas**. *BNDES*, Relato Setorial, Rio de Janeiro, 1995.

ROTTER, G.; ISHIDA, H. **FTIR separation of nylon 6 chain conformations: clarification of the mesomorphous and γ -crystalline phases**. *Journal of Polymer Science*, v. 30, p. 489-495, 1992.

RUCHSER, T. **Poliamida - fibra versátil e utilizada para diversas aplicações**. *Química Têxtil*, n. 74, p.60-62, 2004.

SAEED, K.; PARK, S. Y. **Effect of Nanoclay on the Thermal, Mechanical, and Crystallization Behavior of Nanofiber Webs of Nylon-6.** *Polymer Composites*, p.192-195, 2012.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias.** São Paulo: Blucher, 2010, 297 p.

SAMBASEVAM, K. P.; MOHAMAD, S.; SARIH, N. M.; ISMAIL, N. A. **Synthesis and characterization of the inclusion complex of β -cyclodextrin and Azomethine.** *International journal of Molecular Sciences*, v. 14, p. 3671-3682 2013

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. V. **Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology.** *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2369-2385, 2007.

SAVARINO, P.; PARLATI, S.; BUSCAINO, R.; PICCININI, I.; DEGANI, I.; BARNI, E. **Effects of additives on the dyeing of polyamide fibres. Part I: β -cyclodextrin.** *Dyes and Pigments*, v. 60, p. 223 – 232, 2004.

SAVARINO, P.; PICCININI, P.; MONTONERI, E.; VISCARDI, G., QUAGLIOTTO, P.; BARNI, E. **Effects of additives on the dyeing of nylon-6 with dyes containing hydrophobic and hydrophilic moieties.** *Dyes and Pigments*, v. 47, p. 177-188, 2000.

SAVARINO, P.; VISCARDI, G.; QUAGLIOTTO, P.; MONTONERI, E.; BARNI, E. **Reactivity and effects of cyclodextrins in textile dyeing.** *Dyes and Pigments*, v. 42, p. 143-147, 1999.

SCHANDA, J. **Colorimetry: understanding the CIE system.** Hungary: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. **Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics.** *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 1328-1341, 2016.

SHAO, Y.; MARTEL, B.; MORCELLET, M.; WELTROWSKI, M. **Interactions between β -cyclodextrin and water-soluble dyes.** *Canadian Textile Journal*, v. 53, n.113, 1997.

SHIBUSAWA, T.; NAKAMURA, T. **Sorption of anthraquinone disperse dyes by nylon 6.** *Fiber*, v. 49, n. 11, p. 576-579, 1993.

SIMONIN, J-P. **On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate law in the modeling of adsorption kinetics.** *Chemical Engineering Journal*, v. 300, p. 254-263, 2016.

SIMU, G. M.; TIMOFEI-FUNAR, S.; KURUNCZI, L. **Influence of temperature and of the electrolyte concentration in the dyeing process of a cellulosic fibre with a disazo direct dye.** *Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara*, v. 53, n.67, p. 153-155, 2008.

SIPS, R. **Combined form of Langmuir and Freundlich equations.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490–495, 1948.

SUGANUMA, K. **The influence of adsorbed dyes on the yield stress of nylon filaments.** *Textile Research Journal*, v. 49, n. 9, p. 536-539, 1979.

SZEJTLI, J. **Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry.** *Chemical Review*, v. 98, p.1743-1753, 1998.

SZEJTLI, J. **Past, present, and future of cyclodextrin.** *Pure and Applied Chemistry*, v. 76, n.10, p-1825-1845, 2004.

TAKAHASHI, K. **Organic reactions mediated by cyclodextrins.** *Chemical Review*, v. 98, p. 2013-2033, 1998.

TAYEBI, H. A.; YAZDANSHENAS, M. E.; RASHIDI, A.; KHAJAVI, R.; MONTAZER, M. **The isotherms, kinetics, and thermodynamics of acid dye on nylon 6 with different amounts of titânia and fiber cross sectional shape.** *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v.10, n.1, p. 97-108, 2015.

TIMMERMANN, E. O. **Multilayer sorption parameter: BET or GAB values?.** *Colloids and Surfaces*, v. 220, p. 235-260, 2003.

TÓTH J. **State equations of the solid-gas interface layers.** *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, v. 69, p. 311-317, 1971.

UJHELYIOVÁ, A.; BOLHOVÁ, E.; ORAVKINOVÁ, J.; MARCINCIN, A. **Kinetics of the dyeing process of blend polypropylene/polyester fibre with disperse dyes.** *Dyes and Pigments*, v. 72, n. 2, p. 212-216, 2007

UKPONMWAN, D. O.; ADILORA, C. A.; OFFOR, M. N. **Disperse Red 60 analogs.** *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, v. 24, p. 297-302, 1999.

VASCONCELOS, F. B. **Influência dos parâmetros de regulação de máquinas nas características físicas de malhas de poliamida/elastano.** São Paulo: Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, 2012, 150 p. Dissertação (mestrado).

VASSILEVA, V.; VALCHEVA, E.; ZHELEVA, Z. **The kinetic model of reactive dye fixation on cotton.** *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v. 43, n. 3, p. 323-326, 2008.

VENTURINI, C.G.; NICOLINI, J.; MACHADO, C.; MACHADO, V. G. **Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas.** *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 360-369, 2008.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos.** 2 Ed., Vilar Consultoria, 1998.

VIALIER, P.; JORDAN, C. **Nylon 6.6 dyeing behaviour for fibres of different levels of fineness.** *Coloration Technology*, v. 117, p. 30-34, 2001.

VONCINA, B. **Application of cyclodextrins in textile dyeing.** University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Department for Textile Materials and Design, p. 373-392, 2010.

VONCINA, B.; VIVOD, V.; JAUSOVEC, D. **β -Cyclodextrin as retarding reagent in polyacrylonitrile dyeing.** *Dyes and Pigments*, p. 1-5, 2006.

ZHOU, Q.; FANG, J.; GAO, H.; LOO, L. S. **Substrate effects on the surface properties of nylon 6.** *Applied Surface Science*, v. 282, p. 115-120, 2013.

YANG, H. H. **Polyamide fibers.** In: LEWIN M, editor. *Handbook of Fiber Chemistry*, 3 Ed., Boca Raton: Taylor & Francis, 2007, p. 31-138.

YOUMING, Z.; XINRONG, D.; LIANGCHENG, W.; TAIBAO, W. **Synthesis and characterization of inclusion complexes of aliphatic-aromatic poly(Schiff base)s with β -cyclodextrin (highlight).** *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, v. 60, n. 3, p. 313-319, 2008.

WANG, J.; HUANG, C. P.; ALLEN, H. E.; CHA, D. K.; KIM, D. W. **Adsorption characteristics of dye onto sludge particulates.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 208, p. 518-528, 1998.

WANG, P. I.; MA, J. F. **The kinetics of the dyeing and fading of coloured poly(ethylene-2,6-naphthalenedicarboxylate) fiber.** *Dyes and Pigments*, v. 37, n. 2, p. 121-127, 1998.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution.** *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*, v. 89, p. 31-60, 1963.

APÊNDICES

A. Espectro de absorção molecular do corante disperso vermelho 60

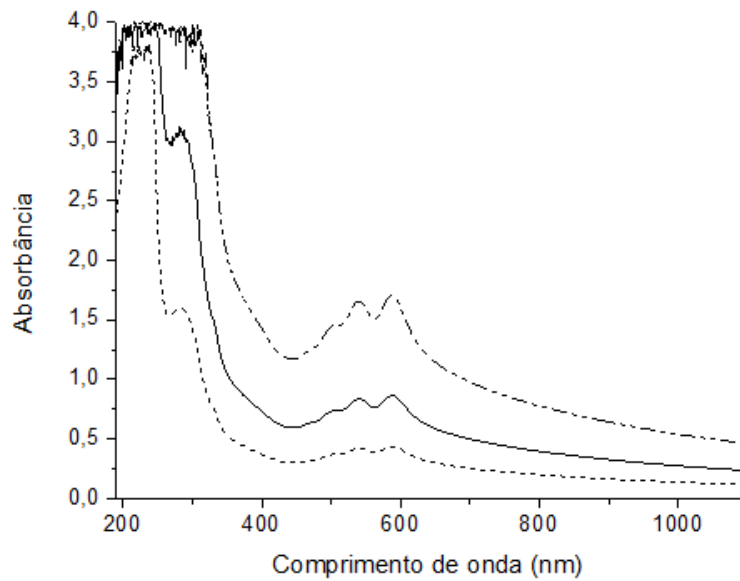


Figura A. 1 – Espectro de absorção do corante disperso vermelho 60 a partir da solução da condição de tingimento I (com complexos de β -CD/vermelho 60) nas concentrações de 50 mg L⁻¹, — 100 mg L⁻¹ e ----- 200 mg L⁻¹.

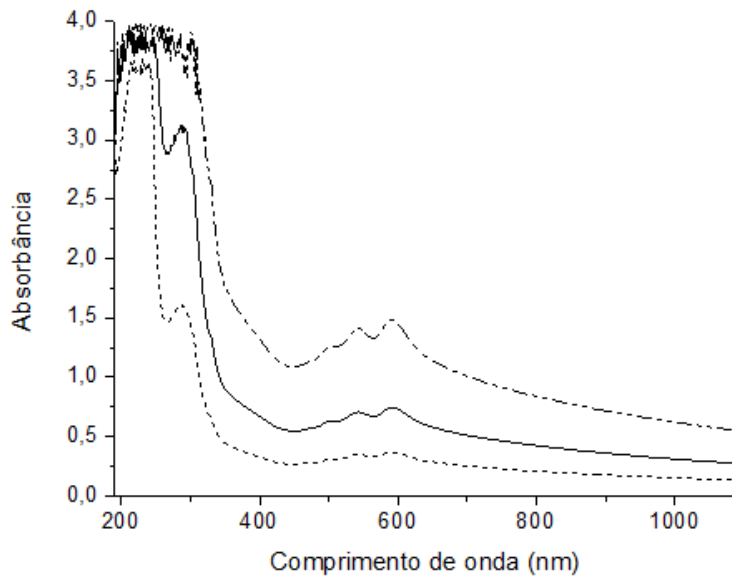


Figura A. 2 - Espectro de absorção do corante disperso vermelho 60 a partir da solução da condição de tingimento II (com Goldgen PES CONC) nas concentrações de 50 mg L⁻¹, — 100 mg L⁻¹ e ----- 200 mg L⁻¹.

B. Curva de calibração do corante disperso vermelho 60

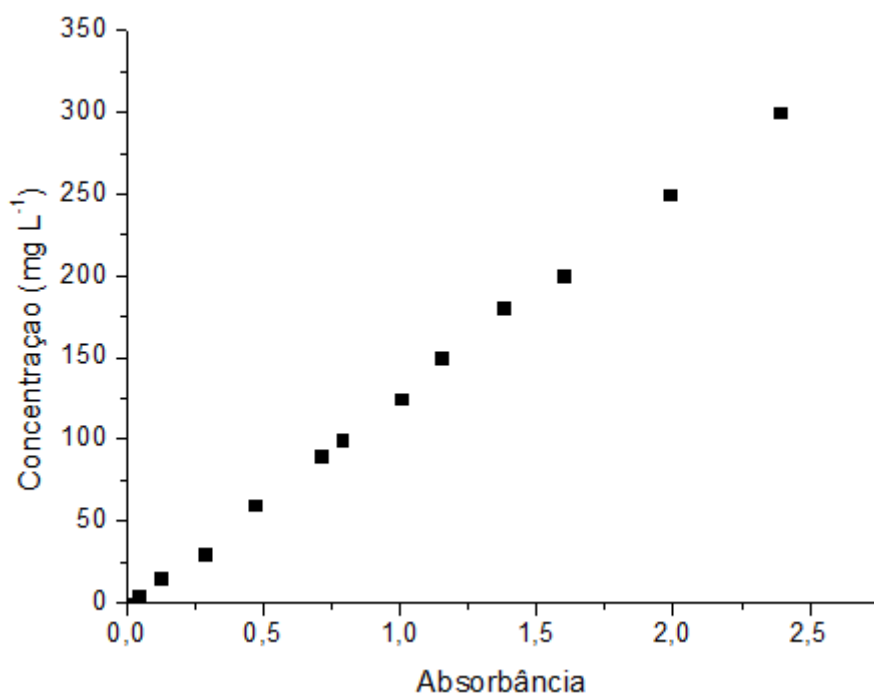


Figura B. 1- Curva de calibração do corante vermelho 60 para a condição de tingimento I (complexos de β -CD/vermelho 60) para concentrações até 300 mg L^{-1} ($R^2 = 0,999$).

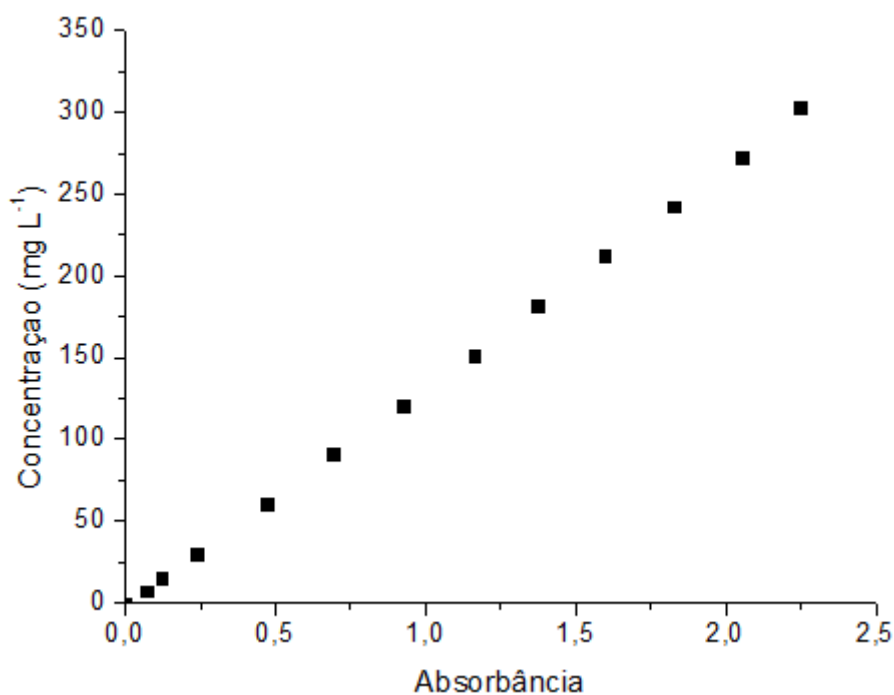


Figura B. 2 - Curva de calibração do corante vermelho 60 para as condições de tingimento II e III para concentrações até 300 mg L^{-1} ($R^2 = 0,999$).