

## CORANTES DISPERSOS

Os corantes dispersos são corantes para fibras sintéticas, muito pouco solúveis em água e aplicados na forma de dispersões.

As propriedades físicas são tão importantes como no caso dos corantes de cuba, por também serem aplicados na forma de dispersões. Além das propriedades físicas que influenciam a estabilidade das dispersões há ainda a considerar as seguintes:

- solubilidade em água
- cristalização
- grau de susceptibilidade ao pH
- grau de susceptibilidade à redução

### a) Solubilidade em água

A solubilidade em água (1 – 10 mg/l a 50°C) e pode ser aumentada elevando a temperatura. A influência que os aditivos têm na solubilidade é importante. Os agentes aniônicos por exemplo aumentam a solubilidade várias vezes e os aniônicos ainda mais.

### b) Cristalização

Durante o tingimento por esgotamento são principalmente as partículas pequenas que se dissolvem. As partículas maiores pelo contrário crescem por haver uma transferência de corante da solução saturada para os cristais de corante. Este efeito é mais acentuado no arrefecimento do banho. Os agentes dispersantes evitam o crescimento dos cristais de corantes.

### c) Grau de susceptibilidade ao pH

O pH do banho pode afectar o comportamento do corante de várias maneiras. Assim um corante pode ser convertido numa forma mais solúvel, por ionização do grupo hidroxilo por exemplo e mostrar um comportamento diferente durante o tingimento. Em condições extremas certos corantes podem mesmo hidrolisar mudando o seu comportamento e até a sua tonalidade.

### d) Grau de susceptibilidade à redução

Alguns corantes podem ser reduzidos no banho, principalmente quando são aplicados a misturas de fibras como por exemplo poliéster-algodão e poliéster-lã. Nestes casos, sob condições severas, se houver degradação da lã ou do algodão podem-se formar grupos redutores nestas fibras que vão atacar os corantes. Para evitar este problema podem ser tomadas precauções, como por exemplo na escolha de corantes, estabilização do pH e adição de agentes oxidantes.

## **TINGIMENTO POR ESGOTAMENTO DE POLIÉSTER COM CORANTES DISPERSOS**

### **A pressão atmosférica**

Para este tipo de tingimento é usual utilizarem-se produtos auxiliares designados por “carriers”, que aumentam a velocidade de tingir. Muitos destes produtos incham a fibra mas este efeito não é proporcional à sua eficiência como carriers. Sabe-se também que os carriers melhoram a solubilidade dos corantes e pensa-se portanto que há mais que um mecanismo a contribuir para a acção do carrier.

Muitos carriers têm um efeito negativo na solidez dos corantes nomeadamente na solidez à luz.

### **Sob pressão a alta temperatura**

As vantagens principais de tingir sob pressão são as seguintes:

- 1- Poupança de tempo pelo tingimento ser possível num espaço de tempo mais curto
- 2- Obtêm-se melhores resultados na uniformidade e na solidez à lavagem e à luz quando o poliéster é tingido a altas temperaturas.

Há no entanto certos artigos mais delicados como artigos de malha e artigos de mistura poliéster-lã que não convém tingir a alta temperatura.

A selecção de corantes para tingimento a alta temperatura não é tão restrita como no caso do tingimento a baixa temperatura, sendo possível utilizar corantes de difícil difusão e conseqüentemente de melhor solidez à lavagem. Há no entanto que ter o mesmo cuidado que no tingimento a pressão atmosférica no que diz respeito à cobertura do barrado em tecido ou malha.

No tingimento a alta temperatura podem-se utilizar certos aditivos para resolver essencialmente dois problemas:

- a) absorção não uniforme de corante

Os produtos utilizados que melhoram a uniformidade do tingimento são quase idênticos aos carriers no que diz respeito à sua fórmula química

- b) A agregação de corantes

A agregação de corantes é mais acentuada a altas temperaturas e com corantes que são especialmente sensíveis à agregação nestas condições é aconselhável usar agentes dispersantes em maior quantidade e especialmente concebidos para serem utilizados a altas temperaturas.

Em tingimentos de bobines de fio a altas temperatura por exemplo a agregação de corantes provoca um efeito de filtração causando manchas nos locais de aglomeração que provocarão barrados em malha e tecido feito com esse fio.

## **Tratamento redutivo**

Há quase sempre corante que fica depositado à superfície da fibra por não ter difundido para o interior na sua totalidade e para extraí-lo é necessário um tratamento com um agente redutor que vai destruir o corante. As condições de aplicação são alcalinas.

## **TINGIMENTO DE MISTURAS POLIÉSTER/ALGODÃO POR ESGOTAMENTO**

A componente celulósica (CO) pode ser tingida por qualquer um dos corantes mais utilizados para esta fibra como por exemplo corantes directos, de cuba ou reactivos, e o poliéster tingido por corantes dispersos. No processo convencional estes dois tingimentos são efectuados separadamente devido à incompatibilidade das condições utilizadas no tingimento destas duas fibras.

A fibra de poliéster (PE) é geralmente tingida primeiro com corantes dispersos, seguida normalmente por um tratamento redutivo com alcali e hidrosulfito de sódio para melhorar a solidez à lavagem e fricção. Com corantes azo (directos e reactivos) o tratamento redutivo destruiria a cor o que implica nos casos em que o tratamento é aplicado que o tingimento da componente de algodão deve ser posterior à do poliéster.

O processo de tingir misturas de PE/CO é muito longo devido aos dois processos de tingimento e aos processos de lavagem intermédios necessários entre os processos nomeadamente depois do tratamento redutivo. É importante não haver resíduos dos produtos redutores no banho de tingimento com corantes reactivos.

Para encurtar o processo poder-se-ia tingir as duas fibras num só banho mas as condições de aplicação para os corantes utilizados para a componente celulósica são incompatíveis com as condições necessárias para tingir com corantes dispersos, nomeadamente:

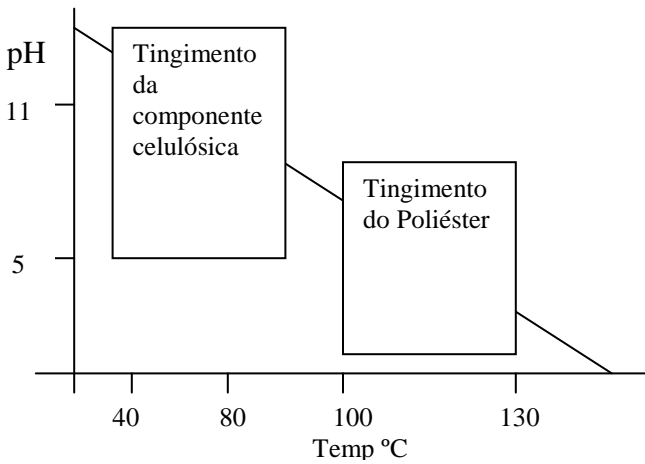
- os electrólitos presente no tingimento da componente celulósica, nomeadamente o sal, provocam a agregação do corante
- o alcali utilizado com corantes de cuba e reactivos afecta os corantes dispersos

Para ultrapassar esta incompatibilidade várias opções podem ser tomadas:

- Utilizar corantes reactivos que por serem muito reactivos não precisam de condições alcalinas para reagir com as fibra celulósicas, como por exemplo os Sumifix. O electrólito deve ser também mais fraco que o sal comum (cloreto de sódio), como por exemplo sulfato de sódio.
- Utilizar corantes dispersos que dispensem tratamento redutivo. Como exemplo há os corantes Dispersol XF. Estes são corantes que em cores médias e claras são “limpos” por acção do alcali.

### **Tingimento de misturas poliéster/algodão num só banho em numa só fase (Processo do pH deslizante)**

Neste método usa-se um produto que tem um pH diferente a temperaturas diferentes. A uma temperatura baixa tem um pH alcalino e à medida que aumenta a temperatura o produto decompõe-se e o pH torna-se ácido.



Observações:

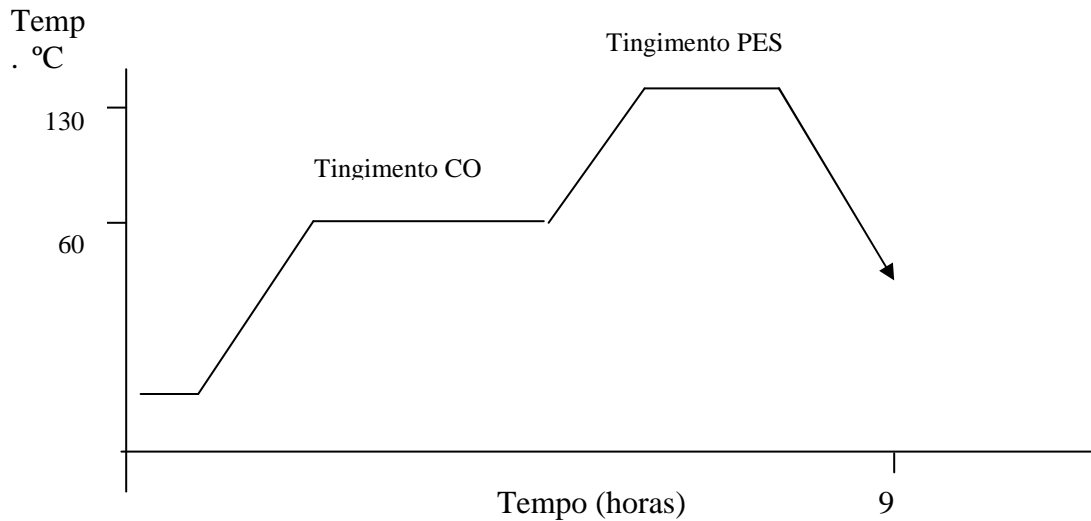
Neste processo não pode ser utilizado o tratamento redutivo pois destruiria o corante reactivo.

Deve-se usar sulfato de sódio em vez de cloreto de sódio, por ser um electrólito mais fraco

Processo pouco utilizado por ser difícil de controlar

### **Processo de tingir num só banho em duas fases**

**Processo Inverso (primeiro tingir a componente celulósica e depois a de poliéster)**



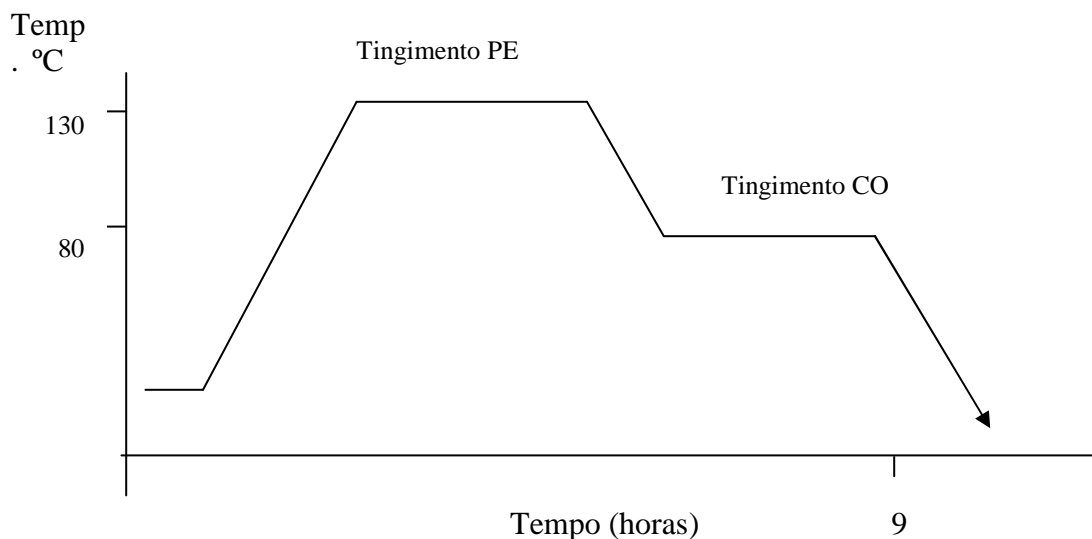
### Observações

Neste processo não pode ser utilizado o tratamento redutivo pois destruiria o corante reactivo.

A alta temperatura do tingimento do PES serve para retirar o corante reactivo hidrolizado à superfície da fibra.

Os corantes reactivos a usar devem ser resistentes às condições ácidas usadas no tingimento do poliéster.

### Processo Directo (tingimento de poliéster seguido do tingimento da fibra celulósica)



### Observações:

Neste processo não pode ser utilizado o tratamento redutivo pois destruiria o corante reactivo.

Os corantes reactivos a usar devem ser de alta temperatura (80°C)

### Tingimento de misturas PE/CO com tratamento oxidativo

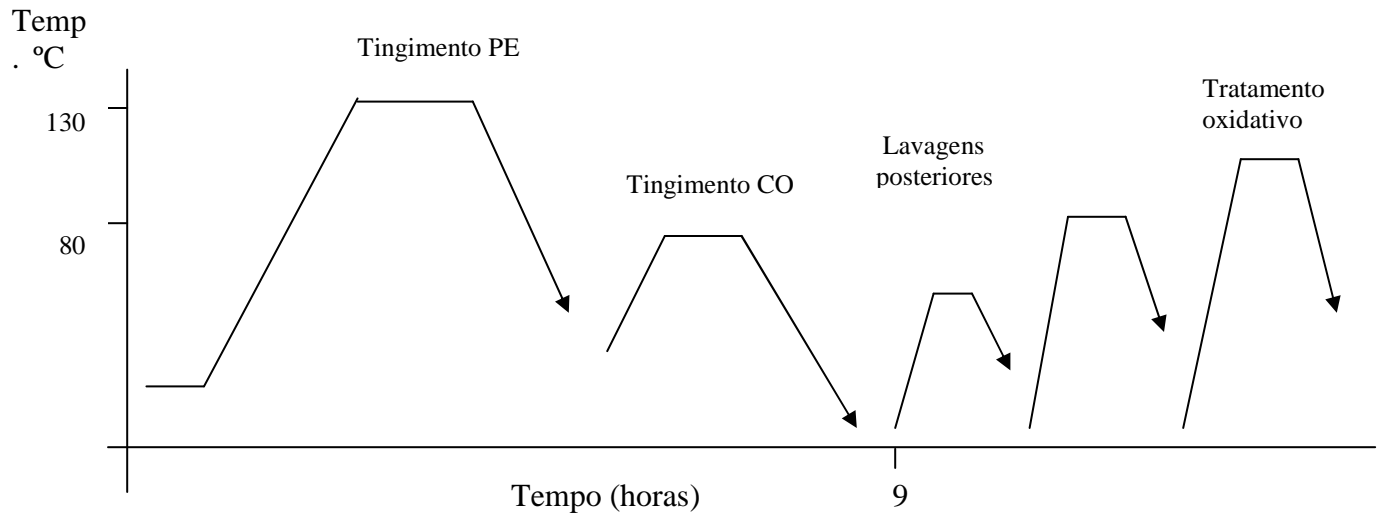
O tingimento de misturas PE/CO têm por norma um tratamento redutivo como forma de melhorar a solidez dos corantes dispersos através da destruição do corante disperso à superfície das fibras. Com alguns corantes pode-se prescindir do tratamento redutivo mas por uma questão de garantia da solidez geralmente só em cores claras se prescinde do tratamento redutivo.

O tratamento redutivo deve-se fazer antes do tingimento da componente celulósica quando esta é tingida com corantes reactivos, para não destruir os corantes reactivos. Após o tratamento redutivo devem-se fazer várias lavagens do material têxtil para retirar restos de redutor. Estes processos de lavagem são morosos e tornam a totalidade do processo de tingir misturas de PE/CO muito longo.

Outros inconvenientes da utilização de redutores são os aspectos ambientais, nomeadamente o agravamento dos índices de CQO, carência química de oxigénio.

Como alternativa pode-se utilizar um tratamento oxidativo com peróxidos, na limpeza do corante disperso presente à superfície das fibras.

Este tipo de tratamento pode ser aplicado após o tingimento da componente celulósica com corantes reactivos, desde que os corantes sejam resistentes ao peróxido (é ainda conveniente utilizar um agente protector para os corantes reactivos):



### **Tingimento da componente celulósica em misturas de PE/CO com corantes de cuba**

Deve ser em duas fases, pelas seguintes razões:

São aplicados depois dos corantes dispersos pois necessitam de agente redutor, que só pode ser aplicado depois de tingir o PES com corantes dispersos, para evitar a destruição prévia do corante disperso

Não aguenta as temperaturas elevadas necessárias para o tingimento do poliéster

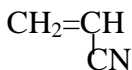
### Observações:

Pode ser mais curto que o tingimento de misturas PE/CO com corantes dispersos/reactivos, por as lavagens posteriores do corante hidrolizado reactivo tornarem o processo mais demorado

O redutor aplicado no tingimento com o corante de cuba pode ser aproveitado para fazer o tratamento redutivo da componente de poliéster

## FIBRAS ACRÍLICAS

As fibras acrílicas são maioritariamente constituídas por poliacrilonitrilo, que é produzido a partir da polimerização de acrilonitrilo:



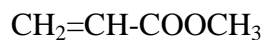
As fibras acrílicas não são só constituídas pelo poliacrilonitrilo por várias razões:

- Fraca solubilidade em solventes industriais
- Ponto de fusão elevado (330°C) com a consequência da estiragem a quente ser difícil
- Uma temperatura de transição vítrea Tg elevada
- Baixo poder de saturação relativamente a corantes dispersos

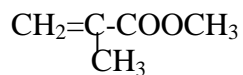
Estas fibras são por isso copolímeros com uma percentagem que varia até 15% de outros monómeros. Acima desta percentagem as fibras já não são consideradas acrílicas mas modacrílicas.

Os monómeros copolimerizados com acrilonitrilo são os seguintes:

1) Acetato de vinilo

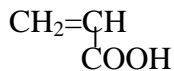


Metilometacrilato

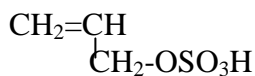


Nestes casos a Tg é baixa tornando a fibra mais acessível aos corantes dispersos .

- 2) Monómeros ácidos  
Com grupos carboxílicos (Ácido acrílico)

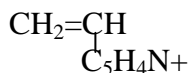


Com grupos sulfónicos:

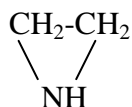


Nestes casos não só baixa a Tg tornando-se a fibra mais acessível aos corantes como também poder ser tingida com corantes catiónicos devido aos grupos acídicos na fibra.

- 3) Vinilo Piridina



Etileno Imina



Nestes casos a Tg é também mais baixa tornando a fibra mais acessível e a fibra pode ser tingida com corantes ácidos.

### Comportamento da fibra acrílica no tingimento

Todas as fibras acrílicas sofrem alterações nas suas propriedades físicas quando a temperatura do banho atinge a Tg, tornando-se mais plásticas e facilmente deformadas sob a influência de forças mecânicas relativamente pequenas.

Esta mudança é reversível e quando a fibra é arrefecida recupera as suas características originais, desde que o arrefecimento seja lento e as condições permanentes no material sejam evitadas. Um manuseamento correcto das fibras durante o seu tingimento é portanto muito importante. O procedimento a ter para evitar as deformações depende de como o material é tingido.

#### Fio

Lavagem:

Fio normal- elevar a temperatura até 50°C. durante 30 minutos e utilizar um detergente não iónico e ácido acético

#### Tingimento:

Meada- baixar a temperatura lentamente quando próxima dos 50°C, antes de levantar o porta-materiais

Bobines- é preferível tingir em bobine que em meada. A pressão do fluxo do banho na bobine deve ser baixa

#### Tecido e malha

Lavagem-quando contém fio de alto volume não relaxado deve-se proceder à relaxação do tecido, prévio ao tingimento. Imerge-se o tecido em água a ferver e arrefece-se em seguida até durante 1 hora.

Tingimento- no tingimento em barca de sarilho o arrefecimento deve ser por serpentina e nunca por adição de água fria ao banho.

### **TINGIMENTO DA FIBRA ACRÍLICA**

Abaixo da temperatura de transição vítrea a difusão do corante para o interior da fibra não ocorre, sendo o corante absorvido pela fibra abaixo do Tg de baixa solidez por se encontrar à superfície da fibra. Acima da Tg ocorre uma mudança brusca e o corante é absorvido a uma velocidade acelerada, obrigando o operador a um cuidado acrescido próximo desta temperatura. Mas mesmo acima da Tg a difusão do corante para o interior da fibra é lento sendo necessário tempo suficiente para assegurar uma difusão completa do corante para obter a cor final e uma boa solidez.

#### **Tingimento com corantes dispersos**

Os corantes dispersos são aplicados próximo da fervura (95-100°C). São absorvidos relativamente devagar e têm um bom poder de migração sendo por isso mais fáceis de usar. Têm no entanto uma propriedade bastante desvantajosa que é a de atingirem o ponto de saturação da fibra a concentrações de corante relativamente baixas. Só é possível portanto obter cores claras e médias com corantes dispersos.

#### **Tingimento com corantes catiónicos**

Os corantes catiónicos são os mais usados em fibras acrílicas. Têm elevada substantividade para com as fibras acrílicas e uma solidez à luz e à lavagem superiores à dos corantes dispersos.

As etapas do processo são as seguintes:

- 1- Absorção dos catiões de corante pela fibra por atracção iónica, ficando o corante à superfície da fibra
- 2- Difusão do corante para o interior da fibra

- 3- Associação do corante catiónico para o interior da fibra
- 4- Associação do corante catiónico com os grupos aniónicos da fibra através de um mecanismo de permutação de iões onde os protões  $H^+$  ou os iões metálicos  $Na^+$  ligados aos grupos aniónicos da fibra são substituídos pelos catiões de corante.

Só corante associado com grupos acídicos da fibra através de ligações iónicas, se encontra suficientemente agarrado à fibra para não sair em lavagens posteriores a quente. A quantidade de corante que permanece na fibra depende do número de grupos acídicos da fibra. O modo como o pH do banho influencia a absorção de corante depende do número e do valor pK dos grupos acídicos presentes. A fibra Courtelle por exemplo é muito sensível ao pH.

### **Saturação**

Para evitar que o corante ultrapasse o ponto de saturação da fibra, alguns produtores de corantes atribuem valores de saturação, que numa forma geral são representados pelas seguintes constantes definidos pela Society of Dyers and Colourists:

Valor de Saturação da fibra, **S** - uma constante específica da fibra, variando entre 1 e 3 para a maior parte das fibras comerciais, representando o número de locais acessíveis por unidade de massa da fibra

Factor de saturação do corante, **f** – constante específica do corante, relacionada com o peso molecular do corante

Concentração de saturação, **C** - é a quantidade de corante que satura uma determinada fibra

Numa mistura de corantes:  $C \times f \leq S$  para não ficar corante no banho.

### **Compatibilidade de corantes catiónicos**

Outro aspecto que é importante numa mistura de corantes é a sua compatibilidade em termos de velocidade de tingir. Com uma mistura de corantes com velocidades de tingir diferentes, os corantes mais rápidos podem bloquear o acesso dos outros corantes na mistura, provocando desvios na tonalidade pretendida.

Em receitas com corantes dispersos o comportamento dum corante em relação aos outros pode ser avaliado simplesmente comparando a sua velocidade de tingir com a dos outros. É possível avaliar desta forma a compatibilidade dos corantes dispersos porque a sua velocidade de tingir só depende da difusão do corante na fibra, enquanto que para os corantes catiónicos o mecanismo de absorção do corante é mais complicado. Como agravante há ainda a considerar o baixo valor de saturação da fibra e uma difusão muito lenta para o interior da fibra.

Os valores de compatibilidade dos corantes (CV) dependem de dois factores: o coeficiente de difusão (D) e a afinidade.

Estes valores CV, ou K, como são representados por alguns produtores de corantes, variam entre 1 e 5, sendo os valores menores de K aqueles que se referem aos que se esgotam primeiro, com uma maior velocidade de tingir, e os de maior K os que são mais lentos. Corantes com o mesmo K tingem sem desvios de tonalidade. Um valor muito vulgar em corantes catiónicos é o de  $K=3$ .

### **Retardadores**

Como consequência da grande afinidade e esgotamento inicial (“strike”), da difusão muito lenta e da sensibilidade à temperatura, é muito difícil de se obter tintos uniformes em cores claras só através de um controlo da temperatura e do pH do banho é conveniente portanto utilizar agentes retardadores e na maioria dos casos é mesmo essencial. Sem agentes retardadores é também grande o risco dos tintos resultarem manchados.

#### Retardadores convencionais

Os retardadores são geralmente produtos catiónicos como por exemplo sais quaternários de amónio e portam-se dum modo semelhante aos corantes catiónicos. Há portanto uma competição para ocupação dos locais aniónicos da fibra. O efeito produzido consiste numa redução da velocidade de tingir dos corantes mais rápidos. A afinidade do retardador deve ser ligeiramente superior à dos corantes. Os retardadores também têm valores K, geralmente entre 2 e 3.5.

#### Retardadores poliméricos

Contrariamente aos sais quaternários de amónio os retardadores poliméricos de peso molecular entre 1000-20000, não difundem dentro da fibra mas são só adsorvidos à superfície, formando uma barreira eléctrica que serve para reduzir a velocidade de tingir mas sem influenciar a migração dos corantes. Por haver também maior risco de baixarem o esgotamento dos corantes são pouco utilizados.

#### Retardadores aniónicos

Este tipo de retardador forma um complexo com o corante, baixando a afinidade do corante para com a fibra e retardando desta forma a sua absorção pela fibra. A migração do corante também aumenta. Aumentando a temperatura o complexo quebra e o corante volta à sua forma original sendo absorvido então pela fibra. Podem actuar de forma diferente com corantes diferentes e há o risco da precipitação do complexo corante-fibra, sendo por isso pouco utilizados.

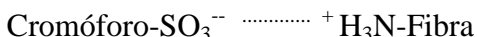
## A LÃ

### Estrutura Química

A lã é constituída por 18 amino ácidos diferentes que constituem uma cadeia polimérica, um polipeptídeo.

Os grupos terminais desta cadeia polimérica e das cadeias laterais de alguns amino ácidos, são grupos amino  $-NH_2$  e carboxílicos  $-COOH$ .

Em meio ácido os grupos amino ionizam formando grupos amónio  $-NH_3^+$  e possibilitando a formação de ligações iónicas com os grupos sulfónicos dos corantes aniónicos:



### Estrutura física exterior

A lã está coberta de uma camada impermeável e hidrofóbica: a cutícula.

A cutícula serve como uma barreira à absorção de água e portanto de corante.

Os processos que antecedem o tingimento (lavagem, branqueio, carbonização, tratamentos com cloro) destroem a epicutícula nas zonas mais expostas das fibras, as extremidades das fibras.

Nestas zonas sem cutícula o corante é absorvido com mais intensidade, havendo o perigo dum tingimento desigual e produzindo um efeito “mosqueado”.

Para obter um tingimento uniforme da cor no tingimento o corante deve estar desde o início, uniformemente distribuído sobre a fibra têxtil. A absorção de corante deve ser gradual no início, principalmente para corantes de elevada afinidade.

Para corantes de baixa afinidade há a possibilidade de migração posterior das zonas menos acessíveis para zonas mais acessíveis.

### Tingimento da lã

A lã pode ser tingida com as seguintes classes de corantes:

- 1) Ácidos
- 2) Mordentes (a mordente)
- 3) Complexo-metálicos ( metalíferos)
- 4) De cuba
- 5) Reactivos

### Corantes Ácidos

Estes podem ser classificados em três classes consoante as suas propriedades de tingir e a sua solidez à lavagem:

- Igualizantes (de boa igualação) – Requerem condições muito ácidas de tingir (ácido sulfúrico). Têm má solidez à lavagem e boa migração

- Sólidos ao pisoamento - não requerem um banho de tingir muito ácido, basta usar ácido acético. Tem melhor solidez à lavagem e pior migração.
- Neutros (super sólidos ao pisoamento ou pisão) e por terem elevada afinidade em meio ácido e conseqüentemente fraca migração, devem ser aplicados em meio neutro ou muito pouco ácido (pH=5.5 a 7).

O tingimento da lã com corantes ácidos efectua-se geralmente à fervura.

### **Corantes mordentes (a mordente)**

São corantes que quando tratados com sais de crómio (mordente) como por exemplo o dicromato de sódio ou potássio, formam um complexo de maiores dimensões moleculares e nesta forma apresentam melhores propriedades de solidez. O mordente pode-se aplicar antes ou depois do tingimento. O processo mais utilizado é o de aplicação posterior do mordente.

### **Corantes complexo-metálicos (metalíferos)**

Estes corantes foram concebidos com base no mesmo conceito que os corantes mordentes, com a diferença que o complexo de crómio é formado logo na fase de preparação do corante. Há dois tipos de corantes complexo-metálicos: 1:1 e 1:2

- Complexo-metálicos 1:1 – Estes corantes necessitam de condições muito ácidas de tingir uma vez que sob condições só fracamente ácidas a afinidade é muito elevada e o poder de migração é baixo. São corantes de elevada solidez á lavagem e de cores vivas. Tal como o nome indica, estes corantes formam complexos de coordenação entre um ião  $Cr^{3+}$  e uma molécula de corante ácido
- Complexo-metálicos 1:2 – Estes corantes tingem em meio neutro ou levemente ácido. Têm boa solidez à lavagem e tingem as fibras uniformemente por não terem uma afinidade tão elevada como os outros corantes para a lã. Assim, as diferenças na absorção de corante da ponta para a raiz da lã que são difíceis de evitar com os outros corantes, com estes são facilmente evitadas.

### **Corantes reactivos**

O princípio de aplicação de corantes à lã é o mesmo que para a celulose. Estes corantes não são no entanto tão importantes para a lã como são para as fibras celulósicas.

As razões prendem-se principalmente com o facto da reacção não se dar na totalidade o que pode significar que a solidez à lavagem não atingir os mesmos níveis que no caso das fibras celulósicas. Também não é aconselhável fazer um ensaboamento posterior ao tingimento como nas fibras celulósicas por a fibra de lã poder feltrar neste processo.

A razão pela qual o corante não reagir totalmente à fibra é geralmente considerada como sendo as condições ácidas utilizadas no tingimento com corantes para lã, por a lã ser atacada por bases fortes. Pode-se no entanto fazer um tratamento posterior com uma base fraca como amónia para fixar o corante reactivo ainda por reagir.

O tingimento efectua-se do mesmo modo que para os corantes ácidos elevando-se a temperatura de 40°C à fervura e prossegue-se o tingimento durante 60 minutos

### **Produtos auxiliares: igualizadores**

No tingimento da lã pelo processo “all-in” em que todos os produtos são adicionados na sua totalidade no princípio do tingimento, é essencial a utilização de igualizadores para garantir uma cor uniforme. Doutra forma a grande afinidade inicial do corante provocada pelo ácido implicaria que o corante ia ser absorvido pelas zonas mais acessíveis, como por exemplo as pontas das fibras, ficando as zonas menos acessíveis, como a raiz da fibra com menos corante e portanto com uma cor mais clara. Estes produtos são geralmente tensoactivos oxietilenados que formam complexos com o corante diminuindo desta forma a afinidade do corante para com a fibra, uma vez que a carga iónica do corante (aniónico) fica ligada ao produto igualizador durante uma parte do tingimento. Este tipo de complexos quebram com a temperatura e o corante volta a ficar livre para formar ligações com a fibra, mas a uma temperatura superior a migração do corante também é maior e portanto o corante é transferido para as zonas demais difícil acesso, igualizando a cor no material.

Para os corantes reactivos os igualizadores mais eficientes são os anfotéricos, com carga positiva e negativa. Este tipo de produto tem afinidade para com o corante e para com a fibra, formando uma “ponte” entre corante e fibra que se vai desfazendo com o aumento da temperatura e permitindo a absorção gradual e reacção do corante. Um exemplo de um destes produtos é o Albeval B (Ciba-Geigy).

### **TINGIMENTO DA POLIAMIDA (NYLON)**

Há vários tipos de poliamida, mas as que podem ser tingidas são a poliamida 6 e a poliamida 6.6. Estas poliamidas têm uma temperatura de transição vítrea baixa o que facilita o tingimento e têm grupos terminais amino e carboxílico. Tal como a lã em meio ácido os grupos amino transformam-se em amónio e os grupos carboxílicos permanecem na forma ácida, sendo portanto os grupos iónicos disponíveis para formar ligações com o corante.

Os principais corantes usados são tal como na lã os corantes ácidos embora na poliamida se possam usar corantes dispersos também, como em qualquer fibra sintética. A sua solidez à lavagem não é boa e portanto usam-se pouco.

Os complexo-metálicos também são muito usado devido à sua característica de elevada solidez à lavagem e à luz. Têm no entanto cores menos vivas que os corantes ácidos. Devido ao número mais pequeno de grupos amino nas fibras de poliamida 6 (30-40 miliequivalentes/g) e poliamida 6.6 (40-50 miliequivalentes/g) o grau de saturação destas fibras é mais baixo do que a fibra de lã. A lã tem dezasseis vezes mais grupos amino que a poliamida. Este baixo grau de saturação tem implicações quando se tingem com misturas de corantes em cores médias-escuras, uma vez que pode haver alterações na tonalidade por ficar corante no banho. É portanto mais difícil obter cores escuras na poliamida que na lã.

A estrutura física também tem influência no tingimento. A poliamida tem zonas mais cristalinas e zonas mais amorfas. As zonas mais amorfas são mais acessíveis e em filamentos contínuos estas diferenças notam-se provocando aquilo a que se convencionou designar por barrado, por as manchas assumirem a aparência de “barras” mais escuras que o resto da cor.

### **Tingimento com corantes ácidos**

Os corantes ácidos podem ser divididos em 2 ou 3 grupos de acordo com o comportamento no tingimento, nomeadamente a sua capacidade de tingir uniformemente a poliamida que tenha variações físicas, evitando o barrado.

No primeiro grupo de corantes ácidos estão os corantes que cobrem bem o barrado, devido principalmente às suas reduzidas dimensões moleculares.

No terceiro grupo estão os corantes de menor capacidade de migração mas de melhor solidez. O segundo grupo tem propriedades de migração e solidez intermédias entre o 1º e o 3º grupo.

A solidez dos corantes ácidos na poliamida é determinada pelas características de difusão que por sua vez são uma função da sua estrutura. Duma maneira geral os corantes ácidos produzem tintos (materiais têxteis tingidos) de maior solidez na poliamida que na lã. A solidez pode no entanto não ser suficiente, especialmente nas cores escuras ou quando são sujeitos às novas Normas de lavagens sucessivas. Nestes casos pode-se melhorar a solidez tratando o material tingido com taninos, um processo que teve a sua origem no tratamento de curtumes. O tanino usado para a poliamida é o ácido tânico. O tratamento faz-se da seguinte forma: aplica-se o ácido tânico (2%) a pH 2-2.5 (ácido fórmico ou acético) e a 90°C durante 30 minutos, e de seguida com antimonilo tártaro de potássio durante 20 minutos. Pensa-se que este produto se fixa na periferia das fibras servindo de agente de bloqueio à saída do corante da fibra. Embora este tratamento melhore a solidez à lavagem dos corantes ácidos, apresenta algumas desvantagens, tais como:

- O antimonilo tártaro de potássio é tóxico
- O tratamento pode reduzir a solidez à luz dos corantes
- Pode haver alteração de tonalidade com este tratamento
- O ácido tânico pode amarelecer em condições alcalinas, como por exemplo na lavagem doméstica

Como alternativa podem-se usar taninos sintéticos (syntans). Estes tiveram a sua origem na indústria de curtumes, mas alguns já foram desenvolvidos especificamente para o tingimento da poliamida. Estes últimos são a base de sulfonatos de sódio de elevado peso molecular, até um limite de  $10^3$ , porque acima deste valor tornam-se insolúveis. As condições e o modo de aplicação são como para o ácido tânico, sendo as condições ácidas propícias à formação do ião sulfonado do tanino e do grupo amónio, formando-se assim uma atracção iónica do tanino pela fibra que lhe confere afinidade.

### **Corantes de complexo-metálico (metalíferos)**

Estes corantes são complexos de coordenação entre uma ou duas moléculas de corante e um ião de crómio ou cobalto. No caso da poliamida só os complexo-metálico 1:2 são

usados, por os complexo-metálicos 1:1 necessitarem de condições muito ácida que podem danificar a fibra.

Os corantes complexo-metálicos 1:2 têm baixa solubilidade e elevada solidez. Estes corantes não necessitam de condições tão ácidas como os corantes ácidos porque a sua afinidade para com a fibra faz-se através de ligações Van der Waals e não tanto por forças iónicas, estas dependentes dum pH ácido. Estes corantes não cobrem bem o barrado por serem moléculas grandes e de difícil migração.

### **Corantes Reactivos**

Os corantes reactivos têm afinidade para com a poliamida em condições ácidas por serem aniónicos. Têm a possibilidade de reagirem com os grupos amino da poliamida tal como na lã. No entanto são muito pouco utilizados para a poliamida principalmente quando a poliamida se encontra na forma de filamentos contínuos, por serem muito sensíveis às irregularidades dos filamentos e poderem provocar barrado.

Os corantes reactivos para a poliamida são os mesmos que para a lã, mas a sua reacção com a poliamida é mais difícil e no caso da poliamida 6, quase que não há reacção. Este facto tem repercussões na solidez que não é tão elevada como seria de esperar.

O processo de tingir a poliamida 6.6 é como para os corantes ácidos variando o pH entre 5 e 5.5 para as coras escuras e de 7-7.5 para as cores claras. A poliamida 6 necessita de condições mais ácidas (4-6.5). O processo de tingir é como na lã, a uma temperatura próxima da fervura.

### **Produtos auxiliares (aniónicos e catiónicos)**

Para o processo “all-in”, tal como para a lã, é necessário utilizar produtos igualizadores que promovem a migração do corante das zonas menos acessíveis para as mais acessíveis. Estes são produtos catiónicos que complexam com o corante e que só se decompõem com a libertação subsequente do corante com uma temperatura mais elevada. Com uma temperatura mais elevada o perigo de manchamentos e barrados já é menor pois a migração do corante é maior.

Para além destes produtos é aconselhável também utilizar produtos aniónicos (retardadores) que têm como função bloquear os locais da fibra de maior acessibilidade no início do tingimento e prevenir assim manchamentos causados por uma rápida absorção de corante (“strike”).

### **Processos automáticos de tingir**

O processo clássico de tingir aumentando o esgotamento através da adição de ácido ao longo do tingimento, é muito arriscado especialmente com filamentos contínuos, devido ao risco de manchamentos. Como alternativa pode-se tingir pelo processo “all-in” com o recurso a igualizadores e retardadores. Como alternativa ou como complemento à utilização de retardadores e igualizadores, podem-se utilizar processos automáticos que garantem um esgotamento gradual do corante, como os exemplos exemplificados a seguir.

Sandacid (Sandoz) – adição de produtos de que mudam o pH do banho através do aumento da temperatura, sendo este um processo gradual de aumento de esgotamento. Um exemplo é a butirolactona que forma ácido butírico por hidrólise, com o aumento da temperatura.

Dosacid (Ciba-Geigy)– adição automática de ácido segundo um processo pré-estabelecido

Telon ST (Bayer)- processo de controlo da temperatura em conjunto com utilização de igualizador.