

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2009.03.27</b>	(73) Titular(es): <b>GOLDEN QUIMICA DO BRASIL LTDA.</b> <b>AVENIDA HEUBACH, 1000 POTIM-SP, CEP</b> <b>12525-000</b> <b>BR</b>
(30) Prioridade(s): <b>2008.08.11 BR 0804658</b>	<b>JOSÉ VALLDEPERAS-MORELL</b> <b>ES</b>
(43) Data de publicação do pedido: <b>2010.02.18</b>	<b>MANUEL JOSÉ LIS-ARIAS</b> <b>ES</b>
(45) Data e BPI da concessão: <b>2012.01.31</b> <b>25/2012</b>	<b>JUAN ANTONIO NAVARRO-VICIANA</b> <b>ES</b>
	(72) Inventor(es): <b>JOSÉ VALLDEPERAS-MORELL</b> <b>ES</b> <b>MANUEL JOSÉ LIS-ARIAS</b> <b>ES</b> <b>JUAN ANTONIO NAVARRO-VICIANA</b> <b>ES</b>
	(74) Mandatário: <b>PEDRO DA SILVA ALVES MOREIRA</b> <b>RUA DO PATROCÍNIO, N.º 94 1399-019 LISBOA</b> <b>PT</b>

(54) Epígrafe: **PROCESSO DE TINGIMENTO TÊXTIL DE FIBRAS CELULÓSICAS E SUAS MISTURAS E POLIÉSTER E SUAS MISTURAS COM BANHOS DE TINGIMENTO RECICLADOS**

(57) Resumo:

PROCESSO DE TINGIMENTO TÊXTIL DE FIBRAS CELULÓSICAS E SUAS MISTURAS E POLIÉSTER E SUAS MISTURAS COM BANHOS DE TINGIMENTO RECICLADOS, SEM EFECTUAR QUALQUER TRATAMENTO DE DEPURAÇÃO POSTERIOR TRATA, MUITO PARTICULARMENTE, DE UM PROCESSO DE TINGIMENTO TÊXTIL DE FIBRAS CELULÓSICAS E POLIÉSTER E SUAS RESPECTIVAS MISTURAS COM OUTRAS FIBRAS EM BANHOS DE TINGIMENTO RECICLADOS, SEM REALIZAR NENHUM TRATAMENTO DE DEPURAÇÃO INTERMÉDIO, COM CORANTES REACTIVOS E DIRECTOS PARA AS FIBRAS CELULÓSICAS E CORANTES DISPERSOS PARA O POLIÉSTER, RECICLANDO TANTO A ÁGUA JÁ USADA NUM CICLO DE TINGIMENTO ANTERIOR, COMO TODOS OS PRODUTOS ADICIONADOS QUE NÃO FORAM ABSORVIDOS PELO SUBSTRATO TÊXTIL, ASSIM COMO O RESTO DOS CORANTES DISPERSOS QUE NÃO FORAM ESGOTADOS NOS CICLOS DE TINGIMENTO ANTERIORES.

**RESUMO****"PROCESSO DE TINGIMENTO TÊXTIL DE FIBRAS CELULÓSICAS E SUAS MISTURAS E POLIÉSTER E SUAS MISTURAS COM BANHOS DE TINGIMENTO RECICLADOS"**

Processo de tingimento têxtil de fibras celulósicas e suas misturas e poliéster e suas misturas com banhos de tingimento reciclados, sem efectuar qualquer tratamento de depuração posterior trata, muito particularmente, de um processo de tingimento têxtil de fibras celulósicas e poliéster e suas respectivas misturas com outras fibras em banhos de tingimento reciclados, sem realizar nenhum tratamento de depuração intermédio, com corantes reactivos e directos para as fibras celulósicas e corantes dispersos para o poliéster, reciclando tanto a água já usada num ciclo de tingimento anterior, como todos os produtos adicionados que não foram absorvidos pelo substrato têxtil, assim como o resto dos corantes dispersos que não foram esgotados nos ciclos de tingimento anteriores.

## DESCRIÇÃO

"PROCESSO DE TINGIMENTO TÊXTIL DE FIBRAS CELULÓSICAS E SUAS MISTURAS E POLIÉSTER E SUAS MISTURAS COM BANHOS DE TINGIMENTO RECICLADOS"

### CAMPO TÉCNICO

O presente pedido de patente de invenção trata de um processo de tingimento têxtil de fibras celulósicas em banhos de tingimento reciclados sem realizar nenhum tratamento de depuração intermédio, com corantes reactivos e directos para as fibras celulósicas e corantes dispersos para o poliéster, reciclando tanto a água já usada num ciclo de tingimento anterior, como todos os produtos que foram adicionados e não foram absorvidos pelo substrato têxtil, assim como o resto dos corantes dispersos que não foram esgotados no tingimento anteriores.

### FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

Qualquer processo de tingimento, tal como os realizados até ao presente momento, requer um banho aquoso numa proporção de entre 5L e 20L por Kg de substrato têxtil, ao qual são adicionados vários produtos auxiliares (humidificantes, deslizantes, dispersantes, etc.) de natureza orgânica e outros compostos (sais neutros, ácidos

e álcalis) que não são consumidos durante o processo de tingimento, ou são apenas parcialmente consumidos, além dos corantes: dispersos para o poliéster e directos para as fibras celulósicas que se esgotam entre 90% e 99%, e ainda os reactivos também para fibras celulósicas, com um rendimento entre 60% e 90%, mesmo que neste caso o corante residual não esteja apto para um tingimento posterior das mesmas fibras celulósicas, uma vez que 10% a 40% do corante permanece na sua forma não-reactiva e hidrolisada.

Devido a uma diminuição da disponibilidade de água para processos industriais, com um progressivo aumento dos custos, tanto de captação como de abrandamento e descalcificação, e depuração para a sua descarga ou reciclagem, por motivos de protecção do meio ambiente é necessário considerar todas as possibilidades técnicas de tratamento da água como mais um outro reagente do processo, e procurar condições mais apropriadas para a sua reciclagem directa, bem como para o seu uso e o uso de todos os outros produtos auxiliares e outros compostos que não se gastam no processo de tingimento. Isto sucede porque, além de diminuir as suas necessidades e o consumo, permite uma vantagem resultante em relação ao sistema actual de depuração para a descarga de águas residuais, uma vez que apenas os produtos biodegradáveis ou floculáveis podem ser extraídos das águas residuais por meio de tratamentos secundários (físico-químicos ou biológicos), enquanto que os sais sódicos solúveis apenas podem ser extraídos por meio de osmose inversa. Esta última tem um nível de preço

pouco atractivo para a indústria neste momento e produz salmoura como subproduto num volume entre 30% e 40%, a qual apenas pode ser eliminada através de descarga nos oceanos e não é eliminada - estes sais provocam uma progressiva salinização dos leitos superficiais e/ou das águas subterrâneas, com os inconvenientes que isso representa tanto ao nível ambiental como para o uso das águas fluviais descendentes.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Desta maneira, tendo sido executados os necessários estudos e pesquisas a nível laboratorial, bem como a sua validação a nível industrial nalgumas fábricas de produção concretas, é proposta a seguinte invenção referente a processos de tingimento com reciclagem directa dos banhos de tingimento já usados sem passagem por qualquer tratamento intermédio físico-químico e/ou biológico de depuração: o processo de tingimento têxtil de fibras celulósicas e suas misturas e poliéster e suas misturas com banhos de tingimento reciclados, sem realizar nenhum tratamento de depuração posterior, é conseguido apenas através de um filtro de retenção mecânica de fibras e partículas que se possam ter desprendido a partir do substrato têxtil usado no processo de tingimento que precedeu a reciclagem seguinte.

O objectivo do referido processo está descrito de forma detalhada, e tanto nos aspectos comuns para as fibras

celulósicas e poliéster, como nos aspectos particulares e específicos da recomposição do banho nos três casos mencionados:

Corantes Dispersos - Poliéster

Corantes Directos - Fibra celulósica

Corantes Reactivos - Fibras celulósicas

A reciclagem directa de banhos de tingimento é aplicável a qualquer tipo corrente de máquinas de tingimento habitualmente usadas de acordo com a maneira como o substrato têxtil (tufo de fibras, fio ou fio fiado e tecidos lisos ou de malha) se apresenta quando são executados processos de tingimento por esgotamento, sendo suficiente ligar cada máquina ou conjunto de máquinas que executam os mesmos processos de tingimento a um depósito adicional, situado num nível inferior, no mesmo nível ou num nível superior ao das máquinas, com uma capacidade de  $\sum_{i=1}^n (\sigma' q V_i)$ .  $V_i$  é o volume individual de cada máquina, com as correspondentes bombas de injeção (de acordo com o nível de situação de cada máquina e depósito), permitindo o envio de um banho residual de cada máquina para o depósito, e do mesmo para cada máquina para um novo tingimento, e também o acoplamento de um filtro mecânico no dispositivo de saída de cada máquina ou um único filtro situado na entrada do depósito, ao qual todas as condutas provenientes da máquina são conectadas.

O depósito deve incorporar um termómetro junto ao canal de saída do banho, bem como um sistema que permita a

extracção fácil de amostras dos banhos residuais para a respectiva medição e ajustamento no laboratório nos casos necessários, e sistemas de medição apropriados para o fluxo de saída e/ou volumes que entram e saem do depósito, tanto para cada máquina individual como para um conjunto de máquinas que executam o mesmo processo.

Os estudos e investigações efectuados pelos inventores deste processo proposto mostraram os níveis de sensibilidade de cada corante disperso, considerando que a sua utilização em banhos de tingimento reciclados é muito particular face à variedade da distribuição. Isto aplica-se especialmente às primeiras reciclagens, até que se possa atingir um estado não variável dos seus parâmetros tintoriais, em que seja possível produzir desvios de cor quando estes tipos de processo são iniciados a partir de um novo banho, praticamente a partir da 5<sup>a</sup> até à 8<sup>a</sup> reciclagem, dependendo do volume do banho extraído, uma vez que a máquina de tingimento varia ((80% - 87,5%), bem como o volume de água limpa a ser adicionado em cada caso para o tingimento seguinte num banho reciclado (20% - 12,5%).

Por este motivo, de acordo com a cor a ser obtida em cada tingimento e até se adquirir experiência suficiente com os corantes habitualmente utilizados (é recomendado o uso de uma tricromia com total compatibilidade, numa ampla gama de intensidade dos três corantes) é necessário, especialmente nas primeiras 10 reciclagens, confirmar e ajustar as fórmulas em laboratório antes de iniciar um novo

processo industrial, depois de serem analisadas por espectroscopia UV-Vis as concentrações residuais dos corantes no banho a ser reciclado, retirando uma amostra de 5 ml deste banho e adicionando NN' Dimetil-Formamida (5 ml) até que seja obtida uma solução completamente transparente e por comparação com as correspondentes linhas rectas de calibração para cada corante nas três longitudes de onda de máxima absorção do espectro obtido.

Uma vez ajustada a nova fórmula de tingimento de acordo com a cor desejada, o processo de tingimento realiza-se da seguinte maneira:

- O volume disponível de banho residual é enviado novamente para a máquina de tingimento, com a medição exacta e apropriada do mesmo.

- É adicionado o volume de água limpa que falta para se atingir a proporção do banho desejado (mínimo 10% do total), menos o volume que será utilizado para dissolver os produtos de tingimento e auxiliares.

- São adicionadas as quantidades de produtos auxiliares (humidificador, deslizante, anti-redutor, etc.) em falta, em função do volume de água limpa adicionada.

- É adicionada a quantidade de ácido acético (ou de outro ácido orgânico habitualmente usado) em função da água limpa adicionada e depois verifica-se o pH do banho.

- São adicionadas as quantidades de corante necessárias, de acordo com a fórmula de tingimento, previamente descontadas do volume total necessário para o tingimento.

Depois destas operações, a temperatura de início do procedimento deverá ser de 60°C no máximo e, antes de iniciar o tingimento, o pH é verificado mais uma vez e corrigido se necessário.

No seguinte processo de tingimento, ou seja: gradiente de aquecimento ( $\Delta T/\Delta t$  °C/min), a temperatura máxima do processo e o tempo limiar e tempo de arrefecimento devem ser os apropriados, tendo em consideração a intensidade da cor a ser atingida, os tipos de corantes a serem utilizados (baixa, média ou alta difusão) e as características do próprio substrato de PES (nos tecidos, o arrefecimento final pode levar ao aparecimento de rugas fixas).

O arrefecimento do banho pode parar a 80°C ou 70°C e a máquina é esvaziada para dentro do depósito adicional, até à preparação do tingimento seguinte com o banho reciclado.

Mais tarde, são efectuados os enxaguamentos, as lavagens e a habitual lavagem de redução em cada caso de tingimento de poliéster, quer seja normal ou microfibra.

Este processo requer que o substrato têxtil de poliéster seja purgado antes do seu tingimento, uma vez que de outra maneira, e consoante a natureza e a quantidade de impurezas, podem ser produzidas interferências irrecuperáveis quando os banhos de tingimento são sistematicamente reciclados.

A reciclagem de banhos residuais de tingimento de fibras celulósicas com corantes directos é muito semelhante nas suas características, precauções e valorações à reciclagem com corantes dispersos, tal como indicado na secção 2.1.

As principais diferenças são as seguintes:

- O substrato de celulose, no caso de fibras naturais (algodão, linho, bambu, etc.), deve ser previamente branqueado e, devido à solidez dos corantes directos, usam-se habitualmente tonalidades claras/médias, as quais podem também ser quimicamente branqueadas. No caso de fibras artificiais (viscose, Lyocell, etc.), a situação será semelhante à indicada para o poliéster.

- A proporção do banho reciclado é notavelmente mais baixa do que a disponível para o poliéster uma vez que, sendo materiais hidrofílicos, a retenção de água é superior (30% - 20%).

- O estado estacionário é atingido com um número inferior de reciclagens (3 a 6), uma vez que a proporção de água limpa adicionada em cada reciclagem é aumentada.

- A comprovação e o ajustamento de fórmulas serão efectuados neste caso retirando 9 ml do banho residual inicial e adicionando 1 ml de piridina, de forma a conseguir uma solução totalmente transparente apta a ser medida por espectroscopia UV-Vis.

- É recomendada a utilização de tricromias totalmente compatíveis com idêntica sensibilidade ao sal ou à temperatura (tipos B ou C, de acordo com a SDC), considerando que os corantes com boa equalização (tipo A) não são recomendados, uma vez que é mais difícil reproduzir a cor.

Uma vez ajustada a fórmula de tingimento para o novo banho a ser reciclado, o processo é executado da seguinte maneira:

- O volume disponível do banho residual é enviado novamente para a máquina de tingimento, com a medição exacta do mesmo.

- É adicionado o volume em falta com água limpa, de acordo com a proporção do banho desejado, excepto a soma dos volumes a serem adicionados com produtos auxiliares, corantes e electrólito neutro.

- Os produtos auxiliares em falta são adicionados, sendo doseados de acordo com o volume de água limpa adicionada.

- São adicionados os corantes, de acordo com a fórmula ajustada em laboratório, previamente dissolvidos.

- De acordo com os tipos de corantes utilizados e o seu nível de sensibilidade ao sal, pode ser adicionado o electrólito em falta (consoante o total de água limpa adicionada), quer seja cloreto ou sulfato de sódio, também previamente dissolvido na totalidade da água limpa, no início do tingimento ou no final do estágio de aquecimento, de acordo com o sistema de controlo de equalização habitualmente empregue.

Depois destas operações é iniciado o processo de tingimento, a uma temperatura que não deverá exceder os 50°C; o banho é aquecido até ao seu ponto de ebulição, com o gradiente apropriado aos corantes e à intensidade da cor, e a fervura e, mais tarde, o arrefecimento são efectuados segundo os processos habituais em cada tingimento concreto. Depois da máquina ter sido esvaziada para dentro do depósito auxiliar, os enxaguamentos e tratamentos posteriores são realizados como habitualmente, de acordo com o tipo de corante usado.

Em ambos os processos descritos, 2.1 e 2.2, são reciclados os seguintes elementos:

- Uma elevada percentagem (70% - 90%) da água do tingimento.

- Esta mesma percentagem de produtos auxiliares, ácido e sais neutros.

- Uma pequena percentagem de corante que permanece habitualmente no banho residual, uma vez que nunca se consegue atingir um esgotamento de 100%, e que depende de cada tipo de corante e da intensidade de tingimento, indo de 5% até 20% do corante inicial.

A reciclagem de banhos residuais de tingimento de fibras celulósicas com corantes reactivos difere substancialmente das duas previamente mostradas uma vez que, durante o processo de tingimento, os corantes reactivos sofrem uma reacção de hidrólise parcial que torna impossível a sua reciclagem num processo de tingimento posterior. Não há muito tempo, os estudos sobre reciclagem focavam o uso de corantes reactivos hidrolisados como corantes para tingir outras fibras têxteis (poliamida, lã, seda), e é mostrado pelos inventores desta patente que, mesmo que não seja possível reciclar estes corantes para tingir fibras celulósicas, isto também não interfere com o resultado do novo tingimento com banho residual, ao qual tem de ser adicionado todo o corante reactivo, como se fosse um caso de tingimento com água limpa.

Mesmo sendo o processo aplicável a qualquer tipo de corante reactivo, as possíveis interferências serão tão mais pequenas quanto maior o rendimento da reacção, tal como acontece com os corantes bi e trifuncionais.

Neste processo, a principal vantagem da reciclagem dos banhos residuais reside nas poupanças consideráveis de sais neutros (sulfato ou cloreto de sódio), que se reflecte espectacularmente na não salinização das águas residuais limpas para o seu escoamento, um aspecto crítico em certos países e zonas onde ocorre um risco nítido de salinização tanto das águas fluviais superficiais como das aquíferas subterrâneas.

Para este processo de reciclagem não é necessário efectuar a medição do corante residual, uma vez que não faz parte do corante a ser fixado no tingimento seguinte e, por este motivo, os estágios a serem efectuados são os seguintes:

- Ajustamento prévio do pH do banho residual a 7, com ácido clorídrico; tal como no processo anterior o pH alcalino é finalizado (aproximadamente 9,5 - 10,5) bem como o cálculo da quantidade de cloreto de sódio produzido na referida neutralização.

- Reenvio do banho residual neutro para a máquina de tingimento e adição do volume de água limpa necessário,

de acordo com a proporção do banho desejado, menos o volume que será usado nas dissoluções de corantes, produtos auxiliares, electrólito neutro e álcali.

- Adição dos produtos auxiliares em falta, em função do volume total de água limpa adicionada.

- Início do processo, consistindo em:

- Adição dos corantes previamente dissolvidos;

- Adição do electrólito necessário para atingir a concentração nominal, menos o cloreto de sódio produzido na neutralização do banho residual anterior; ou talvez:

- Doseamento do corante e do electrólito neutro em falta tal como anteriormente indicado, de acordo com as curvas lineares, progressiva ou regressiva.

- Aquecimento, ou manutenção da temperatura num estágio neutro, tal como no procedimento seguido habitualmente.

- Adição de todas as quantidades habituais de álcali, de acordo com o corante e a intensidade do tingimento, doseando de acordo com a sistemática e as instalações disponíveis.

- Manter o tempo e a temperatura indicados em meio alcalino de acordo com os corantes e as intensidades do tingimento.

Também neste tingimento, o substrato têxtil natural deverá ter sido anteriormente tornado não-cru (e branqueado de acordo com a intensidade da cor) e nas reciclagens iniciais é aconselhável verificar e efectuar ajustamentos à formulação laboratorial, tendo em consideração a sensibilidade particular de cada corante e grupo reactivo à presença do corante hidrolisado inicial no banho.

Uma vez esvaziada a máquina para dentro do depósito auxiliar, procede-se ao enxaguamento e ensaboamento do material - isto é sempre recomendado e uma condição imprescindível para tonalidades de cor médias e intensas.

Os inventores, em colaboração com a Golden Química do Brasil, estudaram e estabeleceram tricromias de corantes e produtos auxiliares apropriados para reduzir ao mínimo as interferências por substâncias que, pela adição de corantes (géis cristalinos) e dos seus próprios substratos têxteis, irão acumular-se nos banhos residuais até atingirem um estado estacionário no qual estas concentrações permanecerão praticamente constantes, assegurando assim a reprodução máxima da cor, bem como a qualidade e solidez dos corantes em banhos residuais reciclados directamente.

Ao mesmo tempo, todos os detalhes do processo que asseguram a sua continuidade e validade foram estabelecidos, mediante o uso de banhos reciclados num sistema de ciclo fechado completo, o qual constitui a forma de trabalho habitual de uma fábrica de tingimento de têxteis.

Pese embora o facto da invenção se encontrar detalhada, é importante compreender que isto não limita a sua aplicação aos detalhes e estágios aqui descritos. A invenção é susceptível de ter outras modalidades, ou de ser praticada ou executada numa variedade de maneiras. Terá de ser entendido que a terminologia aqui empregue tem o propósito de descrição e não de limitação.

Lisboa, 10 de Fevereiro de 2011

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de tingimento têxtil de fibras celulósicas ou suas combinações com banhos de tingimentos reutilizados, sem realizar nenhum tratamento de depuração posterior, compreendendo um processo de tingimento mediante banho aquoso, numa proporção de substância líquida entre 2 L e 20 L por kg de substrato têxtil, ao qual são adicionados produtos auxiliares que incluem: agente humectante, agente dispersante, agente purgante entre outros, de natureza orgânica, bem como outros compostos que incluem: sais neutros, ácidos e álcalis que não são consumidos durante o processo de tingimento, prevendo ainda o referido processo de tingimento o emprego de uma percentagem de corante que normalmente fica no banho residual,

caracterizado por

- as referidas fibras serem empregues numa forma seleccionada de flocos, fios ou tecido plano,
- empregar corantes reactivos e
- utilizar o volume residual de um banho de tingimento para compor o banho de tingimento subsequente, tanto na mesma cor como para cores diferentes,

em que o processo tem uma etapa onde o banho já utilizado é ajustado para a realização do tingimento subsequente, sendo que tal ajustamento compreende o complemento dos produtos

necessários ao próximo tingimento, bem como o ajustamento do pH do banho, da concentração dos electrólitos que podem ser cloreto de sódio ou sulfato de sódio, da concentração dos auxiliares e da quantidade de corantes necessários para se obter a nova cor.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os banhos dos variados tingimentos serem misturados num tanque de armazenamento, para posteriormente serem utilizados num tingimento subsequente.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender ainda fibras sintéticas seleccionadas a partir do grupo que inclui poliamidas, fibras acrílicas, poliésteres e elastano.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por empregar também corantes directos e ter uma etapa onde o banho já utilizado é ajustado para a realização do tingimento subsequente, sendo que tal ajustamento compreende o complemento dos produtos necessários ao próximo tingimento, bem como o ajustamento do pH do banho, da concentração dos electrólitos que podem ser cloreto de sódio ou sulfato de sódio, da concentração dos auxiliares e da quantidade de corantes necessários para se obter a nova cor, além da medição do corante residual.

Lisboa, 04 de Janeiro de 2012