

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de uma pasta de corrosão ecológica, para aplicação em substrato têxtil

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Ana Sofia Veríssimo Madeira



Horquim® - Representações, Lda.



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Prof. Madalena Dias

Orientadores na empresa: Eng.^a Helena Veiga

Eng.^a Rita Gouveia

Fevereiro de 2009

“A corrida para a excelência não tem linha de chegada”

David Rye

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à Professora Madalena Dias do Departamento de Engenharia Química, como orientadora do projecto na Faculdade de Engenharia de Universidade do Porto, por todo o apoio prestado ao longo da realização deste projecto.

Gostaria também de agradecer à empresa Horquim[®] - Representações, Lda., pois além de facultar a oportunidade da realização de um estágio em ambiente empresarial, os seus colaboradores sempre ofereceram auxílio e garantiram que a minha adaptação na empresa fosse simples, simpática e acolhedora.

Agradeço à Engenheira Helena Veiga, como orientadora na empresa Horquim[®] - Representações, Lda., todo o apoio que me foi prestado na realização do projecto. E em especial à Engenheira Rita Gouveia que além de estar sempre presente no sentido de me auxiliar no desenvolvimento do projecto, também se proporcionaram momentos de grande descontração e alegria.

Agradeço também à Engenheira Sofia Botelho da empresa Quimidroga, que demonstrou grande disponibilidade em enviar amostras de alguns produtos que foram solicitados. Bem como ao Professor José Morgado e à Engenheira Augusta Silva da empresa CITEVE por me terem fornecido literaturas específicas que contribuíram para a projecto.

E por fim gostaria de agradecer aos meus amigos que sempre me apoiaram, em especial à Rafaela, Sónia, Regina, e ao Nuno.

Obrigado a todos por contribuírem para a realização deste projecto.

Resumo

O presente projecto diz respeito ao desenvolvimento de uma pasta para estamparia, nomeadamente uma pasta de corrosão ecológica. A pasta de corrosão é aplicada em substrato têxtil, um produto previamente tingido com um corante roível, para que a pasta depois aplicada tenha a capacidade de corroer o corante nos locais estampados. O agente corroente contém em geral formaldeído, o que provoca não só a libertação de formaldeído para a atmosfera durante o processo de estampagem, mas também a existência de formaldeído livre no artigo estampado. Para remover o formaldeído livre do tecido, procede-se normalmente a um processo de lavagem, com implicações ambientais e de custos do produto final.

Pretende-se desenvolver uma pasta de corrosão em que não seja necessário aplicar o processo de lavagem para remoção do formaldeído, obedecendo às normas Oeko-Tex®.

Para isso o objectivo será testar pastas de estampar com diferentes agentes redutores e/ou sais assim como testar novas formulações de pastas.

Na estamparia por corrosão, os critérios mais importantes para a avaliação da qualidade de um estampado são: grau de branco, rendimento colorístico, toque do estampado no artigo e penetração. Assim sendo foram realizados testes comparativos com uma pasta padrão, bem como testes de solidez à fricção e à lavagem para avaliar a qualidade das pastas no artigo estampado. Todas as pastas foram realizadas a partir de uma pasta-mãe para depois se proceder aos vários ensaios.

Ao longo do projecto conseguiram-se desenvolver duas soluções para a produção de uma pasta de corrosão ecológica. Com a Solução 1, embora se utilize uma quantidade mínima de Decrolin, produto que liberta formaldeído, mas podendo passar os testes Oeko-Tex®, obteve-se bons resultados para os critérios de avaliação de um estampado e nos testes de solidez à fricção e à lavagem. Na Solução 2 é necessário a realização de duas pastas para se obter um grau de branco aceitável, porém apenas os critérios de avaliação de um estampado foram relativamente bons. Mas no que se refere aos testes de solidez à fricção os resultados não foram satisfatórios, o mesmo acontecendo com os testes de solidez à lavagem. Neste caso seria necessário modificar a formulação da pasta utilizada, porém devido à escassez de tempo, não foi possível realizar modificações na pasta de corrosão.

Palavras-chave: Estamparia, Pasta de corrosão ecológica, Formaldeído, Oeko-Tex®, Critérios de avaliação de um estampado, Testes de solidez à fricção e à lavagem

Abstract

This project concerns the development of a printing paste, namely an ecological discharge printing paste. The discharge printing paste is applied on a textile fabric, a product previously dyed with an ink which contains a chemical capable of destroying under appropriate conditions, the fabric where the discharge printing paste is placed. The reducing agent usually contains formaldehyde, inducing the release of formaldehyde into the air during the printing process and the existence of free formaldehyde in the printed fabric. In order to remove this free formaldehyde, the fabric is undergoes a washing process, which has many environmental and cost implications.

The objective is to develop a discharge printing paste for which it is not necessary to apply the process of washing for the removal of formaldehyde, according to Oeko-Tex[®] standards.

For this, the purpose will be the testing printing pastes with different reducing agents and/or salts, and also to test new printing formulations.

In discharge printing, the most important criteria for assessing the quality of a printed fabric are: whiteness, colour strength, touch of the fabric and penetration. Therefore crock fastness and wash fastness tests were carried out in order to evaluate the quality of the printing paste on the fabric, in comparison with a commercial printing paste. All the printing pastes were produced from an inicial printing paste (mother paste) for then make the several tests.

Throughout the project two solutions for the production of an ecological discharging printing paste were developed.

With Solution 1 which uses a minimal amount of Decrolin, a product that releases formaldehyde, but that could pass the tests Oeko-Tex[®], good results for the criteria for assessing the quality of a printed fabric and for the tests of crock fastness and wash fastness were obtained. For Solution 2, there was the need to produce two pastes to obtain an acceptable whiteness, and only the criteria for assessing the quality of a printed fabric were relatively good. The tests of crock fastness and wash fastness obtained were irregular and not satisfactory. It would be necessary to change the formulation of the printing paste of Solution 2, but due to lack of time it was not possible to achieve the changes in the discharging printing paste.

Key-words: Printing, Ecological discharge printing paste, Formaldehyde, Oeko-Tex[®], Criteria for assessing the quality of a printed fabric, Crock fastness and wash fastness test

Índice

Índice	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas.....	v
1 Introdução.....	1
1.1 Empresa Horquim® - Representações, Lda.	1
1.2 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.3 Contributos do Trabalho.....	2
1.4 Organização da Tese	2
2 Estado da Arte	4
2.1 A Origem da Estamparia Têxtil	4
2.2 O que é a Estamparia Têxtil e o Tingimento?	4
2.3 Processos de Estamparia.....	5
2.3.1 Criação do Original e Adaptação	5
2.3.2 Separação das Cores.....	6
2.3.3 Gravura	6
2.3.4 Tratamento Prévio.....	7
2.3.5 Preparação da Pasta de Estampar Pigmentária.....	8
2.3.6 Estampagem.....	9
2.3.6.1 Processos de Estampagem.....	10
2.3.6.2 Técnicas de Estamparia	11
2.3.7 Secagem e Polimerização.....	14
2.3.7.1 Fixação por Calor a Seco.....	16
2.3.7.2 Fixação por Vaporização.....	16
2.3.7.3 Fixação por Tratamento Molhado	17
2.3.8 Tratamentos Posteriores	17
2.4 Qualidade de um Estampado.....	17
2.5 Defeitos de um Estampado	19

2.6	Normas Oeko-Tex®	21
2.6.1	O que é Oeko-Tex Standard 100?	21
2.7	Problema do Formaldeído	22
3	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	24
3.1	Formulações de Pastas de Corrosão	25
3.2	Testes de solidez à fricção e solidez à lavagem.....	34
4	Conclusões.....	41
5	Avaliação do trabalho realizado.....	42
5.1	Objectivos Realizados.....	42
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	42
5.3	Apreciação final	42
	Referências	43
	Anexo 1 Tabela com Valores Limite Oeko-Tex®	45
	Anexo 2 Resultados dos restantes ensaios realizados.....	48
	Anexo 3 Resultados dos ensaios realizados com outro produto-Activador 2	50
	Anexo 4 Procedimento a realizar no equipamento <i>Crockmeter</i>	51
	Anexo 5 Análise da escala de cinzentos específica para testes de solidez à fricção.....	52
	Anexo 6 Ensaio com outros produtos para a pasta de corrosão	53

Lista de Figuras

Figura 1.1 Representação das instalações da empresa Horquim® - Representações, Lda. ^[1]	1
Figura 2.1 Representação dos diferentes processos de estamperia	5
Figura 2.2 Representação de quadros rotativos (esquerda) e quadros planos (direita). ^[6,7]	7
Figura 2.3 Representação de quadros rotativos contínuos. ^[7,8]	10
Figura 2.4 Representação de quadro plano contínuo (esquerda) e quadro plano descontínuo (direita). ^[10,11]	11
Figura 2.5 Representação de prensa contínua (esquerda) e prensa descontínua (direita). ^[11,12]	11
Figura 2.6 Representação do mecanismo simplificado de decomposição dos sulfoxilatos ^[13]	13
Figura 2.7 Representação de vários tipos de estampados por corrosão. ^[14]	14
Figura 2.8 Representação de tipos de secadores de pré-secagem (processos descontínuos). ^[11,12]	15
Figura 2.9 Representação de uma estufa-túnel de secagem. ^[11]	15
Figura 2.10 Distribuição das causas de irregularidades de um estampado. ^[17]	20
Figura 2.11 Distribuição dos certificados Oeko-Tex® emitidos por classes de produtos (Julho 2008). ^[19]	22
Figura 3.1 Representação da forma como se realiza o método de estampagem ^[21]	25
Figura 3.2 Amostra do estampado Padrão	28
Figura 3.3 Amostra do estampado do Ensaio 8 - Solução 1	28
Figura 3.4 Amostra do estampado Padrão	32
Figura 3.5 Amostra do estampado do Ensaio 7 - Solução 2	32
Figura 3.6 Representação da escala de cinzentos para testes de solidez à fricção ^[24]	35
Figura 3.7 Imagens dos resultados dos tecidos testemunhos de solidez à fricção	35
Figura 3.8 Amostra do estampado Padrão - Sem Lavagem.....	36
Figura 3.9 Amostra do estampado Padrão - 1ª Lavagem	37
Figura 3.10 Amostra do estampado Padrão - 3ª Lavagem	37

Figura 3.11 Amostra do estampado Padrão - 5ª Lavagem.....	37
Figura 3.12 Amostra do estampado do Ensaio 8 - Sem Lavagem	38
Figura 3.13 Amostra do estampado do Ensaio 8 - 1ª Lavagem.....	38
Figura 3.14 Amostra do estampado do Ensaio 8 - 3ª Lavagem.....	38
Figura 3.15 Amostra do estampado do Ensaio 8 - 5ª Lavagem.....	39
Figura 3.16 Amostra do estampado do Ensaio 7 - Sem Lavagem	39
Figura 3.17 Amostra do estampado do Ensaio 7 - 1ª Lavagem.....	39
Figura 3.18 Amostra do estampado do Ensaio 7 - 3ª Lavagem.....	40
Figura 3.19 Amostra do estampado do Ensaio 7 - 5ª Lavagem.....	40
Figura A3.1 Imagem do grau de branco e do rendimento colorístico da malha estampada - Ensaio 6.....	50
Figura A4.1 Imagem do equipamento <i>Crockmeter</i> ^[25,26]	51
Figura A5.1 Representação da escala de cinzentos e testemunhos com diferentes manchamentos ^[24]	52

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Formulação típica de uma pasta de estampar. ^[5]	9
Tabela 3.1 Formulação da pasta de estampar	24
Tabela 3.2 Representação das escalas comparativas referentes à qualidade do estampado	25
Tabela 3.3 Representação de ensaios realizados e avaliação da qualidade do estampado - Solução 1	27
Tabela.3.4 Formulação e viscosidade da Solução 1	29
Tabela.3.5 Representação de ensaios realizados e avaliação da qualidade do estampado - Solução 2	31
Tabela.3.6 Formulação e viscosidade da Solução 2.....	33
Tabela.3.7 Representação dos testes de solidez à fricção e solidez à lavagem	34
Tabela A2.1 Representação dos restantes ensaios realizados e avaliação da qualidade do estampado - Solução 1	48
Tabela A2.2 Representação dos restantes ensaios realizados e avaliação da qualidade do estampado - Solução 2.....	49
Tabela A3.1 Resultados dos ensaios realizados e avaliação da qualidade do estampado - Activador 2.....	50
Tabela A6.1 Representação dos ensaios realizados com outros produtos para a pasta de corrosão	53

1 Introdução

1.1 Empresa Horquim[®] - Representações, Lda.

A empresa Horquim[®] - Representações, Lda., daqui por diante denominada apenas por Horquim[®] cujas instalações se mostram na Figura 1.1, é uma empresa de representações, distribuição e logística, a operar no mercado Europeu de produtos químicos, nomeadamente Itália, Grécia e Israel através da aliança de distribuidores AKTIS, cujo volume de negócios se situa nos 6.000.000 de Euro / ano.



Figura 1.1 Representação das instalações da empresa Horquim[®] - Representações, Lda. [1]

A empresa possui uma equipa qualificada, com formação superior, com capacidade de utilização de laboratórios de aplicação próprios, estando preparados para oferecer aos seus clientes um apoio técnico de alta qualidade.

Os mercados servidos pela Horquim[®] são, as indústrias de tintas, plásticos, têxtil, curtumes, papel, cerâmica, vidro, detergentes e farmácia, e com uma equipa técnica capaz de potenciar produtos e aplicações em todos os mercados, trabalhando com os seus clientes.

A Horquim[®] segue uma política de Qualidade, Ambiental e de Segurança, certificada pela SGC/ICS, garantindo o cumprimento de todas as regras Económicas, Sociais e Ambientais que todas as sociedades devem cumprir, de acordo com a referência [1].

1.2 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O uso de químicos nocivos em vários produtos para os consumidores tem vindo a ser uma preocupação muito importante, ganhando grandes dimensões por todo o mundo. Os consumidores querem estar informados sobre os produtos químicos a que estão expostos diariamente. Como resultado, esta preocupação também tem vindo a estender-se até à área dos têxteis, havendo assim normas como Oeko - Tex[®] [2] (para produtos têxteis) que estabelecem limites para os químicos utilizados.

A empresa Horquim® estando também empenhada em cumprir as normas ambientais para oferecer o melhor aos seus consumidores, preocupou-se em desenvolver o presente projecto na área da estamparia.

O presente projecto diz respeito ao desenvolvimento de uma pasta para estamparia, nomeadamente uma pasta de corrosão. A pasta de corrosão é aplicada em substrato têxtil, um artigo previamente tingido com um corante roível, para que a pasta aplicada tenha a capacidade de corroer o corante nos locais estampados. O problema que se coloca com a pasta de corrosão, é a libertação de formaldeído para a atmosfera, bem como, a existência de formaldeído livre na malha estampada, derivado do agente corroente utilizado normalmente. Assim posteriormente, deve existir um processo de lavagem para remoção do formaldeído livre do artigo estampado, tendo implicações a níveis de custos, ambientais, entre outros.

Desta forma, pretende-se desenvolver uma pasta de corrosão em que não seja necessário aplicar o processo de lavagem para remoção do formaldeído, obedecendo às normas Oeko-Tex®. Para isso o objectivo será testar a pasta de estampar com diferentes agentes redutores e/ou sais e, também testar novas formulações de pastas.

1.3 Contributos do Trabalho

O presente trabalho vai permitir o desenvolvimento de uma nova pasta de corrosão com o mesmo desempenho do produto que se utiliza normalmente na pasta de corrosão, porém a nova pasta irá eliminar o problema do processo de lavagem para remoção do formaldeído livre presente nas malhas estampadas, obedecendo às normas Oeko-Tex®. Será um grande contributo no que diz respeito às questões ambientais, custos, entre outros, conquistando garantidamente novos potenciais clientes para a instituição empresarial.

1.4 Organização da Tese

A presente tese será constituída por 5 capítulos.

No capítulo 1, *Introdução*, apresenta-se uma pequena abordagem das áreas de actuação da empresa Horquim®. Apresenta-se também uma breve apresentação do projecto, realçando os principais problemas que se colocam, bem como, os benefícios da realização deste projecto para a instituição empresarial.

No capítulo 2, *Estado da Arte*, encontra-se um enquadramento mais teórico sobre os temas a tratar no projecto e também se encontra descrito mais detalhadamente o problema do presente projecto.

No capítulo 3, *Descrição Técnica e Discussão de Resultados*, são descritos os métodos utilizados, bem como, a apresentação dos resultados mais relevantes e, respectiva discussão.

No capítulo 4, *Conclusões*, são apresentadas as devidas conclusões.

No capítulo 5, *Avaliação do trabalho realizado*, é realizada uma avaliação geral do trabalho, verificando se os objectivos propostos foram atingidos, possíveis trabalhos futuros e apreciação final do projecto.

2 Estado da Arte

2.1 A Origem da Estamparia Têxtil

A estamparia têxtil é o mais versátil e importante dos métodos usados para introduzir cor e design nos tecidos têxteis, usando uma técnica para aplicar o produto colorido com alguma precisão.

Estamparia foi introduzida na Europa, vinda do mundo árabe, no século XII. No século XVII os franceses trouxeram das suas colónias na Índia processos para obter tecidos estampados e laváveis. Ao longo dos anos e por todo o continente Europeu, a importância comercial da estamparia foi imediatamente reconhecida e, como consequência do seu desenvolvimento e crescimento formaram-se indústrias próprias para estampagem. ^[3]

Do ponto de vista artístico, a maior parte do trabalho pioneiro de estamparia foi feito pelos franceses que muito cedo se tornaram líderes desta actividade devido ao seu avanço nesta área de negócio. Os seus estilos a nível de design e cor foram cuidadosamente seguidos e copiados por todas as outras indústrias Europeias por volta do século XVII. Nomes como Von Shule, Oberkampf, Koechlin, entre outros, ficaram na história devido ao seu contributo à industrialização da estamparia. ^[3,4]

Em relação à técnica de estampagem ao quadro, que se irá falar posteriormente, foi introduzida na Europa em 1850 em Lyon e como tal designada estamparia à lionesa. ^[4]

2.2 O que é a Estamparia Têxtil e o Tingimento?

A estamparia têxtil está relacionada com o tingimento porém, no tingimento todo o tecido, fibra ou fio, é uniformemente tingido com uma cor, enquanto na estamparia uma ou mais cores podem ser aplicadas, através de um processo, só a uma certa parte do tecido produzindo padrões.

O tingimento e a estamparia têxtil podem ser obtidos com pigmentos e corantes, ligados à fibra para que a cor resista à lavagem e à fricção. Embora os dois tanto os pigmentos como os corantes sejam materiais colorísticos, diferem significativamente no método pelo qual são ligados às fibras de um tecido.

A técnica de estampar consiste na transferência de uma pasta colorida através de um intermediário (quadro plano, quadro rotativo, etc.) sobre o artigo têxtil. Desta forma, a cor

espessada será depositada à superfície do tecido por acção de meios mecânicos, de acordo com o desenho a estampar, de acordo com a referência [4].

2.3 Processos de Estamparia

Para estampar um tecido temos que passar por diversas fases que estão representadas no diagrama da Figura 2.1.



Figura 2.1 Representação dos diferentes processos de estamparia

Desta forma, de seguida discutem-se as várias fases do processo de estamparia.

2.3.1 Criação do Original e Adaptação

O projecto de um estampado surge com a escolha do desenho, necessitando da colaboração de uma equipa que se vai responsabilizar pela sua execução total. A criação dos desenhos de estampar pode ser espontânea ou resultante de aplicações de elementos já existentes, podendo estes ser naturais ou artificiais.

Para este trabalho, o criador de hoje em dia pode recorrer a programas informáticos (sistemas CAD - desenho assistido por computador), que lhe permite concretizar as suas ideias de uma forma simples e rápida e visualizá-las no ecrã do computador.

A criação do original é uma fase importante no que diz respeito ao desenvolvimento colorístico do desenho, bem como ao destino final do mesmo, de acordo com as referências [4,5].

2.3.2 Separação das Cores

Esta operação consiste em separar os desenhos nas cores a estampar, podendo esta ser realizada **manualmente**, ou seja, realizando um decalque individual das cores num filme transparente - *misonette* - através de uma pintura com tinta opaca. Desta forma serão necessários tantos *misonettes* quantas as cores dos desenhos, destinando-se esta técnica à gravura dos quadros/rolos.

A operação de separação das cores também pode ser efectuada automaticamente por **via informática**, sistemas CAD, simplificando o processo. As cores separadas são impressas através de impressoras resultando filmes, impressos com tinta opaca, destinando-se à gravação dos quadros planos/rotativos, de acordo com as referências [4,5].

2.3.3 Gravura

A gravura pode ser realizada por técnicas fotográficas, podendo variar de acordo com o tipo de quadro.

Nos **quadros rotativos**, Figura 2.2, são utilizados cilindros perfurados (geralmente de níquel), sobre os quais se aplica uma emulsão/laca fotossensível, ou seja, que se insolubiliza por exposição à luz.

Os **quadros planos**, Figura 2.2, são constituídos por um caixilho, que pode ser em madeira ou metal, sobre o qual é colocada uma tela de poliéster ou de poliamida, bem esticada, a qual permite a passagem de pasta através dos orifícios abertos da tela, através da raclagem.

A gravura poderá ser então efectuada por recurso à **gravura convencional** (fotogravura) e por **gravura digital** (laser - o jacto de cera). A técnica de gravura com laser apresenta vantagens no que diz respeito à protecção do meio ambiente, pois não há necessidade de lavagens, de acordo com a referência [4].



Figura 2.2 Representação de quadros rotativos (esquerda) e quadros planos (direita). [6,7]

2.3.4 Tratamento Prévio

O artigo têxtil a estampar é submetido a operações de tratamento prévio como: gasagem, descolagem, desensimagem, fervura, mercerização, branqueamento e termofixação. Em muitos casos é possível reduzir as operações de tratamento prévio quando se estampa com pigmentos.

O material a estampar deve encontrar-se livre de encolantes, de resíduos ácidos ou básicos (pH 5.5 - 6.5), ferro e água oxigenada e, deve também ser uniformemente hidrófilo e apresentar um grau de branco ou cor de fundo uniforme, de acordo com as referências [4,5].

- **Gasagem** - é uma operação destinada a eliminar as fibras soltas dos tecidos de algodão por queima.
- **Descolagem** - é uma operação de eliminação da goma ou cola introduzida nos fios de teia.
- **Fervura** - é uma operação que consiste num tratamento com uma solução alcalina a uma temperatura próxima da de ebulição, resultando num algodão hidrófilo.
- **Mercerização** - é uma operação que consiste num tratamento dos artigos de algodão numa solução de soda cáustica relativamente concentrada, sob tensão, a frio, conduzindo a um aumento de brilho e de resistência à tracção, assim como, uma melhoria da absorção de corantes, do rendimento colorístico e da estabilidade dimensional dos tecidos e malhas.
- **Branqueamento** - é uma operação que tem por fim eliminar o corante natural que se encontra nas fibras, bem como os restos de cascas.

- **Termofixação** - é uma operação que tem como objectivo provocar a relaxação das tensões que foram introduzidas aquando da fabricação do artigo. Tratando-se de misturas poliéster/algodão, será uma etapa importante para a estabilidade dimensional.

2.3.5 Preparação da Pasta de Estampar Pigmentária

A pasta de estampar tem que ter uma **viscosidade adequada**, para que os desenhos não alastrem. Possui por isso obrigatoriamente um espessante, resina ou ligante, bem como, pigmentos e uma série de produtos auxiliares à sua fixação.

Para estampar tecidos de superfícies lisas é recomendável usar pastas de estampar com elevadas viscosidades, pois estas requerem penetrações inferiores. Porém tecidos de superfícies rugosas, a viscosidade da pasta deve ser menor, para aumentar a intensidade da penetração.

Para estampagens com pequenos motivos e contornos, a pasta de estampar deve apresentar um pequeno fluxo e uma elevada viscosidade.

Quanto ao **pH** é também um factor importante, especialmente, devido à estabilidade da pasta no que diz respeito à viscosidade. Como geralmente os espessantes usados nas pastas dependem do pH, este deverá apresentar valores entre 8 a 9, de acordo com as referências [4,5].

Para a preparação da pasta de estampar, podemos ter uma formulação típica como a que se apresenta na Tabela 2.1 e, são necessários os seguintes produtos:

- **Solvente** - utiliza-se como meio de dissolução dos produtos a adicionar, ou como regulador de viscosidade (p. ex. água).
- **Humectante** - utiliza-se para conferir uma determinada humidade à pasta (p. ex. ureia).
- **Espessante** - destina-se a impedir a migração dos corantes para as partes não estampadas ou para as partes estampadas com outra cor. As propriedades fundamentais de um espessante são: viscosidade, boa penetração, boa recorte, bom rendimento, boa igualização.
- **Ligante** - deverá ser resistente à abrasão mas por outro lado suficientemente elástico para não dar um toque rígido.
- **Fixador** - utiliza-se para se conseguir uma melhoria adicional da solidez a húmido e à fricção, não devendo prescindir do fixador ao estampar sintéticos com pigmentos.

Alguns produtos que se adicionam após a realização da *pasta-mãe* de estampagem são:

- **Pigmentos** - são substâncias insolúveis que são depositadas à superfície das fibras e fixadas por um agente ligante. A sua aplicação em estamparia é vasta, pois são de muito fácil emprego, sem necessitar de vaporização para a sua fixação.
- **Agentes Redutores** - são agentes utilizados nas pastas de estampar (no caso da estamparia por corrosão) para corroer o corante do tecido nos locais estampados. Empregam-se também para a eliminação do corante disperso à superfície das fibras sintéticas (limpeza redutora).
- **Sais/Activadores** - são substâncias que (no caso da estamparia por corrosão) reforçam o agente redutor no processo de corrosão do corante do tecido nos locais estampados, obtendo melhores resultados. São também utilizados como electrólitos no tingimento de tecidos.

Tabela 2.1 Formulação típica de uma pasta de estampar. ^[5]

Produto	Quantidade (g/kg)
Água	X
Espessante	15-18
Ligante	120
Fixador	10-15
Amaciador	5-10 (opcional)
Total	1000

2.3.6 Estampagem

A estampagem, como já foi referido, consiste na transferência de cor através de um intermediário (quadro plano/rotativo) para o artigo têxtil a estampar. É necessário fixar o tecido à mesa de estampar, utilizando-se colas que devem ser compatíveis com os produtos empregues na pasta, no caso da estampagem com quadro plano ou rotativo. A colagem pode ser feita por intermédio de **colas não permanentes** (são colas solúveis em água que são eliminadas do tapete de estampar logo após a saída do tecido) e **colas permanentes** (são colas que permanecem na mesa, sendo muito utilizadas nos processos manuais), de acordo com as referências [4,5].

2.3.6.1 Processos de Estampagem

Os processos de estampagem mais comuns são, de acordo com a referência [4]:

- **Quadro rotativo** - é um processo contínuo característico da estamparia a metro, Figura 2.3. O quadro rotativo é constituído por um sistema de entrada do material, de aspiração e colagem do mesmo. É constituído também por um tapete sem fim, ou seja, o local onde o artigo é colado e sobre o qual são colocados os rolos. A pasta é bombeada para o interior do quadro onde se encontra a régua/vareta que sob pressão obriga a pasta a passar através das aberturas dos rolos. O tapete desloca-se em movimento contínuo em função do movimento da máquina. No final, o tecido é descolado e entra directamente na câmara de secagem.

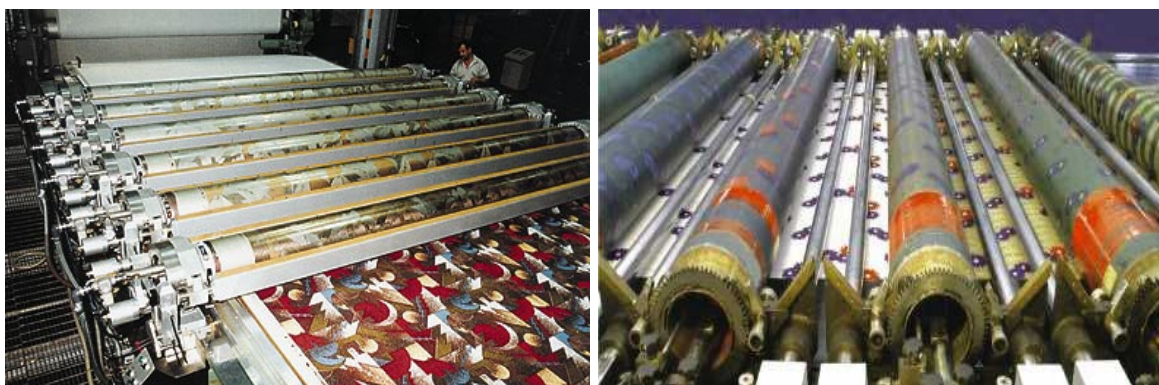


Figura 2.3 Representação de quadros rotativos contínuos. [7,8]

- **Quadro plano** - é um processo tanto contínuo (estamparia a metro) como descontínuo (estamparia peça a peça), Figura 2.4 No processo contínuo o quadro plano é constituído por um sistema de entrada do material, de aspiração e colagem do mesmo num tapete. Os quadros são colocados, ficando fixos nos sentidos laterais, a pasta é colocada no quadro e com a passagem da racla executam-se movimentos ascendentes e descendentes. O tapete desloca-se em movimento intermitente, segundo a distância do “rapport”. No final o tecido é descolado e entra directamente na câmara de secagem. No processo descontínuo, as operações são semelhantes mas são praticamente todas realizadas por um operador. No presente projecto vai realizar-se estamparia descontínua por quadro plano.



Figura 2.4 Representação de quadro plano contínuo (esquerda) e quadro plano descontínuo (direita). [10,11]

- **Prensas de transferências** - é um processo tanto contínuo (estamparia a metro) como descontínuo (estamparia peça a peça), Figura 2.5. Consiste em estampar um motivo geralmente sobre papel e transferi-lo para o tecido. A transferência da cor do papel para o tecido é feita sob acção do calor. O processo mais corrente da estamparia por transferência baseia-se no princípio da sublimação dos corantes dispersos.



Figura 2.5 Representação de prensa contínua (esquerda) e prensa descontínua (direita). [11,12]

2.3.6.2 Técnicas de Estamparia

A estamparia pigmentária apresenta como grande vantagem o facto de poder ser aplicada a todas as fibras e às suas misturas. Porém, não exclui a necessidade do conhecimento da qualidade e das propriedades do tecido a estampar em função dos resultados (contornos bem definidos e toque suave) e solidez pretendidos.

Desta forma, existe uma elevada variedade de técnicas de estampar.

● Estamparia directa

Actualmente, um dos desenvolvimentos mais importantes na coloração de têxteis foi o grande aumento do uso dos pigmentos para estamparia e tingimento.

Este tipo de estamparia consiste em estampar motivos coloridos sobre um fundo branco.^[4]

● Estamparia por sobreposição

Este processo consiste na estampagem de cores escuras sobre fundos claros previamente tingidos, não ocorrendo a sua destruição nos locais estampados, podendo a fixação e lavagem do estampado ser independente ou simultaneamente com a do tingimento, tornando o processo claramente mais atractivo e muito económico, sobretudo para tecidos leves (no caso de corantes reactivos).^[5]

● Estamparia por reserva

Este tipo de processo consiste em estampar sobre um fundo branco uma pasta de reserva, impedindo o desenvolvimento posterior de um tingimento nos locais estampados. O tingimento posterior é normalmente realizado na própria máquina de estampar, de forma semelhante à estamparia por corrosão, que se irá discutir mais adiante. A estamparia por reserva pode ainda ser realizada recorrendo a dois tipos: mecânica ou química.^[4]

● Estamparia por *devoré*

A técnica de estamparia *devoré* ou devoradora é principalmente aplicada a misturas de poliéster-algodão. Consiste na eliminação local de uma das fibras, permitindo obter um efeito de maior transparência do tecido. Neste processo aplica-se uma pasta geradora de ácido sulfúrico, que vai devorar o algodão permanecendo o poliéster inalterado.^[4]

● Estamparia por corrosão

É uma técnica aconselhada para motivos pequenos sobre grandes fundos, dando um estampado de melhor qualidade do que o obtido por estamparia directa. Este tipo de estamparia será o objecto de desenvolvimento do presente projecto. Tem a possibilidade de obtenção de estampados de cores delicadas e padrões complexos, com elevada definição e clareza. Os requisitos e custos adicionais deste processo, não invalidam a sua utilização devido à possibilidade de obter-se produtos de qualidade e de alto valor acrescentado.

O método de estampar por corrosão é aquele em que a estampagem é efectuada sobre um fundo (tinto) previamente tingido com corantes que possam ser roíveis pelos agentes

de corrosão seleccionados. Nas áreas estampadas a pasta de corrosão vai destruir (corroer) a cor de fundo (descoloração do fundo) durante a operação seguinte de fixação e, o corante roído é eliminado posteriormente por lavagem. A destruição da cor de fundo é causada por agentes de corrosão, ou seja, agentes de redução. A selecção dos corantes usados no tingimento do fundo deve ser cuidadosa, para que a corrosão ocorra sem problemas.

É extremamente importante que o tecido seja previamente tingido com corantes que sejam roíveis. Os fabricantes de corantes indicam nos cartazes de amostras a maior ou menor facilidade de corrosão dos seus corantes. O corante do fundo pode ser igualmente aplicado na própria máquina de estampar, utilizando um quadro (plano ou rotativo) sem qualquer gravura.^[4,5]

Esta técnica permite obter corrosão a branco, ou colorida, portanto pretendendo-se um estampado perfeitamente branco sobre um fundo tinto é conveniente incorporar na pasta produtos branqueadores ópticos. Por outro lado, querendo-se obter um roído colorido, incorpora-se na pasta um corante que não seja afectado pela pasta de corrosão.

A técnica de redução tornou-se mais importante devido à descoberta de agentes redutores cada vez melhores, sendo que hoje em dia agente redutor é sinónimo de agente de corrosão. A maioria dos agentes redutores utilizados são à base de formaldeídosulfoxilatos que não são mais do que hidrossulfitos estabilizados.

Dado a grande instabilidade do hidrossulfito, só se utiliza este produto sob a forma estabilizada (formaldeído-sulfoxilatos), comercializado sob diversos nomes. Começaram a ser usados desde 1905 com o nome de Rongalit C que quimicamente é formaldeídosulfoxilato de sódio e formaldeídosulfoxilato de zinco com o nome comercial de Decrolin® igualmente pela BASF, entre outros.^[14] O mecanismo de decomposição dos sulfoxilatos é o representado na Figura 2.6.

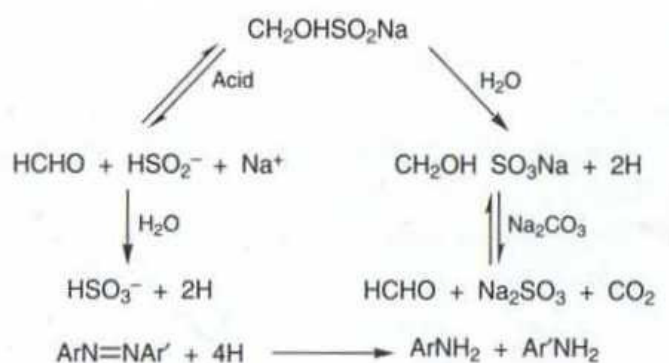


Figura 2.6 Representação do mecanismo simplificado de decomposição dos sulfoxilatos^[13]

Um outro agente redutor muito usado no passado foi o cloreto estanhoso, produto que foi, de certo modo, posto de parte pois o ácido clorídrico produzido ataca o metal do vaporizador.

A escolha de um ou outro agente redutor é determinada em grande parte pelo tipo de fibra e pelos corantes a usar.

A quantidade óptima de agente redutor a usar na pasta de corrosão depende sobretudo do tipo de corantes a serem roídos, da intensidade do fundo e do artigo a ser estampado, como se pode observar na Figura 2.7.

Um agente de corrosão insuficiente daria uma corrosão incompleta, por outro lado em excesso pode ocorrer a formação de auréolas durante a fixação, podendo haver destruição do corante iluminante fazendo defeito.

A maioria dos agentes redutores usados em fibras celulósicas são à base de sulfoxilato de formaldeído. Os agentes redutores usados em fibras sintéticas, como o poliéster, são à base de soluções de cloreto de estanho, sendo que os agentes à base de estanho são indesejáveis sobre o ponto de vista ambiental. ^[16]



Figura 2.7 Representação de vários tipos de estampados por corrosão. ^[14]

2.3.7 Secagem e Polimerização

Após a estampagem propriamente dita, é necessário proceder a uma **secagem** para evitar o alastramento da pasta, com equipamentos como os representados na Figura 2.8.

Encontram-se factores que regulam a secagem, como a temperatura, o teor de humidade ambiente e do material, a quantidade de pasta aplicada e a sua viscosidade, a higroscopicidade dos produtos auxiliares que constituem a pasta, entre outros. As sobre-secagens podem provocar quebras do filme estampado ou até mesmo anular o efeito dos auxiliares incorporados na pasta. Por outro lado, secagens insuficientes podem dar origem a falta de nitidez dos desenhos (alastramentos) e/ou diferenças de rendimento/tonalidade. A uniformidade das secagens é de extrema importância pois secagens desiguais podem proporcionar diferenças de tonalidade/rendimento nos estampados. ^[4]



Figura 2.8 Representação de tipos de secadores de pré-secagem (processos descontínuos).^[11,12]

A **polimerização** ou fixação dos estampados, realizada em equipamentos como o representado na Figura 2.9, depende de uma serie de factores como a natureza da fibra, o parque de máquinas, os pigmentos usados, o tipo de espessante, a exigência de solidez, entre outros. O artigo deve ser fixado rapidamente depois da secagem principalmente nos processos de corrosão e de reserva.^[5]

A polimerização deve ser realizada de modo a permitir a aderência do pigmento à fibra, para obter a solidez necessária quer à lavagem, fricção, suor, entre outros. A polimerização pode ser então realizada recorrendo a três processos:

- Calor Seco
- Vaporização
- Tratamento Molhado

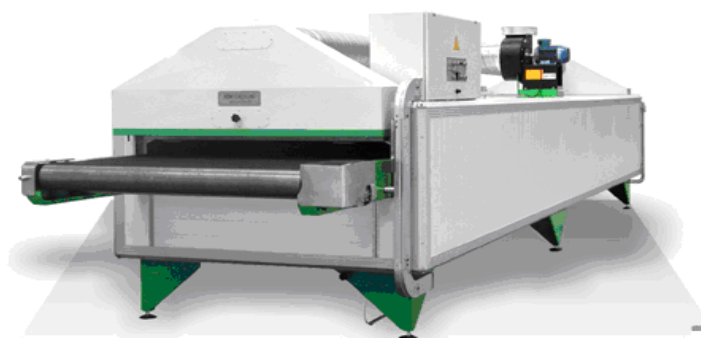


Figura 2.9 Representação de uma estufa-túnel de secagem.^[11]

2.3.7.1 Fixação por Calor a Seco

A fixação por tratamento de alta temperatura é o processo ideal para fixação dos pigmentos. É possível aplicar também este processo aos corantes dispersos e aos reactivos, embora neste caso com a vaporização se obtenha melhores resultados.

● Pigmentos

A estampagem com pigmentos deveria ser preferencial com fixação com calor seco, uma vez que na vaporização a alta temperatura o grau de fixação do ligante é comparativamente mais baixo, resultando numa pior solidez. Como os pigmentos não possuem qualquer afinidade para com as fibras têxteis, é necessário fixá-los à superfície das fibras por meio do ligante, polimerizando sob acção do calor e fixando assim o pigmento. A estampagem com pigmentos também será objecto do presente projecto de desenvolvimento.

Por regra, fixa-se 5 minutos com calor seco a 150 °C, ou pode tomar-se como orientação temperaturas da ordem dos 150 a 200 °C durante 1 a 5 minutos.

O ligante deverá ser resistente à abrasão mas por outro lado suficientemente elástico para não dar um toque rígido. [4]

● Corantes dispersos

Os corantes dispersos podem ser fixados sobre poliéster por aquecimento a uma temperatura de 190 a 210 °C durante 30 a 60 segundos. Esta operação é feita na própria calandra no caso da estamparia por transferência. [5]

● Corantes reactivos

Os corantes reactivos podem ser fixados sobre o algodão por tratamento a 150 a 200 °C durante 1 a 5 minutos. Este processo obriga a adição de elevada quantidade de ureia na pasta de estampar. [5]

2.3.7.2 Fixação por Vaporização

É o processo mais frequente de fixação de corantes na estamparia, podendo aplicar-se a todas as classes de corantes (com excepção dos pigmentos).

Existem 3 tipos de vapor:

- Vapor saturado à pressão atmosférica, o qual se encontra a uma temperatura de 100 a 102 °C;
- Vapor saturado a alta pressão, cuja temperatura será tanto maior quanto maior a pressão;
- Vapor sobreaquecido à pressão atmosférica, que pode atingir os 200 °C.

Em qualquer dos casos, quando o tecido entra na câmara de vaporização, vai haver condensação de vapor sobretudo nas partes estampadas. O corante e os produtos químicos vão dissolver-se, as fibras vão inchar e obtém-se a fixação dos corantes. [4]

2.3.7.3 Fixação por Tratamento Molhado

É um processo que consiste em fazer passar o tecido estampado e seco por um banho no qual determinadas reacções vão permitir a fixação dos corantes sobre as fibras, no entanto é um processo apenas aplicável a casos particulares. [4]

2.3.8 Tratamentos Posteriores

Exceptuando o caso dos pigmentos e o caso da estamparia por transferência de poliéster nos quais não se efectua qualquer lavagem posterior à polimerização do ligante, é sempre necessário lavar para eliminar o espessante, os produtos auxiliares e corante não fixado. [4]

Inicia-se normalmente por uma lavagem a frio, que vai inchar o espessante, em seguida realiza-se um ensaboamento à ebulição e finalmente efectuam-se enxaguamentos em água quente e fria. Estas operações podem ser realizadas de forma contínua numa máquina de lavar ao largo, ou então descontinua para pequenas partidas, numa barca ou Jigger. [5]

Se o estampado apresentar um toque deficiente aconselha-se a aplicação de um amaciador posterior ao processo de estamparia pigmentária e/ou lavagem do estampado. [4]

2.4 Qualidade de um Estampado

A qualidade de um estampado pode ser avaliada apelando a sentidos, como o visual e o tacto, mas também pode ser avaliada através de testes a efectuar num laboratório de controlo de qualidade. Realizados esses testes, é possível alterar a composição e a concentração da pasta, de maneira a melhorar os resultados.

Desta forma, os principais critérios de qualidade são os seguintes:

- Nitidez e finura dos desenhos e contornos;
- Penetração;
- Rendimento colorístico;
- Uniformidade;
- Sincronização das cores;
- Toque do artigo estampado;

- Solidez das cores (aos vários agentes, salientando a solidez à lavagem e a solidez à fricção).

Nos têxteis verificam-se estruturas tridimensionais, de maneira que, a pasta de estampar migra não só para baixo na secção de atravessamento do substrato, mas também para os lados. Como consequência da migração lateral confirma-se a redução na profundidade da cor na área à volta do desenho, ocorrendo nessa zona uma grande concentração de corante.

No entanto, uma grande penetração, que é por vezes um dos requisitos, apresenta os seguintes inconvenientes:

- Maior consumo da pasta para obter um determinado rendimento colorístico;
- Atravessamento do tecido conseqüentemente maior do que o tapete de estampar;
- Tendência para menor nitidez dos contornos.

A **penetração** pode ser avaliada através da comparação da tonalidade do tecido nas zonas estampadas do lado direito e do lado avesso, podendo ser, caso necessário, quantificada com o auxílio dum espectrofotómetro de reflexão.

O **rendimento colorístico** opõe-se de certa forma à penetração. Para além da viscosidade e da composição da pasta (o rendimento é muito afectado pelo espessante), esta característica pode ser afectada pela textura e tratamento prévio do tecido, bem como pelo tipo de máquina utilizada (quadro ou rolo) e as condições de fixação do corante.

A **uniformidade** assume um papel fundamental na tinturaria, mas no caso da estamparia assume somente um papel de importância no caso das superfícies estampadas mais extensas. Para se conseguir uma estampagem de cor uniforme (igualdade da intensidade e tonalidade de cor), a pasta de estampar deve cobrir suficientemente o substrato e a quantidade de pasta aplicada deve ser constante durante todo o processo.

A **sincronização das cores** é essencial para a obtenção dum estampado de qualidade. Quando se recorre a uma máquina automática é necessário que esta seja afinada e o estampador deve posicionar correctamente os rolos ou os quadros para que cada cor fique no local pretendido, verificando no decorrer da estampagem se a sincronização se mantém.

O **toque do artigo** não deve, em princípio, ser afectado pelo estampado. No caso de estampados com pigmentos e em que se utilize um espessante de emulsão puro, ou seja, com um teor em material seco nulo, o espessante é eliminado por evaporação, mas o ligante permanece inalterado o que permite a fixação dos pigmentos ao tecido. O toque é essencialmente evidenciado no caso de tecidos finos ou de tecidos que requerem uma grande quantidade de pigmento, como é o caso de estampados claros sobre fundos escuros.

A **solidez das cores** nos estampados é uma característica fundamental para definir a qualidade do artigo. As condições mais importantes são:

- No uso:
 - Solidez à fricção (característica muito importante, sobretudo no caso dos pigmentos, em que o estampado se encontra essencialmente à superfície);
 - Solidez à luz;
 - Solidez ao suor, à água, à água do mar, saliva, etc.

- Na limpeza e conservação:
 - Solidez à lavagem
 - Solidez ao hipoclorito (lixívia);
 - Solidez ao ferro quente;
 - Solidez à limpeza a seco.

A avaliação da solidez nos estampados rege-se fundamentalmente pelos mesmos princípios de solidez dos tintos. Contudo, é necessário ter em conta o comportamento das diversas cores, bem como o manchamento de umas cores sobre as outras e do próprio fundo (branco ou tinto), de acordo com as referências [4,5].

2.5 Defeitos de um Estampado

Um defeito pode definir-se como uma deficiência que pode inutilizar, reduzir a utilidade e diminuir o valor do produto, devido a uma falha de um parâmetro requerido.

Por vezes verificam-se defeitos que são observados após a estampagem do tecido ou malha. Alguns deles têm como causa o próprio processo de estamparia, outros, embora se revelem durante o processo de estamparia, resultam de fases anteriores designadamente da preparação do artigo e mesmo do próprio substrato têxtil. Desta forma, alguns dos defeitos que se destacam são os seguintes:

- Desacerto do desenho, que pode ser devido ao desacerto dos quadros;
- Ausência de estabilidade do artigo que se pretende estampar;
- Alimentação deficiente do tecido na máquina de estampar;
- Troca de cor, que pode ser devido a um descuido do operador ou devido a erros de informação;
- Deposição insuficiente de corantes em determinados locais do tecido a estampar, que poderá ter como origem:

- Deficiente ou incompleta abertura do quadro, o que não permite a passagem de pasta para o artigo;
- Passagem incorrecta ou mal ajustada da racla (pressão excessiva ou insuficiente), bem como, a selecção inadequada da racla (a altura da racla influencia a quantidade de pasta aplicada);
- A velocidade de estampagem. Um aumento da velocidade de estampagem reduz a quantidade de pasta aplicada, *add on*, e vice-versa;
- Ausência de deposição de corante que pode ser total, devido à existência de aglomerados ou partes de pasta não solubilizada;
- A não adição de ureia ou de outros produtos higroscópicos pode levar a uma secagem prematura do ligante, o que origina o bloqueio dos quadros;
- Os “borrões”, ou seja, contornos irregulares no desenho estampado que resultam do derrame de pasta na malha, contaminação dos quadros/rolos de estampar ou por quadros perfurados;
- A corrosão incompleta, devido a uma insuficiente quantidade de agente redutor ou devido a uma pressão de transferência insuficiente, leva a que a cor não seja nítida.

A presença de matérias estranhas sobre o quadro pode também levar ao aparecimento de defeitos típicos, como um grão de areia e restos de algodão que possam aderir à racla provocando o aparecimento de riscos ondulantes. De uma forma geral a Figura 2.10 representa, em valor relativo, as causas das irregularidades de um estampado de acordo com as referências [5,17].

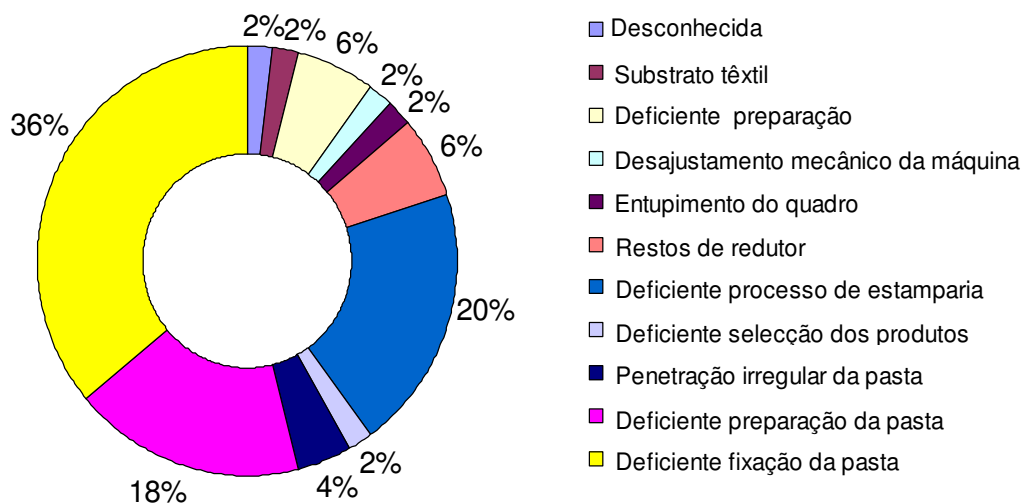


Figura 2.10 Distribuição das causas de irregularidades de um estampado. [17]

2.6 Normas Oeko-Tex®

O uso de produtos químicos tóxicos em produtos de consumo está a ganhar atenção mediática e tornou-se uma área de crescente preocupação em todo o mundo. Os consumidores têm a preocupação de querer informações sobre os produtos químicos a que estão expostos diariamente. Como a preocupação dos consumidores se estendeu até à área dos têxteis, vestuário e têxteis lar, surgiu na Europa em 1992 o conjunto de normas Oeko-Tex® para atender a essa preocupação. [18]

2.6.1 O que é Oeko-Tex Standard 100?

Oeko-Tex Standard 100 é uma norma aplicável a todos os tipos de têxteis, desde matérias-primas, produtos intermediários e produtos pré-fabricados, ou seja, ao longo de todas as etapas da cadeia produtiva. O rótulo *Confiança nos Têxteis - Testado para substâncias nocivas segundo a Oeko-Tex 100*, pode ser encontrado tanto no vestuário como nos têxteis. O rótulo Oeko-Tex 100 assegura ao consumidor que produto fabricado teve uma menor utilização de produtos químicos, em comparação com os métodos tradicionais, reduzindo assim os riscos de saúde. [18]

Os critérios de teste são estabelecidos com base em parâmetros científicos, e de limitar e regulamentar a utilização de substâncias químicas nos têxteis, incluindo substâncias proibidas como corantes cancerígenos, bem como substâncias regulamentadas como o formaldeído, metais pesados, e amaciadores. Além disso, os critérios catalogados incluem também as substâncias que ainda não são proibidas ou regulamentadas por lei, mas são prejudiciais à saúde, de acordo com os conhecimentos actuais, como estanho, compostos orgânicos, pesticidas e alergia a matérias corantes. [18]

Para completar o quadro de valores limite de substâncias químicas, no Anexo 1 encontra-se uma tabela com os valores limite Oeko-Tex®. [19]

A realização de testes laboratoriais de acordo com a Oeko-Tex Standard 100 é baseado no propósito do produto têxtil, ou seja, quanto mais intensamente o artigo têxtil entra em contacto com a pele (as zonas mais sensíveis da pele), mais exigentes são os requisitos ecológicos.

Desta forma e testado com sucesso, aos produtos têxteis são atribuídos quatro classes de produtos diferentes. [18] A Figura 2.11 representa a distribuição percentual dos certificados Oeko-Tex® emitidos por classes de produtos.

Produto de Classe I: inclui matérias têxteis e brinquedos para crianças e bebés até à idade de três anos e regulamenta o ensaio de produtos como o macacão, roupa de cama, roupa e pequenos brinquedos.

Produto Classe II: inclui têxteis, que entram em contacto directo com a superfície da pele. Por exemplo, roupa interior, camisas, blusas, roupa de cama, etc.

Produto Classe III: inclui têxteis que, quando utilizados como previsto, não entram em contacto com a pele, ou têm apenas uma pequena parte da sua superfície em contacto com a pele. Por exemplo, gabardines, casacos, etc.

Produto Classe IV: inclui matérias têxteis usadas na decoração de mobiliário, como mesas, cortinas, têxteis de parede e revestimentos de pavimentos.

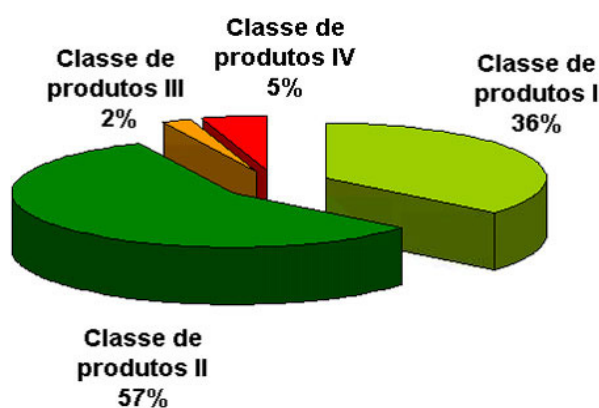


Figura 2.11 Distribuição dos certificados Oeko-Tex[®] emitidos por classes de produtos (Julho 2008). [19]

2.7 Problema do Formaldeído

A crescente preocupação com a quantidade final de formaldeído nos artigos têxteis, principalmente no mercado Europeu, tem levado as empresas do ramo a produzirem cada vez mais, produtos isentos de substâncias que possam vir a formar formaldeído livre no artigo estampado.

Os problemas surgem durante o processamento, manuseamento, confecção e posterior uso de artigos têxteis contendo formaldeído. Para além das suspeitas, ainda não definitivamente confirmadas, dos efeitos cancerígenos do formaldeído, o formaldeído livre provoca não só cheiros desagradáveis na sala de confecção, irritações nasais e oculares e ainda respostas alérgicas da pele após manuseamento prolongado dos tecidos. [4,20]

Neste caso específico da estamparia por corrosão, a maioria dos agentes redutores usados em fibras celulósicas são à base de sulfoxilato de formaldeído. Actualmente na estamparia por corrosão o agente redutor que se utiliza normalmente é formaldeídosulfoxilato de zinco com

o nome comercial de Decrolin[®]. Este agente redutor apresenta bons resultados no que diz respeito à qualidade do estampado porém, tem o problema da libertação do formaldeído.

A maior parte do formaldeído é libertado para atmosfera e uma pequena parte fica retida no artigo têxtil. Para remover a restante quantidade de formaldeído presente no artigo têxtil, este tem de passar por processos de lavagens e secagens finais, tornando-se todo o processo dispendioso e fomentando problemas ambientais no que diz respeito a efluentes contaminados.

Para fazer face à exigência das normas Oeko-Tex[®], *formaldehyde free*, o artigo têxtil não poderá conter formaldeído (no máximo 16 ppm, segundo as normas Oeko-Tex[®], Classe I).^[18]

E para combater problemas de custos, de saúde e ambientais que são de extrema importância, o desenvolvimento de uma pasta de corrosão ecológica para aplicação em substrato têxtil será a solução para tais problemas, eliminando processos de lavagem para remoção de formaldeído e posterior secagem, obedecendo sempre às normas Oeko-Tex[®].

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

Neste capítulo, vai ser descrito o processo de preparação da pasta-mãe para estampagem, bem como os agentes redutores e/ou sais (activadores) utilizados, o processo de estampagem através do quadro plano e a respectiva polimerização.

Inicialmente há a preparação da pasta-mãe para a estampagem, a preparação da pasta consiste na adição de um solvente com humectante, espessante, ligante e fixador. Os produtos e as quantidades utilizadas são referidas na Tabela 3.1, sendo estes predefinidos a partir informações adquiridas durante o projecto de desenvolvimento.

Tabela 3.1 Formulação da pasta de estampar

Produtos	Quantidade (g/kg)
Solvente	521
Humectante	126
Espessante 2.5%	147
Ligante	189
Fixador	16
Total	1000

Após a realização da pasta-mãe, para se realizar o processo de estamparia por corrosão é necessário adicionar a esta pasta o respectivo agente redutor e/ou activador até cerca de 10%.

Desta forma, obtém-se a pasta de corrosão que se pretende testar. Para se avaliar a qualidade do estampado em relação ao rendimento colorístico, uma parte da pasta de corrosão é pigmentada com 50 g/kg de pasta de pigmento vermelho, preparado para corrosão, enquanto a outra parte não é pigmentada.

No processo de estampagem é utilizado um quadro plano com um caixilho de madeira com uma tela de poliéster com uma mesh de 43 fios, que permite estampar dois rectângulos iguais próprios para ensaios. O equipamento de estamparia com quadro plano descontínuo (estamparia peça a peça), tem várias mesas de estampar nas quais se aplica uma cola permanente, permitindo a colagem da malha à mesa de estampar, estando a malha completamente esticada. Esta malha é um artigo previamente tingido com um corante roível (preto). O quadro plano é colocado sobre a malha e apertado para não ocorrer qualquer deslizamento. A pasta de corrosão é colocada no quadro, pasta com e sem pigmento colorido, e com a passagem da racla executa-se um movimento descendente e ascendente, como se

observa na Figura 3.1. No final da estampagem levanta-se o quadro e obtém-se um estampado com as duas cores separadas.



Figura 3.1 Representação da forma como se realiza o método de estampagem^[21]

A fixação do estampado na malha é realizada com calor seco na estufa a 150 °C durante 5 minutos, pois são utilizados pigmentos.

Após a fixação do estampado é avaliada a qualidade do estampado, sendo que na estamparia por corrosão os critérios mais importantes são: grau de branco, rendimento colorístico, toque da malha e penetração. A avaliação da qualidade do estampado obedece às escalas comparativas apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Representação das escalas comparativas referentes à qualidade do estampado

Grau de Branco/ Rendimento Colorístico/ Toque da Malha	Penetração
1 - Muito mau	1 - Nenhuma
2 - Mau	2 - Muito Pouca
3 - Médio	3 - Pouca
4 - Bom	4 - Boa
5 - Muito Bom	5 - Excessiva

3.1 Formulações de Pastas de Corrosão

Com o decorrer do projecto duas hipóteses de solução para a produção de uma pasta de corrosão ecológica, Solução 1 e Solução 2, conduziram a resultados significativos, que são analisados e discutidos de seguida.

Nas Tabelas 3.3 e 3.5 apresentam-se os ensaios mais relevantes, no que diz respeito a quantidades, agentes redutores e sais (activadores), bem como a avaliação da qualidade do estampado, para cada uma das Soluções 1 e 2. No Anexo 2 estão representados os resultados menos relevantes. Todos os ensaios foram analisados numa caixa de luz, pois a luz natural ou artificial pode condicionar a avaliação dos resultados finais.

O ensaio 1 da Solução 1, representado na Tabela 3.5, corresponde a uma pasta de corrosão formulada por uma outra empresa, utilizando como agente redutor Decrolin[®]. Este ensaio será visto como um ensaio PADRÃO, pois com esta pasta e respectivo agente redutor verifica-se que se obtêm bons resultados, a que se atribui na escala de avaliação da qualidade de estampado o valor 4, pois ao longo da realização dos vários ensaios podem-se verificar resultados melhores.

Os ensaios seguintes realizaram-se com a formulação da pasta-mãe apresentada na Tabela 3.1 e com a adição dos produtos apresentados na Tabela 3.3.

No ensaio 2 como se pode verificar podem existir variações de acordo com a formulação da pasta utilizada, pois os resultados da avaliação do estampado neste ensaio não são iguais aos revelados no ensaio 1, com a pasta Padrão, denotando-se que a alteração da formulação da pasta ou qualquer quantidade de produto adicionado à pasta podem-se obter vários resultados dificultando o desenvolvimento da pasta de corrosão ecológica.

No ensaio 3 demonstra-se que o Agente Redutor por si só não obtêm bons resultados, porém quando adicionado juntamente com Decrolin[®], obtêm-se bons resultados como se verifica nos restantes ensaios.

Os ensaios 4, 5 e 6 realizaram-se para analisar qual a quantidade mínima de Decrolin[®] que se poderia utilizar adicionando pigmento branco para aumentar o grau de branco. Como se pode observar, o ensaio 5 será o melhor ensaio pois a avaliação do estampado está de acordo com a avaliação do ensaio Padrão, ou seja, a quantidade mínima de Decrolin[®] que se poderia utilizar para se obterem resultados similares será 1.5 %.

Nos ensaios 7, 8 e 9 verificou-se que com outros produtos se consegue obter um melhor rendimento colorístico, desta forma o ensaio 8 foi o escolhido para se fazer futuros ensaios de solidez à fricção e lavagem. Embora nesta 1^a solução se tenha utilizado Decrolin[®], produto este que liberta formaldeído, a intenção era utilizar uma quantidade mínima do produto, de forma a poder garantir que passaria nos testes Oeko-Tex[®], e a partir de uma só pasta se possa obter um grau de branco aceitável, assim como um bom rendimento colorístico.

Tabela 3.3 Representação de ensaios realizados e avaliação da qualidade do estampado - Solução 1

	Decrolin®	Agente Redutor	Pigmento Branco	Carga 1	Carga 2		Grau de Branco	Rendimento Colorístico	Toque da Malha	Penetração
Ensaio 1 Pasta PADRÃO	10%	---	---	---	---		4	4	4	4
Ensaio 2	10%	---	---	---	---		3	5	3	4
Ensaio 3	---	10%	---	---	---		1	1	4	2
Ensaio 4	5%	5%	---	---	---		3	5	3	3
Ensaio 5	1.5%	8.5%	10%	---	---		4	4	4	4
Ensaio 6	1%	9%	10%	---	---		3	4	4	4
Ensaio 7	1.5%	8.5%	---	10%	---		3	5	4	4
Ensaio 8	1.5%	8.5%	---	---	10%		4	5	4	4
Ensaio 9	1%	9%	---	---	10%		3	3	4	3

De seguida apresentam-se amostras do estampado Padrão e do Ensaio 8 para a Solução 1, bem como, a formulação e viscosidade da pasta de corrosão da respectiva Solução 1 apresentada na Tabela 3.4.

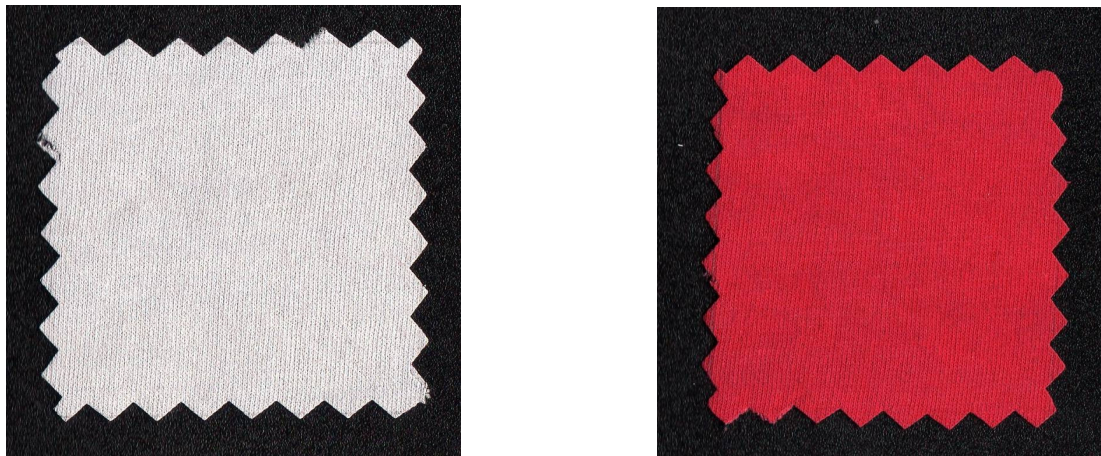


Figura 3.2 Amostra do estampado Padrão

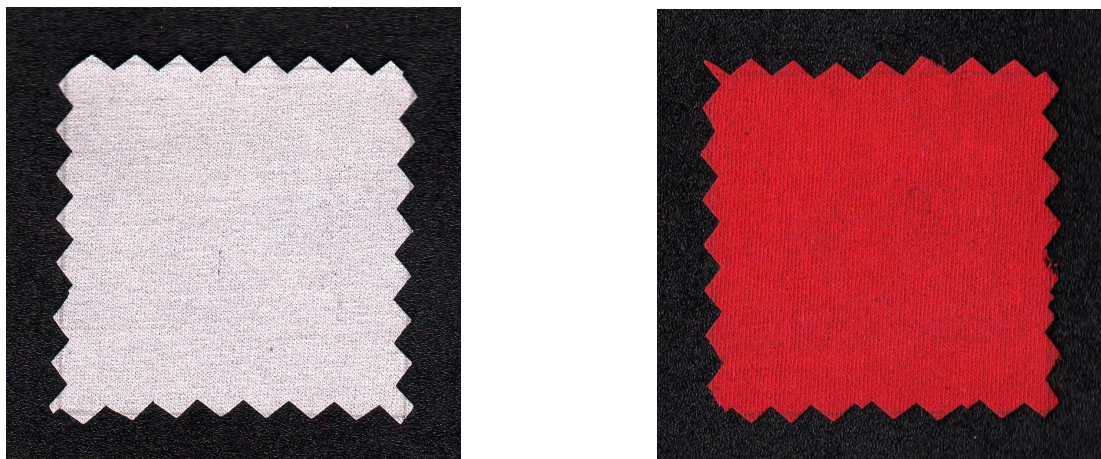


Figura 3.3 Amostra do estampado do Ensaio 8 - Solução 1

Tabela.3.4 Formulação e viscosidade da Solução 1

Produtos	Quantidade (g/kg)
Solvente	463
Humectante	112
Espessante 2.5%	131
Ligante	168
Fixador	14
Carga 2	111
Total	1000
Viscosidade	8 000 mPa.s

No que diz respeito à Solução 2 obtiveram-se os seguintes resultados, apresentados na Tabela 3.5.

Como já tinha sido referido, o ensaio 1 é apenas o ensaio Padrão no qual se verifica que se obtêm bons resultados. Os ensaios seguintes realizaram-se com a formulação da pasta-mãe apresentada na Tabela 3.1 e com a adição dos produtos apresentados na Tabela 3.5.

O ensaio 2 é a verificação de que o Agente Redutor por si só não obtêm bons resultados, daí ser necessário um sal (activador) para que se consigam resultados aceitáveis.

O ensaio 3 demonstra de que o Agente Redutor necessita de um activador, Activador 1, para que haja corrosão na malha e uma melhor qualidade do estampado.

No ensaio 4 com a adição do Pigmento Branco verifica-se que o grau de branco aumenta, bem como o rendimento colorístico.

Nos ensaios anteriores verificou-se que o grau de branco não é aceitável (entre 2 e 4 como se pode ver na tabela 3.5), optando-se assim por nos ensaios seguintes comparar duas pastas de corrosão ecológica, uma pasta para cor e outra pasta para branco. Foram então produzidas duas pastas diferentes a partir da formulação da pasta-mãe apresentada na Tabela 3.1 e respectivos produtos apresentados na Tabela 3.5. Uma parte da pasta irá ser pigmentada para estampados de cor não havendo adição de Pigmento Branco, obtendo assim um melhor rendimento colorístico; e a outra parte da pasta irá adicionar-se Pigmento Branco, obtendo assim um melhor grau de branco na malha estampada.

Nos ensaios 5, 6 e 7 com a realização de duas pastas nota-se um aumento da viabilidade dos resultados. No ensaio 5 verificou-se que o grau de branco aumentou, porém o toque da malha

estampada notou-se não ser tão suave. No ensaio 6 com o aumento das quantidades de Agente Redutor e Activador 1 bem como, com a adição de um outro produto, Carga 2, o rendimento colorístico, o toque da malha e a penetração obtiveram-se melhores resultados, porém o grau de branco manteve-se em relação aos outros ensaios.

No ensaio 7 decidiu-se aumentar a quantidade de Pigmento Branco e adicionar outro produto, Carga 1, e os resultados obtidos foram bastante bons aumentando o grau de branco e o rendimento colorístico. Desta forma o ensaio 7 foi o escolhido para se fazer futuros ensaios de solidez à fricção e solidez à lavagem.

Tabela.3.5 Representação de ensaios realizados e avaliação da qualidade do estampado - Solução 2

	Decrolin®	Agente Redutor	Activador 1	Pigmento Branco	Carga 1	Carga 2		Grau de Branco	Rendimento Colorístico	Toque da Malha	Penetração
Ensaio 1 Pasta PADRÃO	10%	---	---	---	---	---		4	4	4	4
Ensaio 2	---	10%	---	---	---	---		1	1	4	2
Ensaio 3	---	5%	5%	---	---	---		1	2	4	2
Ensaio 4	---	5%	5%	10%	---	---		2	3	4	3
Ensaio 5 (duas pastas)	---	5%	5%	0% 30%	---	---		3	3	3	4
Ensaio 6 (duas pastas)	---	10%	10%	0% 30%	---	15%		3	4	4	4
Ensaio 7 (duas pastas)	---	10%	10%	0% 40%	15%	---		4	5	4	4

De seguida apresentam-se amostras do estampado Padrão e do Ensaio 7 para a Solução 2, bem como a formulação e viscosidade da pasta de corrosão da respectiva Solução 2 apresentada na Tabela 3.6.

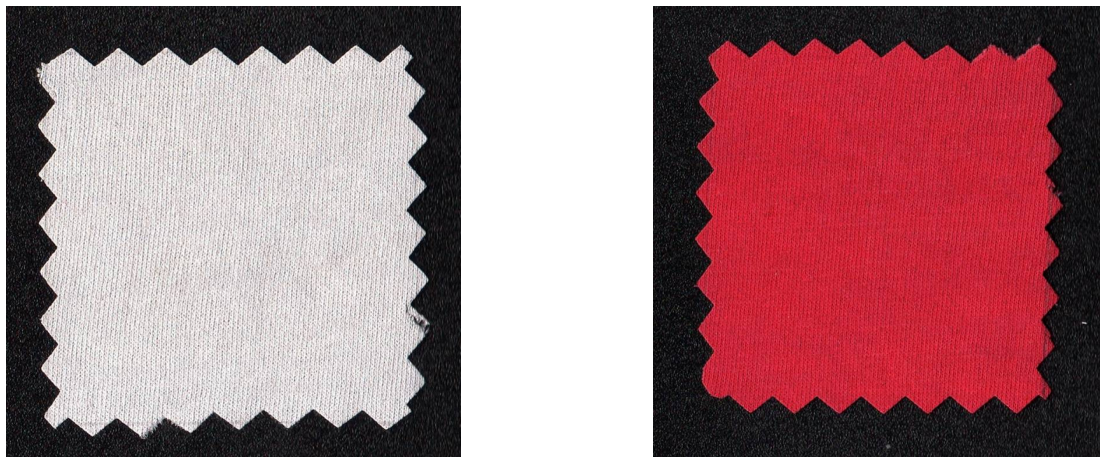


Figura 3.4 Amostra do estampado Padrão

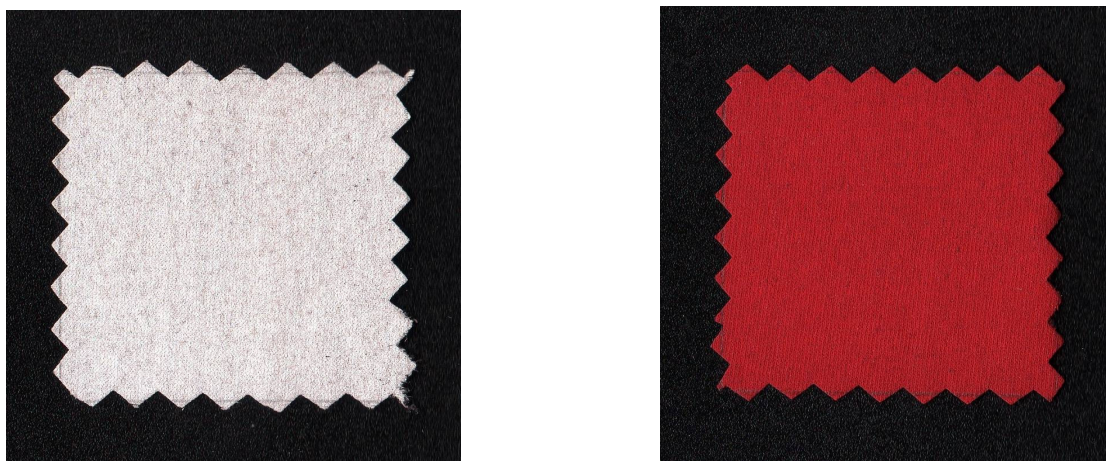


Figura 3.5 Amostra do estampado do Ensaio 7 - Solução 2

Tabela.3.6 Formulação e viscosidade da Solução 2

Produtos	Quantidade (g/kg)
Solvente	376
Humectante	91
Espessante 2%	106
Ligante	137
Fixador	11
Activador	111
Carga 1	167
Total	1000
Viscosidade	12 000 mPa.s

Além destes ensaios com os produtos utilizados realizou-se mais um estudo com outro produto, Activador 2, porém devido à escassez de tempo não se conseguiu obter resultados mais conclusivos. No entanto no Anexo 3 podem-se consultar os resultados destes ensaios, que com mais estudo se conseguiriam bons resultados, não sendo necessário a realização de duas pastas.

3.2 Testes de solidez à fricção e solidez à lavagem

O teste de solidez à fricção foi realizado no equipamento Crockmeter^[22], cujo procedimento está descrito no Anexo 4. Foi realizado o teste de solidez à fricção a seco e a húmido, cuja análise está descrita no Anexo 5. O teste de solidez à lavagem foi realizado a 40 °C verificando-se o resultado da 1^a, 3^a e 5^a lavagens. Na Tabela 3.7 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela.3.7 Representação dos testes de solidez à fricção e solidez à lavagem

	Solidez à fricção		Solidez à lavagem		
	Seco	Húmido	1 ^a Lavagem	3 ^a Lavagem	5 ^a Lavagem
Pasta Padrão	2	2	5	4	3
Solução 1	4	2	5	4	3
Solução 2	3	1	2	1	1

Os testes de solidez à fricção são efectuados comparando com uma escala de cinzentos^[23] (1,2 - mau; 3 - aceitável; 4,5 - bom), como se observa na Figura 3.6. Como se mostra na Figura 3.7, a própria pasta Padrão não tem bons resultados quer no teste de solidez à fricção a seco quer no teste de solidez à fricção a húmido, tendo-se atribuído valores de 2 em ambos os testes. Porém a pasta que se propõe para a Solução 1 no teste de solidez a seco tem um bom resultado, 4, no entanto a húmido tem um mau resultado, 2. Na Solução 2 obtém-se piores resultados em relação à Solução 1, valores de 3 e 1, respectivamente. No entanto ambas as pastas obtiveram resultados relativamente melhores em relação à pasta Padrão.

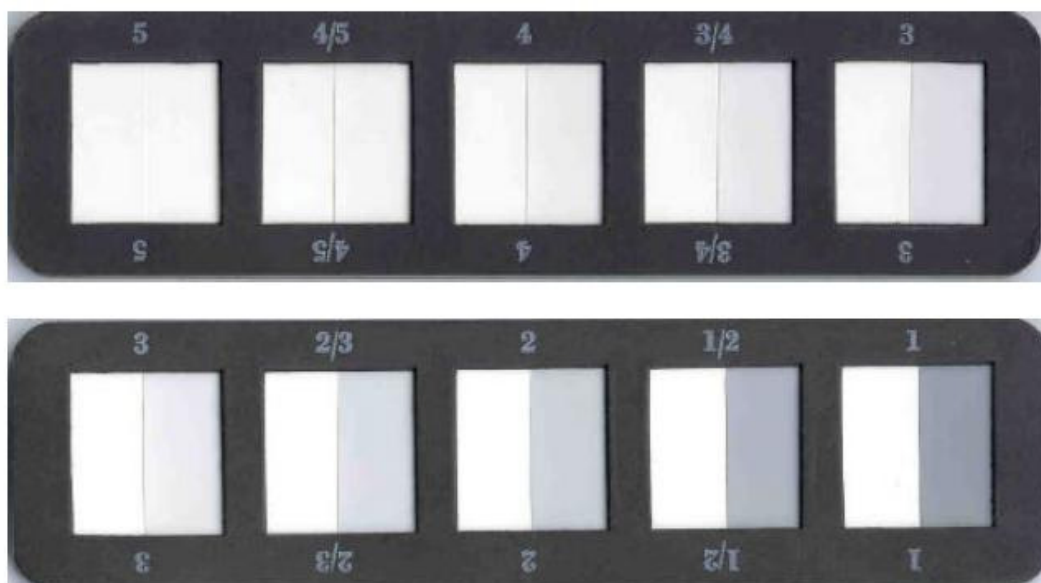


Figura 3.6 Representação da escala de cinzentos para testes de solidez à fricção [24]

	Solidez à fricção	
	Seco	Húmido
Pasta Padrão		
Solução 1		
Solução 2		

Figura 3.7 Imagens dos resultados dos tecidos testemunhos de solidez à fricção

No que diz respeito à solidez à lavagem podemos também usar uma escala para avaliar a solidez do estampado, sendo então (1,2 - mau; 3 - aceitável; 4,5 - bom). Desta forma verifica-se que a pasta Padrão perde um pouco de cor ao longo das lavagens porém mantém-se bastante aceitável, segue os valores de 5, 4 e 3 para a 1^a, 3^a e 5^a lavagem respectivamente, assim como a pasta da Solução 1. Já em relação à pasta da Solução 2 há perda de cor e migração do pigmento de cor para o estampado branco e vice-versa, seguindo valores de 2, 1 e 1 para a 1^a, 3^a e 5^a lavagem respectivamente. Desta forma pode-se concluir que a formulação da pasta da Solução 2 não é a mais adequada devendo ser alterada, ou seja, possivelmente aumentando a quantidade de ligante e de fixador poderia não haver migração do pigmento de cor obtendo-se melhores resultados.

No ponto correspondente à solidez à lavagem pode-se observar a evolução das malhas estampadas para a Pasta PADRAO, a Solução 1 e a Solução 2.

● Solidez à lavagem

• PADRÃO

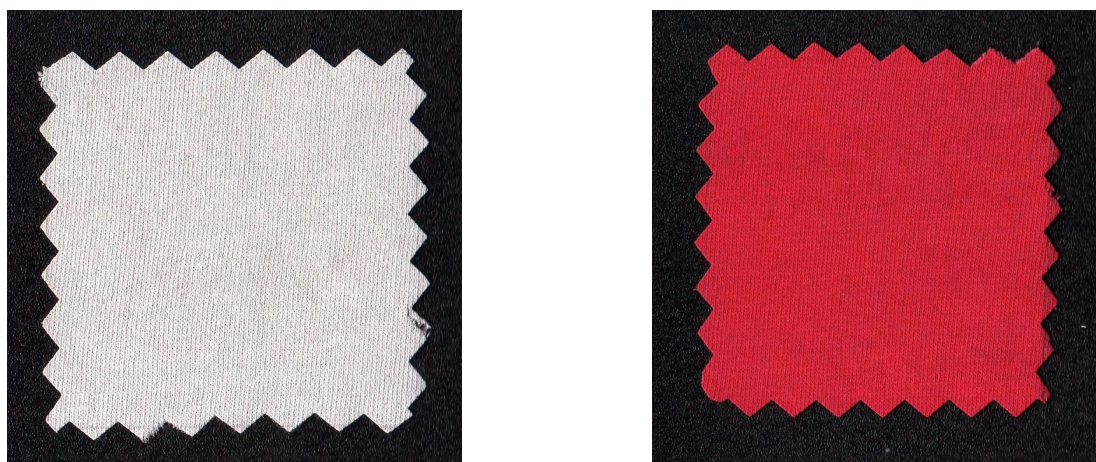


Figura 3.8 Amostra do estampado Padrão - Sem Lavagem

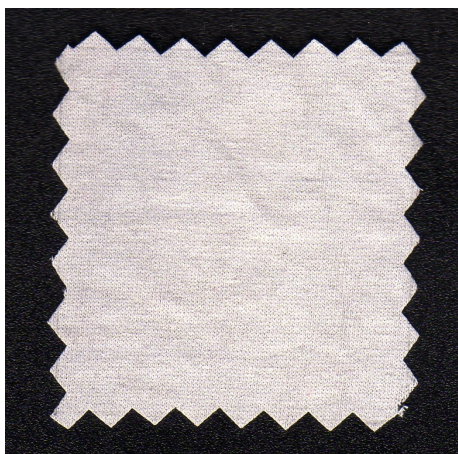


Figura 3.9 Amostra do estampado Padrão - 1ª Lavagem

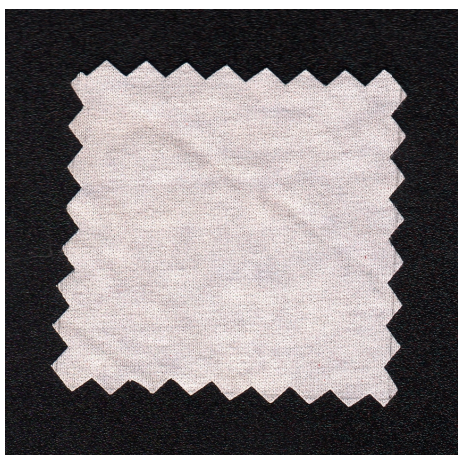


Figura 3.10 Amostra do estampado Padrão - 3ª Lavagem



Figura 3.11 Amostra do estampado Padrão - 5ª Lavagem

- Solução 1

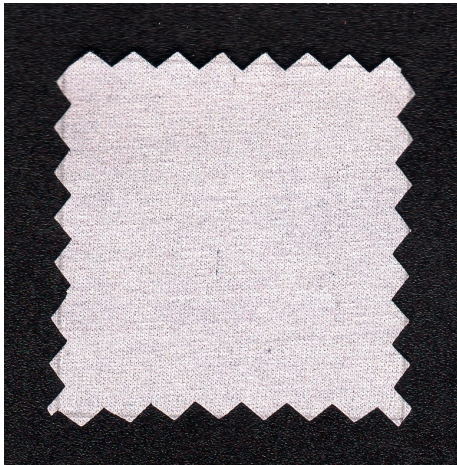


Figura 3.12 Amostra do estampado do Ensaio 8 - Sem Lavagem



Figura 3.13 Amostra do estampado do Ensaio 8 - 1ª Lavagem

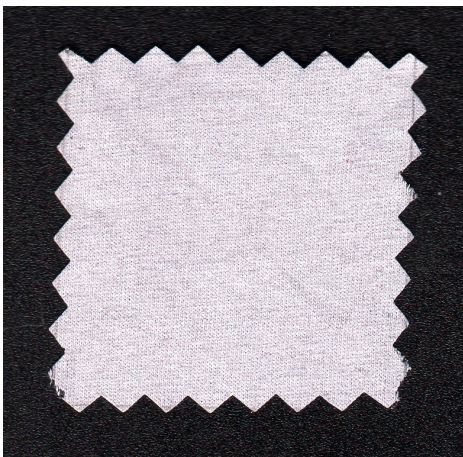


Figura 3.14 Amostra do estampado do Ensaio 8 - 3ª Lavagem

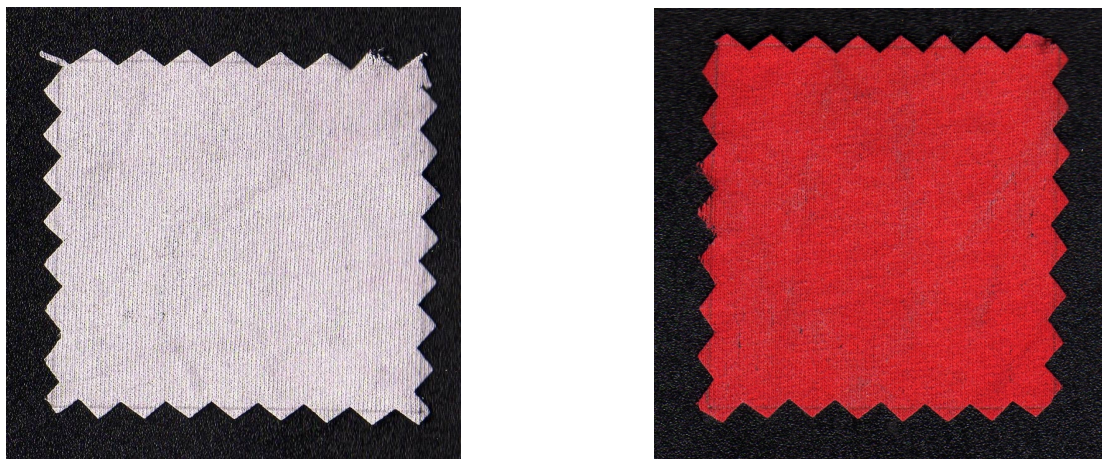


Figura 3.15 Amostra do estampado do Ensaio 8 - 5ª Lavagem

- Solução 2

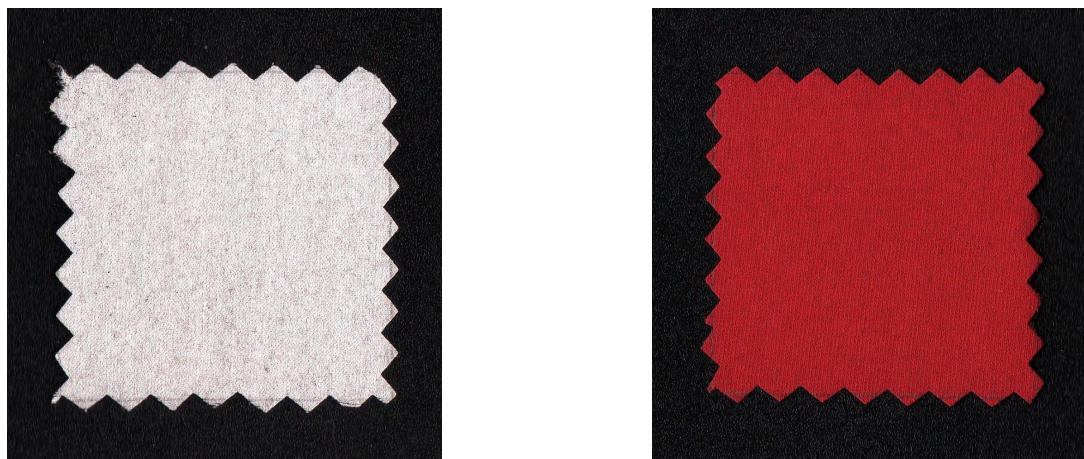


Figura 3.16 Amostra do estampado do Ensaio 7 - Sem Lavagem

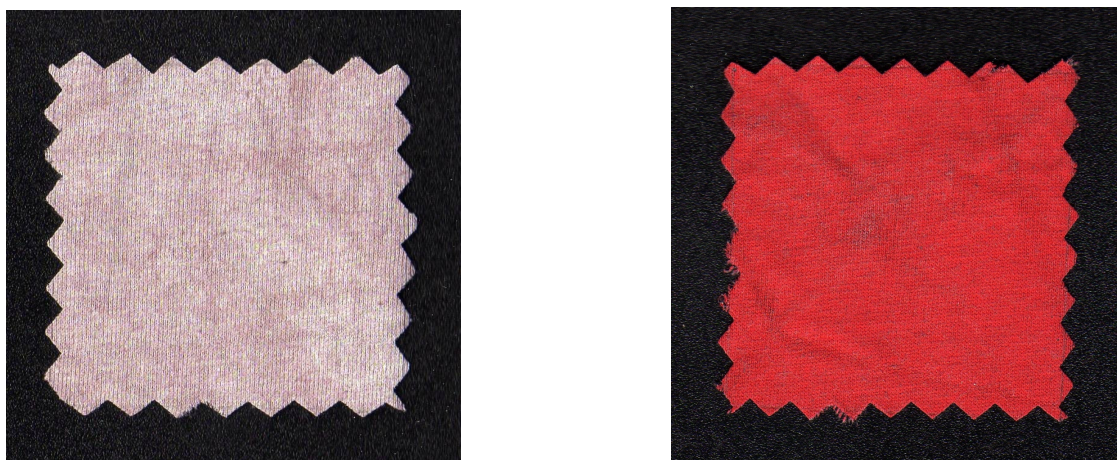


Figura 3.17 Amostra do estampado do Ensaio 7 - 1ª Lavagem

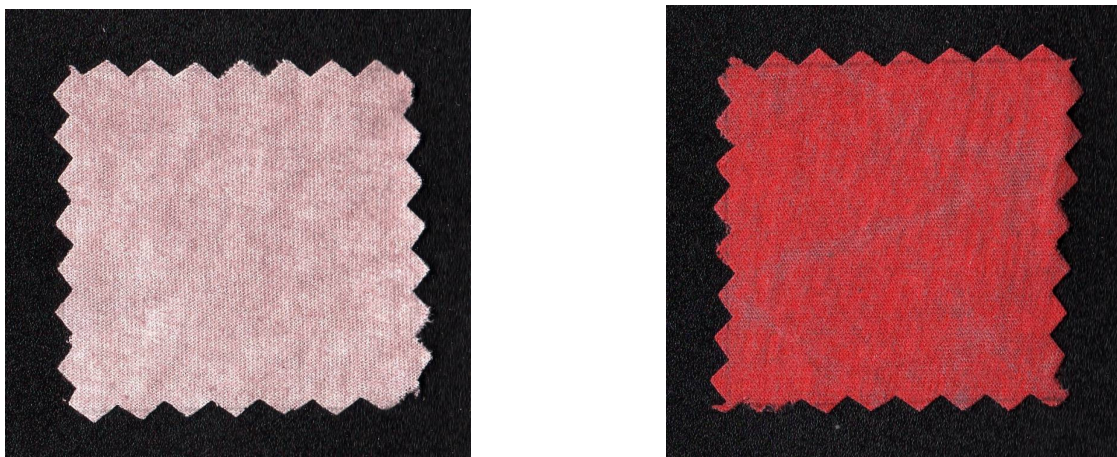


Figura 3.18 Amostra do estampado do Ensaio 7 - 3ª Lavagem

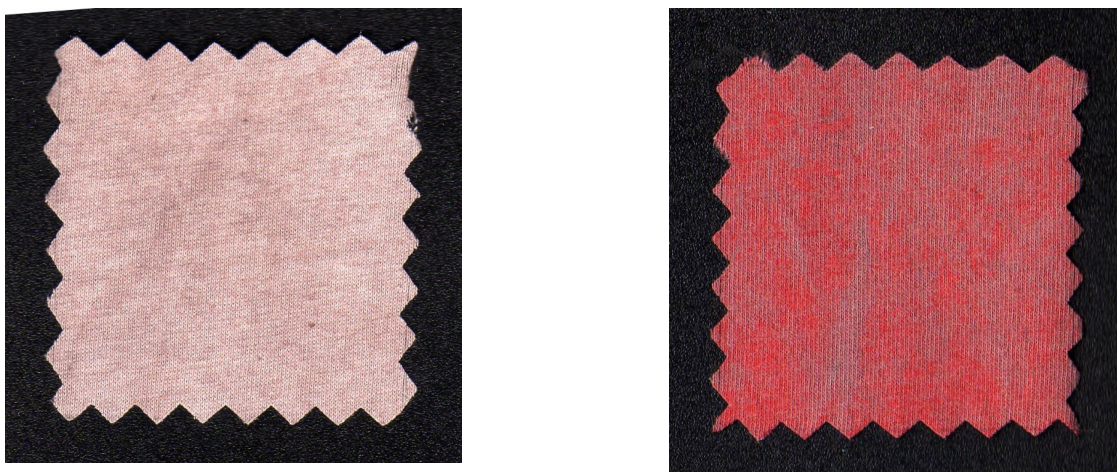


Figura 3.19 Amostra do estampado do Ensaio 7 - 5ª Lavagem

No Anexo 6 encontram-se ensaios realizados com outros produtos porém sem resultados conclusivos.

Dos resultados obtidos verifica-se que a formulação da Solução 2 para pasta de corrosão ecológica apresenta ainda testes solidez à fricção e à lavagem não aceitáveis, pelo que será necessário modificar a formulação e continuar os estudos realizados. Para a Solução 1 embora verificando-se resultados aceitáveis comparativamente com o PADRÃO, optou-se por aguardar pela modificação da formulação da Solução 2 e da realização de novos estudos. Sendo assim foi decidido não realizar o teste da detecção e quantificação de formaldeído nas malhas estampadas segundo as normas Oeko-Tex[®], aguardando-se melhores resultados em termos de solidez à lavagem, para se proceder a este tipo de teste.

4 Conclusões

A realização deste projecto de desenvolvimento permitiu verificar que é possível o desenvolvimento de uma pasta de corrosão ecológica, porém sendo um projecto de alguma envergadura é complexo num curto espaço de tempo obter óptimos resultados. Porém neste projecto conseguiu-se concluir determinados aspectos que irão ser uma base de trabalho importante para a continuação da elaboração de um trabalho futuro.

Desta forma este projecto permitiu concluir que a Solução 1 apresenta resultados aceitáveis tanto a nível da avaliação da qualidade de um estampado como nos testes de solidez à fricção e nos testes de solidez à lavagem e, é uma pasta única para estampados de cor e branco. Porém como se utilizou uma quantidade mínima de Decrolin[®], só se poderá saber se a pasta passa nas normas Oeko-Tex[®], realizando o teste necessário para a detecção e quantificação de formaldeído nas malhas estampadas.

No que diz respeito à Solução 2, esta apresenta resultados aceitáveis ao nível de avaliação da qualidade de um estampado, porém nos testes de solidez à fricção e à lavagem não se obtiveram bons resultados (verificou-se migração e perda de cor no estampado) e, é uma pasta de corrosão em que é necessário produzir duas pastas separadamente para estampados de cor e branco. Isto representa que se deve modificar a formulação da pasta de corrosão utilizada até se obter resultados conclusivos.

Assim sendo, verificando-se os resultados obtidos, não se justifica realizar o teste de detecção e quantificação de formaldeído nas malhas estampadas segundo as normas Oeko-Tex[®].

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos Realizados

Neste projecto cumpriu-se o objectivo de desenvolver uma pasta de corrosão (Solução 1), porém podendo não obedecer às normas Oeko-Tex[®], uma vez que não foi realizado o teste de detecção e quantificação de formaldeído nas malhas estampadas. Foram realizados vários ensaios com vários produtos para se conseguir atingir os objectivos do desenvolvimento da pasta de corrosão.

Contudo a pasta realizada ainda não pode ser comercializada conquistando novos potenciais clientes para a instituição empresarial.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Neste projecto de desenvolvimento as principais limitações foram a demora da entrega de algumas amostras solicitadas pois foi um projecto no qual só depois de alguma pesquisa se souberam quais os melhores produtos (amostras) a solicitar, e o tempo necessário para se realizar um ensaio para uma pasta corrosão, ou seja, sendo este um projecto de desenvolvimento e de pesquisa constante, o período de tempo deveria ser mais extenso, permitindo assim obter conclusões definitivas.

No entanto para trabalho futuro deve ser revista a formulação da Solução 2 para a pasta de corrosão, devem ser também realizados novos ensaios acerca de um outro estudo que se realizou (Anexo 5), utilizando como activador outro produto (Activador 2) e realizar novos estudos com novos produtos. E deve ser realizado o teste de quantificação e detecção de formaldeído para a Solução 1.

5.3 Apreciação final

A realização deste projecto na empresa Horquim[®] revelou-se como uma experiencia bastante importante uma vez que permitiu um contacto próximo com o mundo da industria e também a aquisição de conhecimentos na área da estamperia no geral, mas mais precisamente na estamperia por corrosão.

Pessoalmente penso que além do projecto que se realizou e dos conhecimentos adquiridos na área da estamperia, reconheço que o contacto com fornecedores, as reuniões realizadas diariamente na Horquim[®] proporcionaram uma perspectiva de como realmente uma empresa actua. E esse conhecimento sobre a indústria tem um impacto muito importante a nível de crescimento pessoal e profissional.

Referências

- [1]. www.horquim.pt
- [2]. www.oeko-tex.com/OekoTex100_PUBLIC/content1.asp?area=hauptmenu&site=grenzwete&cls=09
- [3]. www.en.wikipedia.org/wiki/Textile_printing
- [4]. Araújo, Mário; Melo e Castro, E. M. *Manual de Engenharia Têxtil*, Volume II, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1984.
- [5]. Horquim, *Manual de Estamparia*, Setembro de 2008
- [6]. www.encarta.msn.com/media_461532234_761561821_-1_1/intaglio_roller_printing.html
- [7]. www.artstuff.net/silk_screen_frame_wfabric.htm
- [8]. www.mitter-mmb.com/textile/rotary-screen-printing.html
- [9]. www.industrialsystemsonline.com/index.html
- [10]. http://www.alibaba.com/catalog/11249710/Flat_Bed_Printing_Machine.html
- [11]. www.sroque.pt
- [12]. www.easinternacional.com/
- [13]. <http://www.planetatransfer.com.br/services.html>
- [14]. Miles, Leslie W. C.; *textile printing*; Society of Dyers and Colourists; Manchester; 2nd Edition; 1994
- [15]. www.saadjian.com.br
- [16]. www.performancechemicals.basf.com
- [17]. CITEVE. *Guia de Defeitos Industriais Têxteis*, Associação Portuguesa de Têxteis e Vestuário, Porto, Volume II, 2000.
- [18]. www.copperwiki.org/index.php/Oeko-Tex
- [19]. www.oeko-tex.com/OekoTex100_PUBLIC/index.asp
- [20]. www.sintequimica.com.br/index.html
- [21]. <http://www.silkshopserv.com.br/v2/index.php?ver=create&idc=18>
- [22]. Norma DIN 54021
- [23]. Norma ISO 105 A03

[24]. <http://www.thesmarttime.com/testing/testing-procedures-34.htm>

[25]. http://www.leatherusa.org/images/Lab%20photos/Crocking_-_web.jpg

[26]. http://www.lloydind.com/lab/index_files/image018.jpg

Anexo 1 Tabela com Valores Limite Oeko-Tex®

Grenzwerte und Echtheiten, Teil 1 / Limit values and fastness, part 1 / Valeurs limites et solidités, partie 1

(Die Prüfverfahren sind im Öko-Tex Standard 200 beschrieben / The testing methods are described in Öko-Tex Standard 200 / Les procédures des tests sont décrites dans l'Öko-Tex Standard 200)

Produktklasse Product Class Classe de produits	I Baby / Baby / Bébé	II mit Hautkontakt / in direct contact with skin / en contact direct avec la peau	III ohne Hautkontakt / with no direct contact with skin / sans contact avec la peau	IV Ausstattungsma- terialien / decoration material / matériel de décoration
pH-Wert / pH value / valeur pH¹	4.0 - 7.5	4.0 - 7.5	4.0 - 9.0	4.0 - 9.0
Formaldehyd / formaldehyde / formaldéhyde [ppm]				
Law 112	n.d. ²	75	300	300
Extrahierbare Schwermetalle / extractable heavy-metals / métaux lourds extractibles [ppm]				
Sb (Antimon, antimony, antimoine)	30.0	30.0	30.0	
As (Arsen / arsenic / arsenic)	0.2	1.0	1.0	1.0
Pb (Blei / lead / plomb) ³	0.2	1.0 ⁴	1.0 ⁴	1.0 ⁴
Cd (Cadmium / cadmium / cadmium)	0.1	0.1	0.1	0.1
Cr (Chrom / chromium / chrome)	1.0	2.0	2.0	2.0
Cr(VI)	nicht nachweisbar / under detection limit / sous la limite de détection ⁵			
Co (Cobalt / cobalt / cobalt)	1.0	4.0	4.0	4.0
Cu (Kupfer / copper / cuivre)	25.0 ⁴	50.0 ⁴	50.0 ⁴	50.0 ⁴
Ni (Nickel / nickel / nickel) ⁶	1.0	4.0	4.0	4.0
Hg (Quecksilber / mercury / mercure)	0.02	0.02	0.02	0.02
Pestizide / pesticides / pesticides [ppm]⁷				
Summe / sum / total (inkl. / incl. PCP / TeCP) ⁸	0.5	1.0	1.0	1.0
Chlorierte Phenole / chlorinated phenols / phénols chlorés [ppm]⁸				
Pentachlorphenol (PCP)	0.05	0.5	0.5	0.5
Tetrachlorphenol (TeCP, Summe / sum / total)	0.05	0.5	0.5	0.5

¹ Für Produkte, die zwingend einer nachfolgenden Nassbehandlung unterworfen werden müssen, ist ein pH Wert von 4.0 - 10.5 zulässig; bei Lederprodukten, beschichtet oder laminiert, wird bei Produktklasse IV ein pH Wert zwischen 3.5 und 9.0 akzeptiert / Those products which must be treated wet during the further processing can have a pH value within 4.0 - 10.5; those leather products, coated or laminated, in product class IV a pH value within 3.5 and 9.0 is accepted / Les produits qui doivent encore subir un traitement par voie humide peuvent avoir une valeur pH de 4.0 - 10.5; pour les produits en cuir, enduit ou laminé, une valeur pH pour une classe de produits IV entre 3.5 et 9.0 est accepté.

² n.d. entspricht bei der Prüfung nach „Japanese Law 112“ einer Absorptionseinheit kleiner 0.05 bzw. <16ppm / n.d. corresponds according to „Japanese Law 112“ test method with an absorbance unit less than 0.05 resp. <16ppm / n.d. correspond à une unité d'absorbance inférieure à 0.05 resp. <16ppm, selon la méthode d'essai „Japanese Law 112“.

³ Die Verwendung von Blei und Bleilegierungen ist nicht erlaubt / the use of lead and lead alloys is forbidden / l'utilisation de plomb métallique et d'alliages de plomb est interdit.

⁴ keine Anforderung für Zubehöre aus anorganischen Materialien / no requirement for accessories made from inorganic materials / aucune exigence pour les accessoires anorganiques

⁵ Bestimmungsgrenzen: für Cr(VI) 0.5 ppm, für Arylamine 20 ppm, für Farbstoffe 50 ppm / Quantification limits: for Cr(VI) 0.5 ppm, for arylamines 20 ppm, for dyestuffs 50 ppm / limites de quantification: pour Cr(VI) 0.5 ppm, pour les arylamines 20 ppm, pour les colorants 50 ppm

⁶ inklusive der Anforderungen der EG-Richtlinie 94/27/EG / including the requirement by EC-Directive 94/27/EC / Y compris les exigences de la Directive CE 94/27/CE

⁷ nur für native Fasern / for natural fibres only / pour fibres naturelles uniquement

⁸ Die Einzelsubstanzen sind in Anhang 5 aufgelistet / The individual substances are listed in Appendix 5 / La liste des substances individuelles ce trouve en annexe 5

Grenzwerte und Echtheiten, Teil 2 / Limit values and fastness, part 2 / Valeurs limites et solidités, partie 2

(Die Prüfverfahren sind im Öko-Tex Standard 200 beschrieben / The testing methods are described in Öko-Tex Standard 200 / Les procédures des tests sont décrites dans l'Öko-Tex Standard 200)

Produktklasse Product Class Classe de produits	I Baby / Baby / Bébé	II mit Hautkontakt / in direct contact with skin / en contact direct avec la peau	III ohne Hautkontakt / with no direct contact with skin / sans contact avec la peau	IV Ausstattungsma- terialien / decoration material / matériel de décoration
Phthalate / phthalates / phthalates⁹ [%]				
DINP, DNOP, DEHP, DIDP, BBP, DBP ⁸ Summe / sum / total	0.1			
DEHP, BBP, DBP ⁸ Summe / sum / total		0.1		
Zinnorganische Verbindungen / organic tin compounds / composés d'étain organiques [ppm]				
TBT	0.5	1.0	1.0	1.0
TPhT	0.5	1.0	1.0	1.0
DBT	1.0	2.0	2.0	2.0
Andere Rückstandschemikalien / other chemical residues / autres résidus chimiques [ppm]				
Orthophenylphenol (OPP)	50.0	100.0	100.0	100.0
Arylamine / arylamines / arylamines ^{8, 10}	keine / none / aucun ⁵			
Farbstoffe / colorants / colorants				
Abspaltbare Arylamine / cleavable arylamines / arylamine dissociables ⁸	nicht verwendet / not used / pas utilisés ⁵			
krebserregende / carcinogens / cancérigènes ⁸	nicht verwendet / not used / pas utilisés			
allergisierende / allergens / allergènes ⁸	nicht verwendet / not used / pas utilisés ⁵			
andere / others / autres ⁸	nicht verwendet / not used / pas utilisés ⁵			
Chlorierte Benzole und Toluole / chlorinated benzenes and toluenes / benzènes et toluènes chlorés [ppm]⁸				
Summe / sum / total	1.0	1.0	1.0	1.0
Biologisch aktive Produkte / Biological active products / Produits biologiques actifs				
	keine / none / aucun ^{11, 12}			
Flammhemmende Produkte / Flame retardant products / Produits ignifuges				
Generell / general / général	keine / none / aucun ¹¹			
PBB, TRIS, TEPA, pentaBDE, octaBDE ⁸	nicht verwendet / not used / pas utilisés			

⁹ Für beschichtete Artikel, Plastisol Drucke, flexible Schaumstoffe und Zubehöre aus Kunststoff / for coated articles, plastisol prints, flexible foams, and accessories made from plastics / pour les articles enduits, imprimés plastisols, mousses flexibles et accessoires composés des matières plastiques

¹⁰ Für sämtliche Materialien die Polyurethan enthalten / for all materials containing polyurethane / pour tous les articles contenant polyurethane

¹¹ ausser Behandlungen, welche von Öko-Tex akzeptiert werden (siehe aktuelle Liste auf <http://www.oeko-tex.com> / with exception of treatments accepted by Oeko-Tex (see actual list on <http://www.oeko-tex.com>) / à l'exception des utilisations acceptées de Öko-Tex (voyez liste sur <http://www.oeko-tex.com>)

¹² Produktklasse IV: Anforderung gilt ab 1.1.2009 / Product class IV: Requirement to be met from 1.1.2009 / Classe de produit IV: Exigence valide dès le 1.1.2009

Grenzwerte und Echtheiten, Teil 3 / Limit values and fastness, part 3 / Valeurs limites et solidités, partie 3

(Die Prüfverfahren sind im Öko-Tex Standard 200 beschrieben / The testing methods are described in Öko-Tex Standard 200 / Les procédures des tests sont décrites dans l'Öko-Tex Standard 200)

Produktklasse Product Class Classe de produits	I Baby / Baby / Bébé	II mit Hautkontakt / in direct contact with skin / en contact direct avec la peau	III ohne Hautkontakt / with no direct contact with skin / sans contact avec la peau	IV Ausstattungsma- terialien / decoration material / matériel de décoration
Farbchtheiten (Anbluten) / colour fastness (staining) / solidité des couleurs (dégorgement)				
Wasserechtheit / to water / à l'eau	3	3	3	3
Schweissechtheit, sauer / to acidic perspiration / à la sueur acide	3 – 4	3 – 4	3 – 4	3 – 4
Schweissechtheit, alkalisch / to alkaline perspiration / à la sueur alcaline	3 – 4	3 – 4	3 – 4	3 – 4
Reibechtheit, trocken / to rubbing, dry / au frottement, sec ^{13,14}	4	4	4	4
Speichel- und Schweissechtheit / to saliva and perspiration / à la salive et à la sueur	echt / fast / solide			
Emission leichtflüchtiger Komponenten / emission of volatiles / émission de composants volatils [mg/m³]¹⁵				
Formaldehyd [50-00-0]	0.1	0.1	0.1	0.1
Toluol [108-88-3]	0.1	0.1	0.1	0.1
Styrol [100-42-5]	0.005	0.005	0.005	0.005
Vinylcyclohexen [100-40-3]	0.002	0.002	0.002	0.002
4-Phenylcyclohexen [4994-16-5]	0.03	0.03	0.03	0.03
Butadien [106-99-0]	0.002	0.002	0.002	0.002
Vinylchlorid [75-01-4]	0.002	0.002	0.002	0.002
aromatische Kohlenwasserstoffe / aromatic hydrocarbons / hydrocarbures aromatiques	0.3	0.3	0.3	0.3
Flüchtige organische Stoffe / organic volatiles / composants organiques volatils	0.5	0.5	0.5	0.5
Geruchsprüfung / Determination of odours / Détermination du dégagements d'odeurs				
Generell / general / en général	kein aussergewöhnlicher Geruch / no abnormal odour / pas d'odeur inhabituelle ¹⁶			
SNV 195 651 ¹⁵ (modifiziert / modified / modifiée)	3	3	3	3
Verbotene Fasern / Banned fibres / Fibres interdits				
Asbest / Asbestos / Amiante	nicht verwendet / not used / pas utilisés			

¹³ keine Anforderungen für 'wash-out' - Artikel / no requirements for 'wash-out' – articles / aucune exigence pour 'wash-out' - articles

¹⁴ Bei Pigment-, Küpen- oder Schwefelfarbstoffen ist eine Mindest-Reibechtheitszahl trocken von 3 zulässig / For pigment, vat or sulphurous colorants a minimum grade of colour fastness to rubbing of 3 (dry) is acceptable / Pour les colorant pigmentaires, de cuve ou au soufre un indice minimal pour la solidité au frottement à sec de 3 est acceptable

¹⁵ Nur für textile Fussbodenbeläge, Matratzen sowie Schaumstoffe und grosse beschichtete Artikel, die nicht für Kleidung verwendet werden / for textile carpets, mattresses as well as foams and large coated articles not being used for clothing / uniquement pour les revêtements de sols textiles, les matelas, comme les mousses et les articles enduits, de grande taille, non utilisés pour les vêtements

¹⁶ kein Geruch nach Schimmel, Schwerbenzin, Fisch, Aromaten oder Geruchsveredlern / no odour from mould, high boiling fraction of petrol, fish, aromatic hydrocarbons or perfume/ pas d'odeur de moisissure, d'essence lourde, de poisson, hydrocarbures aromatiques ou parfums

Anexo 2 Resultados dos restantes ensaios realizados

Tabela A2.1 Representação dos restantes ensaios realizados e avaliação da qualidade do estampado - Solução 1

	Decrolin®	Agente Redutor	Pigmento Branco	Carga 1	Carga 2		Grau de Branco	Rendimento Colorístico	Toque da Malha	Penetração
Ensaio 1 Pasta PADRÃO	10%	---	---	---	---		4	4	4	4
Ensaio 10	3%	7%	---	---	---		3	5	4	2
Ensaio 11	1.5%	4.25%	10%	4.25%	---		3	4	4	4
Ensaio 12	0.5%	8.5%	10%	1%	---		2	4	3	2
Ensaio 13	0.5%	9%	20%	0.5%	---		2	3	2	1
Ensaio 14	1%	9%	15%	---	---		3	3	3	1
Ensaio 15	0.5%	9.5%	---	---	10%		3	3	3	4

Tabela A2.2 Representação dos restantes ensaios realizados e avaliação da qualidade do estampado - Solução 2

	Decrolin®	Agente Redutor	Activador 1	Pigmento Branco	Carga 1	Carga 2		Grau de Branco	Rendimento Colorístico	Toque da Malha	Penetração
Ensaio 1 Pasta PADRÃO	10%	---	---	---	---	---		4	4	4	4
Ensaio 8	---	5%	5%	---	---	---		1	2	4	2
Ensaio 9	---	3%	7%	---	---	---		1	2	4	1
Ensaio 10	---	8%	8%	---	---	---		1	4	4	2
Ensaio 11 (duas pastas)	---	10%	10%	0% 40%	---	15%		4	4	3	4

Anexo 3 Resultados dos ensaios realizados com outro produto-Activador 2

Tabela A3.1 Representação dos ensaios realizados e avaliação da qualidade do estampado - Activador 2

	Decrolin®	Agente Redutor	Activador 2	Carga 1		Grau de Branco	Rendimento Colorístico	Toque da Malha	Penetração
Ensaio 1 Pasta PADRÃO	10%	---	---	---		4	4	4	4
Ensaio 2	---	5%	5%	---		2	3	3	2
Ensaio 3	---	5%	5%	10%		2	4	3	3
Ensaio 4	---	10%	5%	10%		3	5	3	3
Ensaio 5	---	10%	10%	10%		4	5	4	3
Ensaio 6	---	10%	15%	15%		5	5	4	3



Figura A3.1 Imagem do grau de branco e do rendimento colorístico da malha estampada - Ensaio 6

Anexo 4 Procedimento a realizar no equipamento *Crockmeter*

Procedimento para teste de solidez à fricção a seco:

- Colocar o artigo estampado na base do *Crockmeter* ^[22];
- Colocar um fixador para segurar o estampado;
- Retirar a argola do *Crockmeter*, colocar o tecido testemunho e recolocar a argola para fixar o testemunho;
- Colocar em cima do artigo estampado o tecido testemunho descendo a parte do equipamento onde se encontra o testemunho;
- Com a alavanca rodar 10 vezes seguidas (1 vez por segundo);
- Retirar a argola e o tecido testemunho, e analisar segundo a escala de cinzentos (1,2- mau; 3- aceitável; 4,5- bom).

Procedimento para teste de solidez à fricção a húmido:

- Previamente molhar o tecido testemunho com o dobro do seu peso;
- Seguir o procedimento anterior.



Figura A4.1 Imagem do equipamento *Crockmeter* ^[25,26]

Anexo 5 Análise da escala de cinzentos específica para testes de solidez à fricção

A escala de cinzentos^[23] específica para testes de solidez à fricção consiste:

- Em nove pares de cor cinza e branco nominalmente chips, cada um representando uma diferença de cor e contraste correspondente a uma classificação numérica para manchamento;
- A classificação vai desde 5 - sem alterações visuais (melhor classificação) até 1 - grandes mudanças visuais (pior classificação);
- O resultado de um teste é classificado visualmente comparando a diferença de cor ou contraste (neste caso os testemunhos já testados no *Crockmeter*) com a diferença representada pela escala.

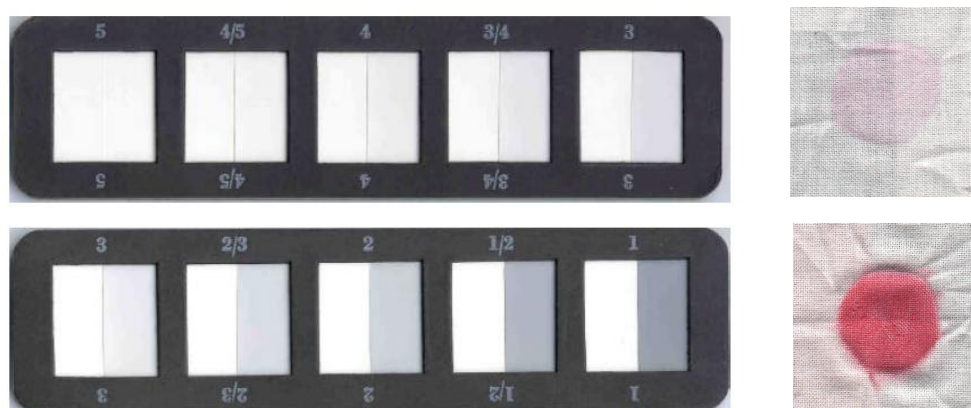


Figura A5.1 Representação da escala de cinzentos e testemunhos com diferentes manchamentos^[24]

Anexo 6 Ensaios com outros produtos para a pasta de corrosão

Tabela A6.1 Representação dos ensaios realizados com outros produtos para a pasta de corrosão

	Agente Redutor	Sulfito de Sódio	Sulfato de Zinco	Activador 1	Pigmento Branco	Hidróxido de Sódio		Grau de Branco	Rendimento Colorístico	Toque da Malha	Penetração
Ensaio 1	---	10%	---	---	---	---		1	1	3	1
Ensaio 2	---	5%	---	5%	10%	---		1	1	2	1
Ensaio 3	5%	---	---	---	---	5%		1	2	4	4
Ensaio 4	5%	---	---	---	10%	5%		2	2	4	4
Ensaio 5	5%	---	5%	---	---	---		1	1	3	2