

Heiderose Herpich Piccoli

**PROCESSO DE ALVEJAMENTO DE TECIDO DE MALHA DE
ALGODÃO UTILIZANDO OZÔNIO COM BAIXO CONSUMO DE
ÁGUA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientador(a): Prof^ª. Dr.^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Florianópolis
2014

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

Piccoli, Heiderose Herpich
PROCESSO DE ALVEJAMENTO DE TECIDO DE MALHA DE ALGODÃO
UTILIZANDO OZÔNIO COM BAIXO CONSUMO DE ÁGUA / Heiderose
Herpich Piccoli ; orientador, Antonio Augusto Ulson de
Souza ; coorientadora, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de
Souza. - Florianópolis, SC, 2014.
139 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Alveamento de tecido de
malha. 3. Aplicação de ozônio. 4. Tecido de malha de
algodão. I. Ulson de Souza, Antonio Augusto. II. Ulson de
Souza, Selene Maria Arruda Guelli. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

Heiderose Herpich Piccoli

**PROCESSO DE ALVEJAMENTO DE TECIDO DE MALHA DE
ALGODÃO UTILIZANDO OZÔNIO COM BAIXO CONSUMO DE
ÁGUA**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 17 de março de 2014.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a Débora de Oliveira, Dr^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

Heloísa de Lima Brandão, Dr^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marco Di Luccio, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a Camilla Borelli, Dr^a.
Centro Universitário da FEI

Prof. Vítor Jorge Paes Vilar, Dr.
FEUP - Portugal

Este trabalho é dedicado à minha querida família.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza e à Professora Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, pela orientação e disponibilidade demonstrada no desenvolvimento do trabalho.

Ao Rafael Gaiotto Leite e à empresa Ozonebras, por acreditarem no trabalho e emprestarem o Gerador de Ozônio viabilizando o projeto.

Aos colegas de trabalho Edilson Bories Tarachucki, Jair Nunes, Giovani e Vitor Chemello, pelos momentos de discussão e compartilhamento de ideias.

Ao colega Vandré, pela colaboração com a produção dos tecidos de malha.

À Mayara pelo auxílio nos ensaios de laboratório.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pelo conhecimento adquirido e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao IFSC Campus Jaraguá do Sul, por permitir o uso do espaço físico e infraestrutura necessária à realização dos ensaios experimentais.

À Empresa Air Liquide, pelo subsídio na aquisição do Gás Oxigênio.

Enfim, a todos que de forma direta ou indireta colaboraram para a construção desse trabalho.

"Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de tudo, querer".

Amyr Klink

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo relacionado ao uso de Processos Oxidativos Avançados no pré-tratamento de substratos têxteis celulósicos, com enfoque nas técnicas de aplicação de gás ozônio em tecidos de malha de composição 100% algodão. Essas tecnologias são utilizadas para limpeza e branqueamento dos tecidos preparando-os para os processos de beneficiamento secundário e terciário. No presente trabalho foi proposto o estudo de parâmetros de processo tais como pH, tempo, influência da presença de aditivos químicos como umectantes, e suas quantidades de uso, concentração do ozônio, e pick-up de impregnação. Para obtenção dos resultados da avaliação destes parâmetros foi utilizado um planejamento fatorial completo com ponto central em dois blocos, a fim de identificar as variáveis relevantes para o processo. Os valores de melhor desempenho foram pH 7, tempo de processo de 7 min, concentração de umectante de 0,5 g/L na solução de impregnação, alimentação de 12 g/h de ozônio, e *pick-up* de impregnação de 55%, para uma amostra de 5 g de tecido de malha em meia malha fio 24/1Ne e gramatura de 167 g/m². O grau de alvura médio atingido foi compatível com as faixas de trabalho industrial para tecidos pré-alvejados, 54,88 WI CIE[D65/10⁰], podendo ser ajustado para tecidos alvejados para cor branca pelo ajuste do tempo. O processo foi aplicado em algumas estruturas de tecido de malha, demonstrando viabilidade para aplicações nos vários tipos de tecimento, gramaturas ou títulos de fio. As principais vantagens de aplicação desse processo são: o uso de condições brandas de processo, tais como pH 7 e temperatura ambiente, o curto tempo de processamento, com redução de 75% em relação ao processo convencional e redução de 45% no consumo de água e geração de efluente. Os resultados deste trabalho indicam ser esta tecnologia promissora para o uso industrial.

Palavras-chave: Alvejamento. Ozônio. Algodão. Tecido de malha. Degradação da fibra.

ABSTRACT

In this work, a study related with the use of Advanced Oxidation Processes in the pretreatment of cellulosic textile substrates, focusing on the techniques of application of ozone gas in knitted fabric of 100% cotton composition was presented. These technologies are used for cleaning and bleaching of fabrics preparing them for the process of secondary and tertiary processing. In the present project, the study of process parameters such as pH, time, influence of the presence and amount of chemical additives such as humectants, ozone concentration, and pick-up impregnation was proposed. The effects of these parameters on the process, was studied with a factorial design with central point in two blocks. The best performance values were pH 7, time of 7 min process, humectant concentration 0.5 g/L in the impregnation solution, ozone input of 12 g/h, and pick-up impregnation of 55% to a 5g sample of single jersey knitted fabric, yarn count 24/1 Ne and weight of 167 g/m². The average degree of whiteness achieved was compatible with industrial range for pre-treated fabric, 54,88 WI CIE[D65/10⁰], and can be targeted to fabric adjusted to color white by adjusting the time. The process was applied to fabrics of cotton in some structures demonstrating feasibility for applications in several types of knitting, weights or yarn count. The main advantages of application of this process are the use of mild process conditions, such as ambient temperature and pH 7; short processing time, with 75% of reduction if compared with conventional process, and 45% of reduction in water consumption and effluent generation. The results of this study indicate that this is a promising technology for industrial use.

Keywords: Bleaching. Ozone. Cotton. Knitting fabric. Fiber degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo industrial de fibras e filamentos no Brasil no período de 1970 a 2010.....	23
Figura 2 - Macrofluxograma da cadeia de produção têxtil	24
Figura 3 - Montagem de um segmento de fibra gerada por computador através das técnicas de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e microscopia de varredura eletrônica (SEM)	30
Figura 4 - Estrutura da molécula de celulose	31
Figura 5 - Relação entre peso molecular médio e resistência para fibras de algodão	32
Figura 6 - Representação para o entrelaçamento de tecido plano	38
Figura 7 - Representação para o entrelaçamento de tecido de malha. (a) malha por trama e (b) malha por urdume	38
Figura 8 - Esquema para a laçada de tecido de malha	39
Figura 9 - Tipos de laçadas para tecido de malha	40
Figura 10 - Tecido de malha em estrutura de tecimento de meia-malha e sua representação gráfica	41
Figura 11 - Tecido de malha em estrutura de tecimento piquet e sua representação gráfica	41
Figura 12 - Tecido de malha em estrutura de tecimento moletom (direito e avesso peluciado) e sua representação gráfica	42
Figura 13 - Tecido de malha em estrutura de tecimento rib 2x2 (direito e avesso) e sua representação gráfica	43
Figura 14 - Estrutura ressonante do ozônio	49
Figura 15 - (a) Reação direta do ozônio com a matéria orgânica; mecanismo de Criegee; (b) Exemplo de ataque eletroflúico do O ₃ a um composto aromático	53
Figura 16 - Mecanismo de decomposição do ozônio: iniciação, propagação e terminação da reação em cadeia do tipo de radical	57
Figura 17 - Esquema de clivagem da ligação glicosídica	58
Figura 18 - Esquema de oxidação primária e secundária de grupos hidroxila	58
Figura 19 - Mecanismo de oxidação da celulose pelo ozônio com subsequente descaboxilação	59
Figura 20 - Estrutura de tecido e corte transversal do fio de algodão	60
Figura 21 - Esquema para o modelo de transferência de filme duplo	61
Figura 22 - Esquema para o espaço de cor CMC (2:1)	74
Figura 23 - Gerador de Ozônio Ozonebras modelo Z400	77
Figura 24 - Quantidade de ozônio gerado correspondente ao fluxo de alimentação de oxigênio para o equipamento Z400	78
Figura 25 - Vista frontal do Espectrofotômetro HunterLab Ultrascan VIS	78
Figura 26 - Fluxograma para o processo de ozonização	79
Figura 27 - Aparato utilizado para ozonização	79
Figura 28 - Aparato utilizado para determinação do grau de polimerização	79

da celulose	80
Figura 29 - Equipamento Bursting Tester Manual Mesdan	81
Figura 30 - Equipamento para tingir HT Metalworking	81
Figura 31 - Representação gráfica para os parâmetros de tingimento	93
Figura 32 - Barca utilizada para os ensaios iniciais do processo de alveja- mento com Ozônio	96
Figura 33 - Valores previstos x valores observados de grau de alvura para o bloco de ozonização de 5 min	102
Figura 34 - Gráfico normal dos resíduos para o bloco de ozonização de 5 min	102
Figura 35 - Superfície de resposta para o grau de alvura em função da va- zão de oxigênio e do % pick-up para o bloco de 5 min de ozo- nização	103
Figura 36 - Superfície de resposta para o grau de alvura em função do pH e do % pick-up para o bloco de 5 min de ozonização	103
Figura 37 - Superfície de resposta para o grau de alvura em função do pH e da vazão de oxigênio para o bloco de 5 min de ozonização...	105
Figura 38 - Superfície de resposta para o grau de alvura em função da con- centração de umectante e da vazão de oxigênio para o bloco de 5 min de ozonização	106
Figura 39 - Valores previstos x valores observados de grau de alvura para o bloco de ozonização de 25 min	108
Figura 40 - Gráfico normal dos resíduos para o bloco de ozonização de 25 min	108
Figura 41 - Superfície de resposta para o grau de alvura em função do %pick-up e da vazão de oxigênio para o bloco de 25 min de ozonização	109
Figura 42 - Superfície de resposta para o grau de alvura em função do pH e do %pick-up para o bloco de 25 min de ozonização	109
Figura 43 - Superfície de resposta para o grau de alvura em função do pH e da vazão de oxigênio para o bloco de 25 min de ozonização	110
Figura 44 - Superfície de resposta para o grau de alvura em função do pH e da concentração de umectante para o bloco de 25 min de ozonização	111
Figura 45 - Curvas de referência: Grau de alvura x tempo	114
Figura 46 - Grau de polimerização da celulose e fator de dano após trata- mento de alvejamento com ozônio	117
Figura 47 - Correlação entre pressão de resistência ao estouro e grau de po- limerização da celulose para as amostras da curva de referência com vazão de oxigênio 2 L/min	120
Figura 48 - Correlação entre pressão de resistência ao estouro e grau de po- limerização da celulose para as amostras da curva de referência com vazão de oxigênio 6 L/min	120
Figura 49 - Relação entre gramatura e grau de alvura	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da fibra do algodão	33
Tabela 2 - Quantidade de metais típicos presentes no algodão	36
Tabela 3 - Formulação para desengomagem oxidativa de tecido 100% algodão	44
Tabela 4 - Potenciais relativos de oxidação.....	48
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do ozônio.....	49
Tabela 6 - Solubilidade do ozônio em água	50
Tabela 7 - Estudos que utilizaram ozônio no tratamento de efluente têxtil	63
Tabela 8 - Estudos que utilizaram ozônio na limpeza de fibra após o tingimento	65
Tabela 9 - Especificações dos tecidos de malha utilizados nos ensaios desse estudo	76
Tabela 10 - Fatores e níveis utilizados no planejamento experimental fatorial completo com ponto central	82
Tabela 11 - Planejamento fatorial completo 2 ⁴ com ponto central	85
Tabela 12 - Curva Grau de Alvura x Tempo	87
Tabela 13 - Receita de tingimento	92
Tabela 14 - Resultados para os ensaios de alvejamento com tempo de 5 min	99
Tabela 15 - Resultados para os ensaios de alvejamento com tempo de 25 min	100
Tabela 16 - Coeficientes para regressão para a resposta grau de alvura nos ensaios de 5 min de ozonização	100
Tabela 17 - Análise de variância para os resultados de grau de alvura dos ensaios de ozonização com tempo de 5 min	101
Tabela 18 - Coeficientes para regressão para a resposta grau de alvura nos ensaios de 25 min de ozonização	107
Tabela 19 - Análise de variância para os resultados de grau de alvura dos ensaios de ozonização com tempo de 25 min	108
Tabela 20 - Dados para curva de referência: vazão de oxigênio de 2 L/min	114
Tabela 21 - Dados para curva de referência: vazão de oxigênio de 6 L/min	114
Tabela 22 - Resultados para o processo de alvejamento com ozônio proposto em tecido de malha	116
Tabela 23 - Grau de polimerização para amostras da curva de referência de vazão de oxigênio 2 L/min	117
Tabela 24 - Grau de polimerização para amostras da curva de referência de vazão de oxigênio 6 L/min	117
Tabela 25 - Resultados para os ensaios de resistência do tecido de malha ao estouro	118
Tabela 26 - Resultados para a aplicação do processo de alvejamento proposto em tecidos de malha com outras estruturas, gramaturas e títulos de fios	121

Tabela 27 - Resultados para o tingimento de amostras alvejadas com ozônio	123
Tabela 28 - Fibras Têxteis	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AATCC	- American Association of Textile Chemists and Colorists
ABIT	- Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	- Análise de Variância
ASTM	- American Society for Testing and Materials
CIE	- Commission Internationale de L'Eclairage
CUOXAM	- Solução de Sulfato de Cobre Amoniacal
D65/10 ⁰	- Iluminante Luz de dia com observador 10 ⁰
DIN	- Deutsches Institut für Normung
DP	- Grau de Polimerização
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
EQA	- Departamento de Engenharia Química e Alimentos
GL	- Grau de Liberdade
IEMI	- Instituto de Estudos e Marketing Industrial
ISO	- International Organization for Standardization
MQ	- Média Quadrática
NC	- Norma Cubana - Oficina Nacional de Normalización.
Ne	- Número inglês – unidade de medida de título de fio
PLA	- Fibra têxtil de ácido polilático
RB	- Relação de Banho
SEM	- Microscopia de Varredura Eletrônica
SQ	- Soma Quadrática
Tg	- Temperatura vítrea de transição
TEM	- Microscopia de Transmissão Eletrônica
UFSC	- Universidade Federal de Santa Catarina
UV	- Ultravioleta
WI CIE	- Grau de alvura em unidade CIE

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVOS	26
1.1.1	Objetivo Geral.....	26
1.1.2	Objetivos Específicos	26
1.1.3	Contribuições do Trabalho	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	MATÉRIA-PRIMA: ALGODÃO	29
2.1.1	Estrutura	29
2.1.2	Composição química.....	33
2.1.3	Degradação da fibra	36
2.2	FORMAÇÃO DO FIO DE ALGODÃO	36
2.3	SUBSTRATO: TECIDO DE MALHA	37
2.3.1	Estruturas de tecido de malha	40
2.4	PROCESSOS DE PRÉ-TRATAMENTO.....	43
2.4.1	Desengomagem	43
2.4.2	Purga	44
2.4.3	Pré-alveijamento e Alveijamento	45
2.5	OZÔNIO	47
2.5.1	Química do ozônio	50
2.5.1.1	Ozônio molecular	50
2.5.1.2	Ozônio decomposto	54
2.5.1.3	Ozônio em celulose.....	57
2.5.2	Transferência de massa do ozônio.....	59
2.6	APLICAÇÃO DO OZÔNIO RELACIONADA À INDÚSTRIA TÊXTIL	62
2.7	COLORIMETRIA	69
2.7.1	Grau de Alvura	72
2.7.2	Diferença de cor	72
3	MATERIAIS E MÉTODOS	75
3.1	MATERIAIS	75
3.1.1	Reagentes e produtos químicos auxiliares	75
3.1.2	Tecidos de malha	76
3.1.3	Equipamentos e acessórios.....	77
3.2	MÉTODOS	82
3.2.1	Plano de ensaios para os parâmetros de processo e seleção de variáveis	82
3.2.2	Procedimento para o alveijamento	84
3.2.3	Obtenção das curvas de referência para ajuste de grau de al- vura	87
3.2.4	Aplicação do processo de alveijamento com ozônio em diferen- tes estruturas de malha	88
3.2.5	Determinação do grau de alvura e da diferença de cor	88
3.2.6	Determinação do grau de polimerização da celulose	88

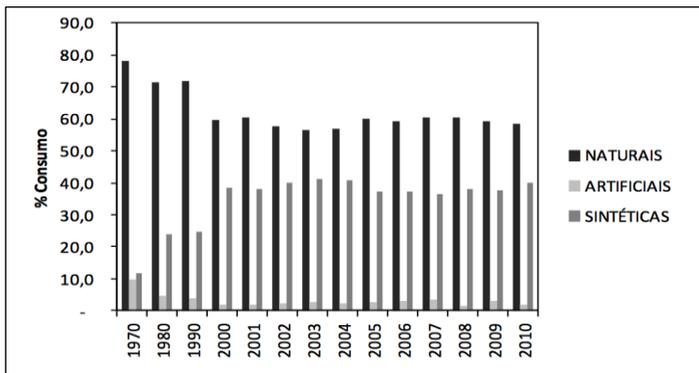
3.2.7	Determinação da resistência ao estouro em tecido de malha pelo método do diafragma.....	90
3.2.8	Procedimento para tingimento	91
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	95
4.1	ALVEJAMENTO	98
4.1.1	Parâmetros de processo	98
4.1.2	Qualidade do alvejamento	112
4.1.3	Consumo de água e geração de efluente	113
4.1.4	Curvas de referência Grau de alvura x tempo	113
4.1.5	Validação das condições de processo	116
4.2	DEGRADAÇÃO DA CELULOSE	116
4.3	APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ALVEJAMENTO COM OZÔNIO PROPOSTO EM TECIDOS DE MALHA COM OUTRAS ESTRUTURAS	121
4.4	TINGIMENTO	123
5	CONCLUSÕES.....	125
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
	REFERÊNCIAS	131
	ANEXO A - Fibras Têxteis	139

1 INTRODUÇÃO

Segundo Viveiros (2010), a participação da cadeia têxtil na indústria de transformação no Brasil responde por 5,7% do faturamento e 17,1% do emprego total da indústria de transformação nacional. Dessa forma, do ponto de vista econômico, trabalhos que tragam desenvolvimento relacionado a esse setor, são relevantes para o país.

Em termos de matéria-prima, as fibras naturais - classificação que inclui o algodão - representam mais de 50% do consumo no mercado brasileiro; e tem mantido essa tendência, conforme demonstrado na Figura 1.

Figura 1. Consumo industrial de fibras e filamentos no Brasil no período de 1970 a 2010.



Fonte: ABIT (2010).

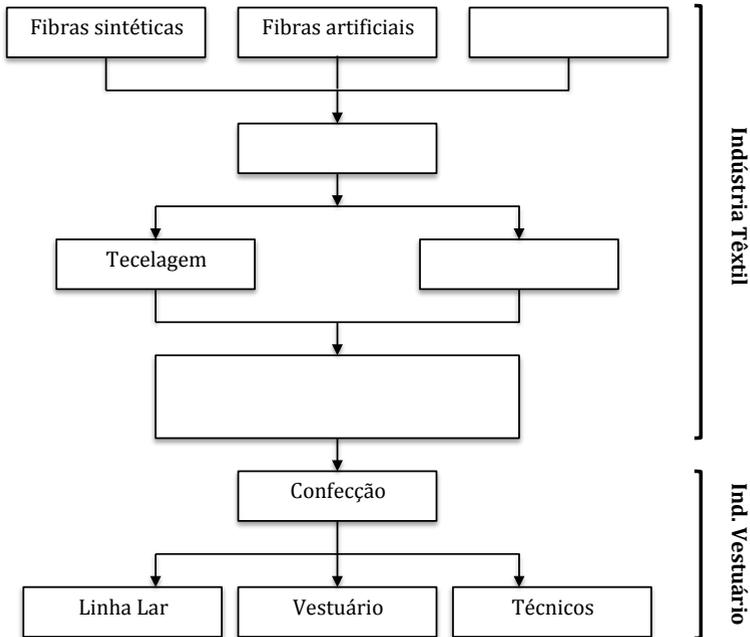
Tendo em vista o processamento têxtil, o consumo intensivo de água, em torno de 200 m³/h para uma grande empresa do setor, aliado ao maior rigor da legislação ambiental atual, juntamente com o aumento dos custos dos recursos hídricos e energéticos, têm sido fortes fatores motivadores para que as indústrias de transformação têxtil encontrem alternativas para processos mais competitivos e menos poluentes.

Assim, várias são as razões que justificam as pesquisas de um novo processo de alveijamento em tecido de malha 100% algodão.

Para elucidar o contexto do tecido de malha de algodão (substrato) e do alveijamento (processo em estudo) dentro do fluxo de produção têxtil, foi apresentada a Figura 2. Nela, a cadeia têxtil foi segmentada em:

- indústria têxtil - processamento da fibra ao tecido;
- indústria do vestuário - responsável pela manufatura, partindo do tecido até as peças confeccionadas.

Figura 2. Macrofluxograma da Cadeia de Produção Têxtil.



Fonte: Adaptado de Rodrigues da Costa e Pinto da Rocha (2009).

Além da divisão da cadeia têxtil em dois tipos de indústrias, tem-se ainda uma vasta gama de fluxos diferenciados dentro dessas, que resultarão em produtos com características próprias.

Em particular, para facilitar a compreensão dos processos da indústria têxtil, pode-se separar esses em dois grandes blocos, diferenciando-os pelas duas principais tecnologias de produção de tecido: tecelagem de malhas, também denominada malharia e tecelagem de tecidos planos/felpudos, comumente chamada somente de tecelagem.

Cada bloco em questão possui equipamentos e processos específicos que englobam as fases de construção e beneficiamento dos tecidos.

Os fios utilizados na tecelagem sofrem um esforço (fricção) maior que os fios utilizados na malharia. Assim, para evitar rompimentos, em fios de algodão, antes de chegar à tecelagem, esses passam pela aplicação de uma goma¹, enquanto os fios para malharia vão direto da fiação para o tear. Essa informação é relevante para se reconhecer as substâncias que deverão ser removidas na primeira etapa do beneficiamento, a saber, processo de alveijamento², tema desse trabalho.

Em síntese, nesse estudo, será investigada uma alternativa de processo de alveijamento utilizando ozônio com baixo consumo de água, em um tecido de malha construído com fios de composição 100% algodão. Esse tecido, após sair da malharia, é denominado tecido ‘*cru*’, e possui entre 4% e 12% de impurezas naturalmente provenientes da fibra (LEWIN, 2007), ‘*pioelhos*’³, além de alguma contaminação de óleo e metais provenientes da operação de tecimento da malha (KARMAKAR, 1999).

No cenário atual, para esse substrato, o alveijamento consome entre 12 a 16 L de água para cada 1 kg de tecido de malha preparado para tingir⁴, sendo esse aproximadamente, o volume de efluente líquido descartado após o processo. Além disso, necessita de temperaturas de processamento em torno de 95 °C e aditivos químicos para remoção das impurezas presentes nas fibras em um processo que dura entre 30 min e 60 min.

Diante disso, foi posto o desafio de obter um processo de alveijamento que utilizasse menos água, produtos químicos e gerasse consequentemente menos efluente a ser tratado. A solução hipotética utilizando ozônio em tecido de malha apenas impregnado com solução de umectante, representa uma evolução dentro dos processos de

¹ Substância que forma um filme forte e elástico em torno do fio aumentando a resistência desse à tensão durante o tecimento. A goma pode ser de amido, PVC, entre outras.

² Processo de branqueamento de tecidos efetuado antes da etapa de tingimento. É realizado pela indústria têxtil na fase de beneficiamento.

³ Pequenos pedaços de cascas e folhas de algodão que ficaram retidos na fibra e permaneceram nos processos de fiação e tecimento.

⁴ Podemos considerar duas etapas no alveijamento: oxidação e lavagem. No processo convencional, o alveijamento envolve dois banhos, ou seja, um volume de água na etapa de oxidação e outro volume de água na etapa de lavagem. Os valores citados de 12L a 16L para 1kg de tecido de malha englobam as duas etapas.

beneficiamento de tecidos de malha, atualmente com alto consumo de água e bastante poluentes.

O presente trabalho apresenta um aspecto inovador na abordagem da aplicação de ozônio como elemento oxidante, em tecidos de malha, para remoção das impurezas na etapa de alvejamento. Com a proposta desses novo processo, sem geração de efluente na etapa de oxidação⁵ e com redução significativa de tempo de processamento, foram então avaliados os principais parâmetros de operação.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é estudar a viabilidade técnica do processo de alvejamento em tecido de malha de algodão, utilizando ozônio como agente oxidante com baixo consumo de água. Essa alternativa de processo propõe obter um tecido com propriedades e características adequadas aos processos posteriores na cadeia têxtil.

1.1.2 Objetivos Específicos

A fim de alcançar o objetivo geral, foram traçados os objetivos específicos descritos a seguir:

- Determinar os parâmetros relevantes ao processo de ozonização considerando o grau de alvura de tecidos de malha de algodão após aplicação do tratamento;
- Avaliar a degradação da celulose pela variação do grau de polimerização, e da influência desse efeito na propriedade de resistência do tecido de malha de algodão;
- Estudar o resultado de grau de alvura alcançado em diferentes estruturas de tecimento de malha, título de fio e gramaturas utilizando o processo proposto;
- Identificar possíveis interferências no processo de tingimento, quando utilizado o processo de alvejamento com ozônio.

⁵ Efluente gerado somente na lavagem posterior à oxidação, o que corresponde a 50% do volume gerado no processo com peróxido de hidrogênio.

1.1.3 Contribuições do Trabalho

As contribuições mais relevantes desse estudo são:

- Branqueamento em tecido de malha 100% algodão partindo do tecido em estado “cru” utilizando ozônio como agente oxidante. Na literatura, todos os trabalhos encontrados para composição de algodão foram realizados com tecidos planos, os quais possuem goma a ser retirada, além das impurezas da fibra e do processo de tecimento;
- Proposição de um processo de alveamento, onde isolando a etapa de oxidação, não há geração de efluente. Isso ocorreu devido à aplicação do ozônio em atmosfera gasosa, em câmara fechada, no tecido apenas impregnado com solução de umectante. Após a oxidação, houve uma etapa de lavagem, a qual também está presente no processo convencional;
- Redução significativa no tempo de processo, especificamente na fase de oxidação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura trazendo informações sobre: o algodão, matéria-prima selecionada para o estudo, a formação do fio e do tecido, os tipos de tecido, os tipos de pré-tratamentos que preparam o tecido para o tingimento, o ozônio e suas aplicações no segmento têxtil. Também será apresentada uma descrição do grau de alvura e suas unidades de medidas, bem como informações técnicas referentes ao espectrofotômetro.

2.1 MATÉRIA-PRIMA: ALGODÃO

Dentre as fibras celulósicas naturais o algodão é a fibra de maior destaque e volume na indústria têxtil. Comparativamente às fibras artificiais e sintéticas, sua principal vantagem é o conforto obtido nos itens confeccionados. Além da aplicação na linha completa de vestuário, o algodão é utilizado em produtos de cama, mesa, banho, revestimentos e isolamentos acústicos, entre outros.

O algodão é uma fibra natural de origem vegetal e apresenta um comprimento variando entre 24 e 38 mm. Esta fibra existe na natureza envolvendo sementes do fruto do algodoeiro, planta do gênero *Gossypium*. Esta planta de pequeno porte é um arbusto com cerca de 1,20m de altura. Após a floração, o ovário transforma-se numa cápsula que com a maturação estala, libertando um tufo de fibras geralmente brancas que são então colhidas (ALFIERI, 1991).

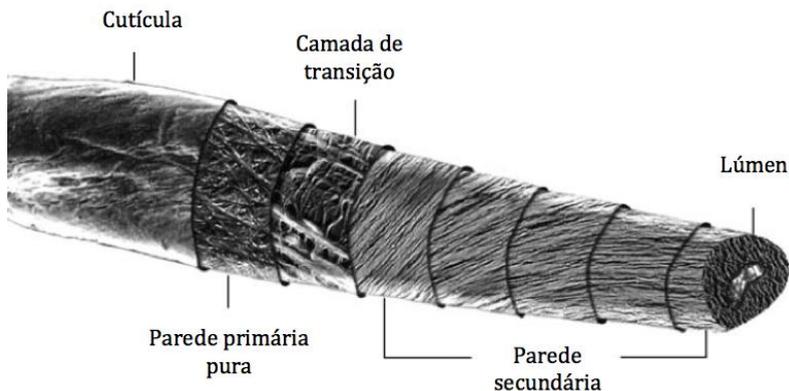
2.1.1 Estrutura

O algodão é uma fibra têxtil única devido às inter-relações de suas subunidades. Desde a parede primária multicomponente, através da parede celulósica secundária até o lúmen, a organização das unidades de fibrilas provê à fibra propriedades características para que ela seja processável, resistente e confortável. A camada externa da fibra (cutícula-parede primária) é composta internamente por uma rede de micro fibrilas organizadas aleatoriamente dentro de uma misturas de ceras, pectinas, proteínas e outros materiais não celulósicos.

A biossíntese, uma série de processos que ocorrem durante o crescimento da fibra, determina a estrutura inicial da fibra do algodão. Depois da abertura do capulho, muitos fatores terão interferência: desde o clima até a colheita e o processamento industrial. Cada fibra vem de uma única célula que se desenvolve em camadas (LEWIN, 2007).

A estrutura da fibra do algodão pode ser observada na Figura 3, na qual é demonstrada uma visão geral em camadas da fibra.

Figura 3 – Montagem de um segmento de fibra gerada por computador através das técnicas de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e microscopia de varredura eletrônica (SEM).



Fonte: Lewin (2007).

A fibra de algodão madura possui uma camada não celulósica chamada de cutícula onde estão presentes ceras, pectinas e proteínas formadas na biossíntese. A cutícula é entremeada com a parede primária. A estrutura dessa parede primária muda substancialmente durante o desenvolvimento da fibra e ainda não foi totalmente compreendida. Ela é responsável por manter a integridade da fibra e por boa parte da propriedade de resistência mecânica. A maior parte da cutícula é dissolvida e removida nos processos de purga e alveijamento do tecido.

A descrição completa da estrutura da fibra requer conhecimento da estrutura da molécula de celulose, da estrutura e perfeição das matrizes cristalinas, do empacotamento dessas matrizes em micro fibrilas e do arranjo dessas micro fibrilas nas paredes celulares primárias e secundárias. O material não-cristalino também é importante.

Fibras de algodão possuem poros e vazios que são importantes nas reações de beneficiamento têxtil. Depois da abertura do capulho, o fluido celular seca deixando uma cavidade, o lúmen, o qual contém o material biológico, detalhado adiante quando se tratar da composição

química da fibra. Com a secagem da fibra, o lúmen colapsa e a seção transversal da fibra adquire o formato de feijões. Tratamentos em fibra de algodão sempre afetam sua estrutura.

A menor unidade das fibrilas é a fibrila elementar, que consiste em um feixe denso de cadeias celulósicas, onde se alternam regiões altamente ordenadas ou cristalinas e regiões amorfas na direção longitudinal. Dentro das microfibrilas, há um sistema de microcapilaridade responsável pela absorção de líquidos, o que é importante para os processos de beneficiamento. (KARMAKAR, 1999).

Segundo Collier e Tortora (2001), o algodão possui em torno de 70% de cadeias cristalinas e 30% de regiões amorfas. Apesar do seu alto grau de cristalinidade, a orientação dos domínios cristalinos é baixa e forma ângulo com a fibra.

A celulose é um polímero linear 1-4 de β -D-glicopiranosose, conforme Figura 4. Esses monômeros são ligados entre si pela eliminação de uma molécula de água entre os grupos hidroxila ligados ao átomo de carbono número 1 de uma molécula de glicose e ao átomo de carbono número 4 de outra molécula. Repetições dessas condensações durante a biossíntese levam à formação do polímero de cadeia longa não-ramificado. Cada cadeia celulósica tem uma extremidade redutora ($C_1 - OH$) e uma extremidade não-redutora ($C_4 - OH$). Extremidades redutoras estão presentes em quantidade desprezível.

Os grupos hidroxilas da cadeia são responsáveis por muitas das propriedades químicas associadas ao algodão. Eles atraem água e corantes, fazendo com que o algodão seja facilmente tinto e de elevada hidrofiliabilidade.

Figura 4 – Estrutura molecular e configuração da celulose.

re 1-2. MOLECULAR STRUCTURE AND CONFIGURATION OF CELLULOSE
 al cellulose shows the constantly recurring cellobiose units each with six carbon atoms. The length of unit c
 10.4Å calculated for the cellobiose unit. In natural cell

Fonte: Karmakar (1999).

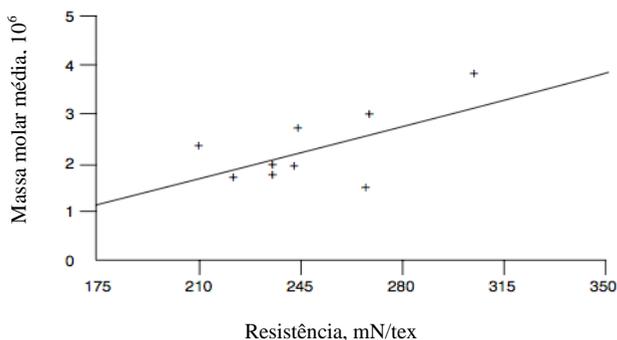
Lewin (2007) traz dados interessantes a respeito do grau de polimerização da celulose e sua relação com a resistência da fibra. As informações a seguir foram referenciadas nesse *Handbook*.

Em uma fibra de algodão não degradada, o comprimento da cadeia molecular (grau de polimerização, GP) pode ser maior que 20.000 unidades monoméricas de D-glicopiranosil. Isso corresponde à massa molecular de 3.240.000 g/mol.

A resistência da fibra está relacionada à organização estrutural da cadeia celulósica. A massa molar e a distribuição da massa molar de um polímero influenciam marcadamente nas propriedades físicas deste. Um grande número de arranjos de distribuição podem produzir as mesmas massas moleculares médias, mas as propriedades físicas refletirão as disparidades. Em geral, altos valores de massa molecular e faixa estreita de distribuição são correlacionadas com aumento da resistência do polímero, conforme mostrado na Figura 5.

O grau de polimerização depende do tamanho das fibras de algodão. Um experimento mostrou que para a fibras mais curtas, 22,94 mm, a resistência foi menor, 21,4 g/tex⁶, e o GP = 15.000. Para fibras mais longas, 31,39 mm, com resistência 40 % maior, 31 g/tex, foi obtido um GP = 23.700. Esses dados demonstram que há uma relação entre a resistência e GP.

Figura 5 – Relação entre massa molecular média e resistência para fibras de algodão.



Fonte: Lewin (2007).

⁶ Unidade de medida de título de fio: massa de fibra em gramas por 1000 m de fio.

A identificação da massa molar de celuloses naturais requer técnicas de caracterização que geralmente envolvem a dissolução do polímero. A celulose é um polímero difícil de dissolver e soluções de celulose são relativamente instáveis e sofrem rapidamente uma degradação por oxidação. Alguns métodos foram desenvolvidos para a obtenção de um valor estimado.

2.1.2 Composição química

A composição aproximada da fibra de algodão é dada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição da fibra do algodão.

Constituinte	Composição (% massa seca)	
	Quantidade típica (%)	Faixa (%)
Celulose	95,0	88,0 – 96,0
Proteína (% N. 6,25)*	1,3	1,1 – 1,9
Substâncias Pécicas	0,9	0,7 – 1,2
Cinzas	1,2	0,7 – 1,6
Cera	0,6	0,4 – 1,0
Açúcares Totais	0,3	0,1 – 1,0
Ácidos Orgânicos	0,8	0,5 – 1,0
Pigmentos	Traços	-
Outros	1,4	-

* Método Padrão de estimativa da porcentagem de proteína pelo teor de nitrogênio (%N)

FONTE: Lewin (2007)

O conhecimento da composição química da fibra é de fundamental importância, pois influencia nos processos de beneficiamento têxtil, nesse caso em particular, no pré-tratamento do tecido de algodão. Pela Tabela 1 observa-se que a celulose é o elemento principal e que define as principais propriedades físicas e químicas da fibra do algodão.

Conforme Lewin (2007), os constituintes não-celulósicos estão localizados principalmente na cutícula, na parede celular primária e no lúmen. Eles são proteínas, aminoácidos, outros compostos contendo nitrogênio, ceras, substâncias pécicas, ácidos orgânicos, açúcares, sais inorgânicos e uma pequena quantidade de pigmentos. A composição química da fibra de algodão depende de sua maturidade, variedade da

planta condições ambientais, tais como solo, quantidade de chuva, etc. O processo de pré-tratamento do substrato, atualmente, remove o conteúdo não-celulósico deixando a fibra com cerca de 99% de material celulósico.

Os compostos contendo nitrogênio participam com o maior percentual de conteúdo não-celulósico expresso como % de proteína. A maior parte desses compostos estão no lúmen como resíduos protoplasmáticos e uma pequena porção situa-se na parede primária. Eles podem ser proteínas e peptídeos, aminoácidos livres e compostos de nitrogênio não proteico. Os aminoácidos detectados são ácido glutâmico, ácido aspártico, valina, serina e treonina.

As ceras estão localizadas na superfície da fibra e agem como lubrificantes naturais. O coeficiente de atrito triplica quando as ceras são removidas. Sem elas não se consegue fiar adequadamente o algodão. Por outro lado, as ceras conferem hidrofobicidade às fibras, o que é indesejável para o bom aproveitamento dos processos de tingimento, estampagem e amaciamento. Todos estes processos de beneficiamento utilizam a água como veículo, sendo as ceras um empecilho que necessariamente deve ser eliminado.

A quantidade de cera aumenta com a área superficial da fibra. Algodões mais finos tendem a ter um percentual maior de cera. Esse conteúdo não-celulósico é uma mistura de ácidos graxos e álcoois de alta massa molecular e cadeia primária longa saturada, resinas, hidrocarbonetos saturados e insaturados, esteróis, glucósidos de esteróis incluindo montanil tricontanoato, montanol, 1-triacontanol e β -sistoteroil (LEWIN, 2007).

Abaixo da cutícula está a parede de células primárias, a qual é composta de duas camadas distintas. A camada mais externa é composta de substâncias pécticas (heteropolissacarídeos) na forma de ácido péctico livre como o polímero linear de ácido (1-4) D-galacturônico; e de seus sais insolúveis de cálcio, magnésio e ferro. A camada mais interna da parede celular primária é composta de hemicelulose (xiloglucano) e celulose.

Os açúcares solúveis vem de duas fontes: resíduos metabólicos da planta localizados no lúmen e na camada externa da fibra; e açúcares de excreção de insetos encontrados na camada superficial da fibra. Os açúcares de resíduo metabólico resultam do crescimento normal da planta e são compostos dos monossacarídeos, glicose e frutose e em menor quantidade de dissacarídeo, sucrose. A quantidade desses componentes dependem fortemente da maturidade da fibra e das condições ambientais.

Açúcares de insetos vem de pulgões ou moscas brancas. Ocorrem com maior frequência em regiões áridas pois a chuva ajuda a retirar parte das impurezas do algodão. Açúcares de pulgão são constituídos de glicose, frutose, melezitose, maltose e outros oligossacarídeos de cadeia longa. Açúcares de moscas brancas são glicose, frutose e trealulose, um dissacarídeo de alta higroscopicidade. A identificação de qual inseto depositou o açúcar é feita pela da presença ou ausência de trealulose.

Os ácidos orgânicos presentes na fibra *in-natura*, excluindo o ácido pécico, são: ácido málico e ácido cítrico; e estão localizados no lúmen como resíduos metabólicos. Análises apontam ainda a presença de mais ácidos em pequenas quantidades, os quais não foram identificados.

Cátions inorgânicos também vêm de resíduos metabólicos e estão no lúmen, na forma de sais de ácidos orgânicos ou sais de ânions inorgânicos. Os fosfatos, carbonatos, óxidos e sais de ácidos orgânicos presentes na fibra são denominados de cinzas e expressos como óxidos dos elementos presentes. A quantidade dessas impurezas varia consideravelmente dependendo da maturidade da fibra, das condições ambientais e das práticas agrícolas.

Durante o crescimento a planta absorve potássio e outros metais como nutrientes. Os metais ficam incorporados na fibra. Além disso, partes do solo e da planta podem ficar retidos na fibra, especialmente durante a colheita. Cálcio, fósforo, enxofre, potássio e ferro são elementos que fazem parte da planta e magnésio, alumínio, silício, ferro, cromo, selênio, mercúrio, níquel, cobre, potássio e cálcio são elementos provenientes do solo (LEWIN, 2007).

A preocupação com as cinzas está nos metais alcalinos, como o cálcio e magnésio que estão em quantidades apreciáveis no algodão e são igualmente indesejáveis. Outro elemento que deve ser eliminado é o ferro. Estes metais influenciam na qualidade do tingimento, sendo o efeito de complexação dos corantes um efeito indesejável, pelas consequências negativas na igualização, nuance de cor e às vezes na solidez à fricção. O ferro em particular, também leva à corrosão dos equipamentos e a degradação da fibra do algodão, nos processos de alveamento químico. Sais de magnésio também afetam o alveamento com peróxido de hidrogênio. Na Tabela 2 estão relatadas as quantidades de metais no algodão.

2.1.3 Degradação da fibra

Os principais agentes de degradação são ácidos, álcalis, substâncias oxidantes, calor, radiação e enzimas. O processo de degradação da celulose inclui a cisão na cadeia celulósica pela hidrólise das ligações glicosídicas e oxidação parcial de unidades de glicose anidra sem quebra de cadeia.

Tabela 2 - Quantidade de metais típicos presentes no algodão.

<i>Metal</i>	<i>ppm</i>
Potássio	2000 – 6500
Magnésio	400 – 1200
Cálcio	400 – 1200
Sódio	100 – 300
Ferro	30 – 90
Manganês	1 – 10
Cobre	1 – 10
Zinco	1 – 10
Chumbo	Não detectado
Cádmio	Não detectado
Arsênio	Traços

FONTE: Lewin (2007)

O comportamento químico da fibra de algodão é praticamente o da celulose, já que os componentes não-celulósicos são quase totalmente removidos em processos de beneficiamento primário. Contudo, os efeitos causados pelos danos químicos nas propriedades do algodão dependem da estrutura supramolecular tanto quanto da natureza das modificações.

A degradação da fibra é percebida pela perda de resistência suficiente para tornar a fibra ou tecido impróprios para uso. Usualmente a cisão na cadeia acompanha oxidação, mas a perda de resistência pode ser atribuída a outras causas, tais como, ligações cruzadas ou alterações na estrutura supramolecular⁷ (LEWIN, 2007).

2.2 FORMAÇÃO DO FIO DE ALGODÃO

A obtenção de um fio de algodão acontece pelo processo de fiação, partindo da fibra disposta em fardos. De forma simples, fiar

⁷ Interações aditivas e cooperativas, geralmente fracas, entre moléculas.

consiste em paralelizar essas fibras e torcê-las de forma tensionada proporcionando coesão e obtendo um material contínuo de título⁸ conhecido. Para fios de algodão existem três possibilidades de construção, as quais resultam em produtos com características e usos diferentes: fio cardado, fio penteado e fio open-end (ARAÚJO E CASTRO, 1987).

Os fios cardado e penteado são construídos em filatório anel⁹. A diferença operacional entre eles está na passagem em um equipamento chamado penteadeira, que irá retirar as fibras mais curtas e ciscos, formando o fio penteado. Esse é mais limpo e uniforme, portanto utilizado para artigos mais nobres que o fio cardado. Fios muito finos necessitam dessa passagem e são encontrados somente na forma de fio penteado.

Os fios open-end são mais rústicos devido à sua forma de construção. O filatórios que produzem esse tipo de fio recebem o mesmo nome: filatório por rotor ou open-end¹⁰. Nesse filatório são construídos fios mais “grossos” e/ou com maior número de imperfeições.

A partir de qualquer um desses tipos de fio podem ser construídos tecidos de malha ou tecidos planos.

2.3 SUBSTRATO: TECIDO DE MALHA

A indústria têxtil possui duas principais tecnologias de tecimento: tecelagem e malharia.

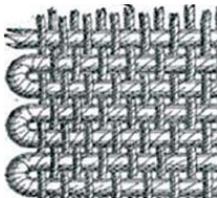
A tecelagem produzirá os tecidos: plano, felpudos ou jaquard. A característica principal do tecido plano é o entrelaçamento formado por dois conjuntos de fios com ângulo de 90^0 entre si. O tecido felpudo possui a base formada como num tecido plano em conjunto com fios de urdume que formarão a felpa. E, o tecido jaquard, é aquele que possui desenhos formados pelo entrelaçamento livre entre fios de trama e fios de urdume (PEZZOLO, 2009). A Figura 6 demonstra esquema para a construção do tecido plano.

⁸ Relação entre massa de fibra e comprimento do fio.

⁹ Forma o fio torcendo e estirando simultaneamente as fibras com cilindros e enrolando-o com o auxílio de um anel viajante.

¹⁰ Forma o fio utilizando um rotor para torcer e alinhar as fibras na formação do fio.

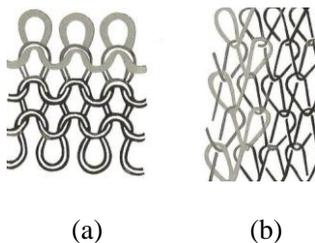
Figura 6. Representação para o entrelaçamento de tecido plano.



Fonte: Adaptado de Araújo e Castro (1987).

Conforme Pezzolo (2009), a malharia produzirá tecidos de malha por trama¹¹ ou tecidos de malha por urdume¹². O tecido de malha utilizado nesse estudo é o de malha por trama, aplicado principalmente em peças de vestuário, como por exemplo: camisetas, blusões, agasalhos, etc. Esse, é trabalhado na direção horizontal, em teares retilíneos ou circulares, onde ocorre o entrelaçamento do fio consigo mesmo. O tecido de malha por urdume é utilizado em peças de linha praia, linha íntima e outros; e, é formado através do entrelaçamento de vários fios no sentido vertical. Um esquema da formação dos tecidos de malha está representado na Figura 7.

Figura 7. Representação para o entrelaçamento de tecido de malha. (a) malha por trama e (b) malha por urdume.



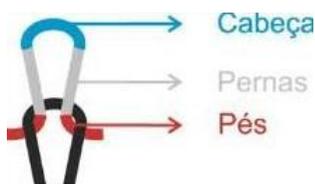
Fonte: Adaptado de Araújo e Castro (1987).

Nesses tecidos, o elemento fundamental - a laçada - é formada por: uma cabeça, duas pernas e dois pés, conforme Figura 8.

¹¹ Fio do tecido trabalhado no sentido horizontal.

¹² Fio do tecido trabalhado no sentido vertical.

Figura 8 - Esquema para a laçada de tecido de malha.



Fonte: Macedo (2013).

O mecanismo de tecimento de malha, também conhecido como tricotagem, consiste na formação de laçadas de fios, com a ajuda de agulhas finas e pontiagudas. Quando as laçadas são formadas, elas são puxadas através de outras formadas anteriormente. O entrelaçamento e a formação contínua de novas laçadas produzem o tecido de malhas.

Nesse processo, há um atrito entre os fios no momento do tecimento. Porém, diferente dos tecidos planos, apenas o lubrificante aplicado na fiação durante a construção do fio é suficiente para permitir o trabalho no tear. Desse modo, os fios para tecidos de malha não são engomados e, conseqüentemente, gerarão tecidos que não necessitarão da etapa de desengomagem, descrita posteriormente nesse capítulo.

Cada laçada passa por dentro da laçada anterior, sem que haja um ponto fixo de ligação entre elas. Dessa forma, são livres para mover-se quando submetidas a alguma tensão, o que caracteriza a flexibilidade dos tecidos de malha.

Chama-se de carreira de malha a sucessão de laçadas consecutivas no sentido da largura do tecido. E, de coluna de malha a sucessão de laçadas consecutivas no sentido do comprimento do tecido (MACEDO,2013).

Existem três tipos de laçadas, as quais são chamadas de: laçada regular (malha); laçada de retenção (fang) e laçada flutuante (não-trabalha). Esses tipos de laçadas estão ilustradas na Figura 9. A laçada normal ocorre quando o fio é entrelaçado dentro de uma laçada da carreira anterior. No fang, ocorre apenas o “carregamento” do fio, e esse será entrelaçado somente na próxima volta em conjunto com a laçada da carreira de cima. Já no tipo não-trabalha, o fio simplesmente é deixado sem ser entrelaçado nessa carreira (ARAÚJO e CASTRO, 1987).

Figura 9 - Tipos de laçadas para tecido de malha.



Fonte: Macedo (2013).

As combinações entre essas laçadas geram as estruturas de tecimento, que conseqüentemente, afetam algumas das propriedades do tecido, tais como: resistência, aspecto visual, flexibilidade, elasticidade, alongamento, conforto térmico, entre outras. Alterando o empacotamento dos fios, modifica-se as relações físicas e químicas do tecido de algodão. Devido a isso pode-se considerar que alterando a estrutura de tecimento o resultado final no tecido de malha será diferente em termos de gerenciamento de umidade, maleabilidade, toque, resistência do tecido, entre outros aspectos.

2.3.1 Estruturas de tecimento de malha

As estruturas de tecimento de malha mais comuns nas indústrias de malharia são: meia-malha¹³, piquet, rib ou ribana e moletom. Existem ainda uma infinidade de outras estruturas menos representativas, obtidas das mais diversas combinações de laçadas.

O tecido em meia malha tem todas as laçadas desenhadas apenas de um lado do tecido (todos os pontos são simples). Esse tecido tem, assim, uma face direita e um avesso bem definido. Pode ser visualizado na Figura 10. Sua principal aplicação na indústria do vestuário é para roupas da parte superior do corpo, como por exemplo: camisetas, blusas, etc. (MACEDO, 2013).

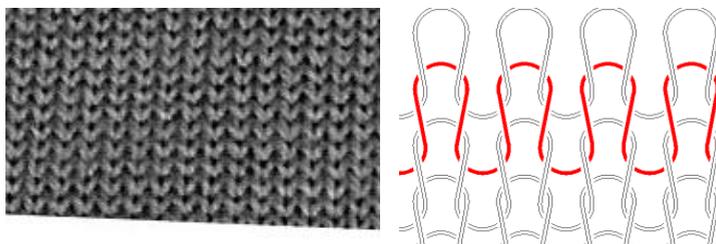
A estrutura de tecimento de malha em piquet proporciona a aparência visual de favos. Seu nome foi originado na França. É utilizado

¹³ Também conhecida com Single Jersey. O nome Jersey deriva do lugar onde foi inicialmente fabricado: a Ilha de Jersey, Inglaterra.

na indústria do vestuário principalmente para a fabricação de camisas de gola pólo.

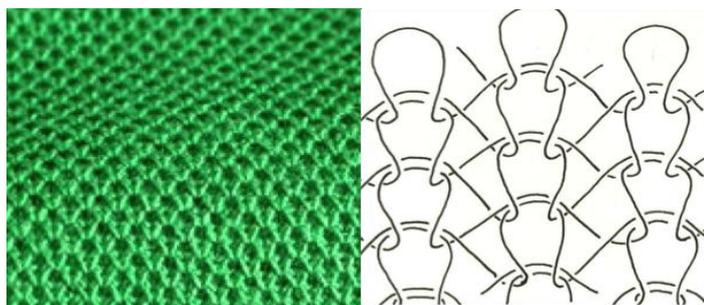
O piquet é obtido com a combinação de laçada de malha com fang, conforme Figura 11. No lado direito do tecido vê-se as pernas da malha com deslocamento de carreira. E no lado avesso do tecido tem-se o aspecto de losangos em relevo ou colmeias e que é muito utilizado como direito comercial (MACEDO, 2013).

Figura 10 - Tecido de malha em estrutura de tecimento de meia-malha e sua representação gráfica.



Fonte: Neves (2000).

Figura 11 - Tecido de malha em estrutura de tecimento piquet e sua representação gráfica.



Fonte: Vasconcelos (2009).

O tecido de malha moletom é baseado no princípio de existir um fio grosso flutuando (não-trabalha) no lado avesso, e um fio mais fino, tecendo a meia malha. Esse fio grosso no lado avesso proporciona toque mais agradável aos artigos e melhor isolamento térmico. Os tecidos de

malha moletom podem passar por um tratamento chamado peluciagem¹⁴ antes de serem confeccionados (MACEDO, 2013). A Figura 12 mostra essa estrutura de tecimento. Esse tipo de tecido de malha é muito aplicado para artigos de inverno.

Figura 12 – Tecido de malha em estrutura de tecimento moletom (direito e avesso peluciado) e sua representação gráfica.



Fonte: Vasconcelos (2009).

O Rib e seus derivados são tecidos de malha utilizados principalmente para a confecção de blusas ou acabamentos de blusas, tais como: punhos e golas. A nomenclatura consiste na palavra rib seguida de dois números separados pelo sinal de (X). O primeiro número indica a quantidade de colunas consecutivas na parte da frente e o segundo número, a quantidade de colunas consecutivas no avesso do tecido de malha (NEVES, 2000).

Quando são utilizadas duas ou mais colunas consecutivas, com por exemplo, rib 2x1 ou rib 2x2, o tecido de malha rib fica com aspecto sanfonado, conforme ilustrado na Figura 13.

Os tecidos de malha podem variar em sua forma de tecimento, no título e composição dos fios utilizados, bem como no tamanho em que cada laçada é realizada. Todos esses componentes combinados formam um tecido de malha único. No dia a dia das malharias, muitas dessas combinações geram os itens fabricados, que terão suas especificações particulares, tais como: largura, gramatura e estrutura de tecimento.

¹⁴ Esse processo “puxa” as fibras para fora do fio, produzindo um emaranhado e fibras que ainda ficam presas ao tecido, formando uma camada com aparência de pelúcia. Essa camada oferece maior aquecimento devido à formação de um colchão de ar que atua como isolante, não deixando que o calor se transporte para fora do corpo.

Figura 13 – Tecido de malha em estrutura de tecimento rib 2x2 (direito e avesso) e sua representação gráfica.



Fonte: Vasconcelos (2009).

2.4 PROCESSOS DE PRÉ-TRATAMENTO

Para dar sequência ao processo, na indústria do tecido de malha deve-se beneficiar o tecido cru, e obter um tecido pronto para ser tinto ou estampado, e após, acabar com amaciantes ou resinas deixando-o adequado para uso na indústria do vestuário, lar e outros fins (ALCANTARA e DALTIM, 1996).

No beneficiamento do tecido de malha tem-se etapas de beneficiamento primário, secundário e terciário, sendo o beneficiamento primário a etapa de interesse nesse trabalho.

O beneficiamento primário, também chamado preparação ou tratamento prévio, é a etapa de limpeza do tecido de malha, onde podem ser realizados procedimentos mais brandos ou mais severos, conforme o beneficiamento secundário a ser aplicado. São eles, em ordem crescente de limpeza: purga, pré-alvejamento e alvejamento. No caso de tecidos planos, tem-se inicialmente a etapa de desengomagem.

Para a fibra do algodão existe uma série de procedimentos que podem ser realizados a fim de extrair o conteúdo não celulósico e preparar o fio ou tecido para receber corantes. A seguir serão apresentadas algumas alternativas dos processos mais utilizados dentro das indústrias.

2.4.1 Desengomagem

É um processo de eliminação das gomas, aplicadas antes do tecimento, nos fios do tecido plano. Essas devem ser removidas para permitir a umectação do tecido e conseqüentemente um tingimento

uniforme. Além disso, a goma pode favorecer problemas em processos posteriores tais como: redução de corantes, perda de rendimento devido à reação corante/goma, redução no índice de solidez e toque rígido.

A escolha das condições do processo de engomagem determina o processo de desengomagem. Conforme Beltrame (2000), quando são utilizadas gomas solúveis em água tais como carboximetilcelulose, carboximetilamido, poliacrilatos ou álcool polivinílico; a desengomagem é feita somente através de lavagens do tecido com tensoativos, o que eliminará também algumas ceras e gorduras do algodão.

Se a goma utilizada tem base de amido, ela pode ser retirada através de: processos enzimáticos utilizando alfa amilases ou processos oxidativos com a utilização de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio combinado com o processo de purga oxidativa.

Conforme Araújo e Castro (1987), o processo enzimático é o mais eficiente, pois o amido possui uma estrutura química muito semelhante à da celulose. Assim, apenas a seletividade do processo enzimático permite a eliminação eficaz do amido sem degradar a celulose. É o único processo que permite reduzir o teor de amido, a menos de 0,1%, o que é fundamental para tingimento com corantes reativos e acabamento com resinas termoendurecíveis. Para substratos de algodão, o amido é o tipo de goma mais utilizada.

Na Tabela 3 são apresentadas condições típicas para desengomagem oxidativa. Para processos enzimáticos as condições variam de acordo com o tipo da enzima e o fornecedor.

Tabela 3 – Formulação para desengomagem oxidativa de tecido 100% algodão.

Produto Químico	Repouso a frio (g/100g produto)	Pad-steam (g/100g produto)
Hidróxido de Sódio	1,0 – 5,0	2,5 – 4,0
Estabilizador	0,0 – 1,0	0,0 – 1,0
Peróxido de hidrogênio	1,0 – 4,0	0,5 – 1,5

Fonte: Beltrame (2000).

2.4.2 Purga

A purga consiste na remoção do conteúdo não-celulósico, principalmente das ceras, gorduras, açúcares e cinzas, sem branqueamento do tecido. Produz uma cor de fundo no tecido adequada ao tingimento de cores médias e escuras.

É um tratamento com solução alcalina a uma temperatura próxima da ebulição. Nessas condições, dá-se a hidrólise das gorduras e ceras, facilitando a sua remoção. Como resultado de uma boa purga obtém-se algodão hidrófilo e a eliminação de parte das impurezas não fibrosas do substrato.

Segundo Alfieri (1991), para eliminar as ceras e as eventuais manchas de óleo de máquina que se encontram em volta das fibras no substrato, é necessário utilizar um detergente adequado. Esse deverá retirar as ceras e óleos e mantê-los emulsionados na água. A detergência é mais eficaz em meio alcalino, portanto, em geral se opera com hidróxido de sódio, já que o algodão é bastante resistente ao meio alcalino.

A utilização de um emulgador somente é necessária se o detergente não possuir esta função. Adicionar sempre primeiro o sequestrante em conjunto com o emulgador, para que sua eficiência seja melhorada, já que a ação do álcali reduz drasticamente a ação do sequestrante devido ao pH alcalino elevado.

Após cerca de 30 min de cozinhamento deve-se trocar o banho, enxaguar se necessário e neutralizar deixando o pH ajustado ao tingimento conforme o corante a ser utilizado.

Caso o tecido não tenha sido desengomado e a goma seja amido, a purga elimina parte da goma, o que é suficiente para determinados fins. Existem ensaios que permitem monitorar o residual de amido.

2.4.3 Pré-alveijamento e Alveijamento

O pré-alveijamento e o alveijamento são processos que, além de removerem os contaminantes mencionados na purga, utilizam um oxidante para branquear o tecido. O pré-alveijamento resultará em nível de branqueamento menor do tecido, em torno de 50 a 55 WI CIE [D65/10⁰]¹⁵, obtendo uma cor de fundo adequada ao tingimento de cores claras e/ou limpas¹⁶ e o alveijamento em um branqueamento maior, cerca de 60 WI CIE [D65/10⁰], com a cor de fundo adequada para tingir branco (KARMAKAR, 1999).

¹⁵ Unidade de medida de grau de alvura. Será explicado adiante no item: Colorimetria do capítulo de Revisão Bibliográfica.

¹⁶ O termo cor limpa é utilizado para indicar cores vibrantes, puras. Também existe o termo cor suja, quando a intenção é indicar cores que parecem ter uma certa mistura de cinza em sua composição.

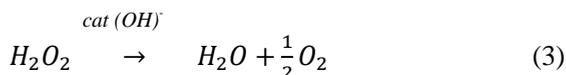
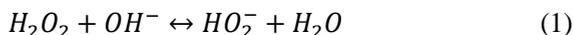
Dentre os produtos químicos utilizados na etapa de alveijamento estão: hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio, ácidos, surfactantes, silicato de sódio, fosfato de sódio, entre outros. Esses produtos são utilizados para conseguir uniformidade nas propriedades do tecido e grau de alvura, preparando-o para o tingimento (KARMAKAR, 1999).

O alveijamento utilizando hipoclorito de sódio remonta aos finais do século XVIII. As soluções de cloro em hidróxido de sódio constituem a lixívia de cloro, poderoso oxidante que branqueia o algodão. No entanto, a celulose também é oxidada, o que provoca redução do grau de polimerização e consequentemente perda de resistência mecânica. Devido a essa perda de resistência da fibra, esse produto tem sido pouco utilizado.

O processo utilizando clorito de sódio provoca menor degradação da fibra e é excelente para fibras sintéticas, o que o torna uma boa opção para misturas de fibras. Entretanto, ocorre liberação de dióxido de cloro, gás tóxico e muito corrosivo, que limita sua utilização.

O produto mais comum atualmente utilizado é o peróxido de hidrogênio. Sua utilização no branqueamento do algodão data do final dos anos 30. As soluções de peróxidos são comercializadas em uma concentração de cerca de 130 volumes, o que corresponde a 35% em massa.

Nesse processo o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é catalisado pelo hidróxido de sódio (NaOH) e juntos alveijam o tecido eliminando sua coloração amarelada. As reações (30) a (32) que envolvem a decomposição do peróxido são apresentadas a seguir (ALFIERI, 1991).



A estabilidade das soluções de peróxido de hidrogênio é limitada, e tanto menor quanto maior for a alcalinidade. Assim, durante o processo é importante controlar a velocidade da reação evitando uma decomposição acelerada do peróxido. Pode-se aumentar a estabilidade destas soluções adicionando-se silicato de sódio ou ainda fosfato trissódico. Outra forma de evitar a perda do peróxido pela

decomposição acelerada é controlar a adição de hidróxido de sódio, realizando dosagem gradativa do álcali à temperatura controlada quando já se inicia a oxidação das impurezas.

Ao final do alveijamento é indispensável verificar se há residual de peróxido a ser destruído. Esta verificação pode ser feita com solução de cloreto de titânio que adicionada ao banho e/ou ao substrato, resulta em uma cor amarelada quando ainda existe residual de peróxido de hidrogênio (KARMAKAR, 1999).

A remoção do residual de peróxido de hidrogênio pode ser feita com um redutor leve como o bissulfito de sódio ou mesmo com hidrossulfito de sódio. Atualmente, tem-se a alternativa de utilizar enzimas peroxidases para esta função. As enzimas são de custo mais elevado, porém não interferem nos processos posteriores, o que ocorre em algumas situações com os redutores citados anteriormente.

Assim, para efetuar o pré-alveijamento em processo batelada, utiliza-se entre 1,5% a 3,0% de peróxido de hidrogênio sobre o peso de tecido de malha a ser alvejado e quantidade de hidróxido de sódio suficiente para atingir o pH entre 10,5 e 10,8. Deixa-se o material em contato com o banho por aproximadamente 30 minutos em temperatura de 95^oC. Essa é a etapa de oxidação. Após, na etapa de lavagem, troca-se a água e acrescenta-se um redutor leve para remoção do residual de peróxido de hidrogênio.

Quando se deseja a cor branca, é necessário, realizar um branqueamento químico mais agressivo, utilizando entre 5,0% e 8,0% de peróxido de hidrogênio sobre o peso de material e hidróxido de soda suficiente para atingir pH entre 10,5 e 10,8, para se alcançar um grau de alvura adequado. Após a oxidação, trocar o banho duas vezes realizando duas lavagens consecutivas, seguido da aplicação de um branqueador ótico (ARAÚJO e CASTRO, 1987; KARMAKAR, 1999).

Ao final da etapa de alveijamento o tecido está pronto para receber o beneficiamento secundário, a saber, tingimento ou estampagem.

2.5 OZÔNIO

Nos processos de alveijamento tradicionais são utilizados compostos oxidantes ou compostos redutores. Os principais agentes oxidantes são: peróxido de hidrogênio, peróxido de sódio, permanganato de potássio, entre outros. Os principais agentes redutores são: hidrossulfito de sódio, bissulfito de sódio, etc.

Atualmente, o processo de maior volume em uso na indústria utiliza o peróxido de hidrogênio. Avaliando novas alternativas para o alvejamento, tem-se como opção de agente oxidante, a utilização do ozônio.

O ozônio foi identificado pelo químico alemão C. F. Schonbein (1799-1868) em 1840. Ele determinou que o odor produzido durante faíscas era causado por um composto desconhecido que ele chamou de Ozônio, do grego *ozein* = cheiro. Mas somente 20 anos depois essa nova substância foi revelada ser um alotrópico triatômico do oxigênio (CONTRERAS, 2002).

A utilização do ozônio tem se difundido com a vantagem de que essa substância reage com componentes inorgânicos e orgânicos. De forma direta, em condições ácidas e neutras, ou de forma indireta, por decomposição em condições altamente alcalinas. Possui um alto potencial de oxidação, conforme Tabela 4 e pode ser utilizado para alvejamento de celulose com velocidade de processo maior que peróxido de hidrogênio e hipocloritos. Entretanto, essa nova técnica ocasiona algum ataque à fibra celulósica (PERINCEK et al., 2009).

Tabela 4 – Potencias relativos de oxidação.

Reagente oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor	3,06
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio nascente	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Radical peridroxil	1,70
Gás cloro	1,36

Fonte: Perincek et al. (2007).

As moléculas de ozônio são termodinamicamente instáveis e espontaneamente retornam para moléculas de oxigênio. É um gás irritante, de odor pungente, mais pesado que o ar e não pode ser estocado ou transportado. Assim, deve ser gerado “in situ”. Algumas propriedades físico-químicas do ozônio estão relacionadas na Tabela 5 (PERINCEK et al., 2007).

A estrutura da molécula de ozônio é ressonante como demonstrada na Figura 14; caracterizada por átomos de oxigênio com seis elétrons em suas extremidades. Esse fato define a natureza eletrofílica que o ozônio mostra na maioria das reações químicas. Essa

estrutura também ilustra que o ozônio age como um dipolo, um agente eletrofílico e um agente nucleofílico.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do ozônio.

Propriedade	Valor
Massa molar	47,998 g/mol
Ponto de ebulição (101 kPa)	-111,9 °C
Ponto de fusão	-192,5 °C
Temperatura crítica	-12,1 °C
Pressão crítica	5,53 mPa
Massa Específica, gás (0 °C, 101 kPa)	2,144 kg.m ⁻³
Massa Específica, líquido (-112 °C)	1.358 kg.m ⁻³
Viscosidade líquido (-183 °C)	1,57*10 ⁻³ Pa.s
Calor de vaporização	15,2 kJ.mol ⁻¹
Comprimento de onda de máxima absorção	253,7 nm

Fonte: Perincek et al. (2007) e Bonilla (2009).

Figura 14 – Estrutura ressonante do ozônio.



Fonte: Contreras (2002).

Ozônio é solúvel em muitas substâncias formando soluções estáveis ou metaestáveis. Com a água, o ozônio forma uma solução metaestável e consegue se manter dissolvido 14 vezes mais ozônio que oxigênio. A estabilidade é influenciada pela presença de cátions de metais pesados, óxidos de metais, temperatura e/ou pressão. Em geral, o decréscimo de temperatura e o aumento da pressão aumentam a solubilidade do ozônio na fase aquosa (CONTRERAS, 2002). Na Tabela 6 são apresentados dados de solubilidade do ozônio em água pura.

A estabilidade do ozônio em solução aquosa e sua decomposição dependem da qualidade da água e do pH. Conforme Eren e Ozturk (2010), em pH ácido e neutro, encontra-se predominantemente o ozônio molecular (O₃). Em pH alcalino a maioria do ozônio se decompõe em oxidantes secundários tais como OH[•], HO₂[•], HO₃[•] e HO₄[•]. Nesse caso, o

radical hidroxila formado, possui potencial de oxidação ainda maior que o ozônio (Tabela 4). Em meio aquoso de pH neutro ambos os caminhos devem ser considerados importantes (CONTRERAS, 2002).

Tabela 6 – Solubilidade do ozônio em água.

Temperatura (°C)	Solubilidade (kg.m ⁻³)
0	1,09
10	0,78
20	0,57
30	0,40
40	0,27
50	0,19
60	0,14

Fonte: Contreras (2002).

2.5.1 Química do ozônio

2.5.1.1 Ozônio molecular

Considerando as reações de ozonização pelo ozônio molecular, Hoigne e Bader (1983), propuseram que:



onde:

η - fator estequiométrico para o número de moléculas de ozônio consumidas para cada molécula de soluto oxidada;

M – molécula de soluto;

M_{oxid} – molécula de soluto oxidada.

A taxa de reação direta do ozônio molecular com solutos M foi assumida como sendo de primeira ordem em relação ao ozônio e descrita conforme a equação 5, na qual k_{O_3} é a constante de reação de ozônio consumido em todas as reações de oxidação do soluto M a M_{oxid}.

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{O_3} * [O_3] * [M]^n \quad (5)$$

Na presença de excesso de soluto M, a reação se torna de pseudo-primeira ordem. Assim, integrando a equação (5) tem-se:

$$-2,3 \log \frac{[O_3]_t}{[O_3]_0} = k_{O_3} * [M]_0^n * t \quad \text{para } [O_3]_0 \ll [M]_0 \quad (6)$$

sendo:

$[O_3]_0$ – concentração de ozônio no tempo zero (mol/L);

$[O_3]_t$ – concentração de ozônio no tempo t (mol/L);

k_{O_3} – constante de reação do ozônio (s^{-1})

Considerando que τ_{O_3} é o tempo dentro do qual a concentração de ozônio é reduzida pelo fator e , pode-se assumir que:

$$\frac{1}{\tau_{O_3}} = k * [M]_0^n \quad (7)$$

ou

$$\log \left(\frac{1}{\tau_{O_3}} \right) = \log(k) + \log [M]_0^n \quad (8)$$

Graficando $\log \left(\frac{1}{\tau_{O_3}} \right)$ versus $\log [M]_0$, obtém-se uma reta que possibilita a determinação de k_{O_3} . Esse gráfico fornece uma linha reta se k_{O_3} é independente de $[M]_0$. A inclinação dessa reta é 1 se a reação for de primeira ordem com respeito à concentração de soluto, ou seja, $n=1$.

Assim, verifica-se que a reação pelo caminho direto do ozônio molecular depende da concentração média de ozônio, do tempo de processamento com o ozônio, da concentração inicial de soluto e da constante de reação.

Conforme equação 4, precisa-se de η moléculas de ozônio para cada molécula de M. Por isso, a velocidade de desaparecimento do soluto M é η vezes mais lenta que a velocidade de consumo de ozônio.

Quando ocorre a presença de diferentes tipos de solutos no mesmo sistema, reagindo com o ozônio em competição, pode-se utilizar a equação 9. Essa equação mostra que há proporção entre as relações logarítmicas das concentrações iniciais e finais de cada soluto e suas constantes de reação. (HOIGNE e BADER, 1983).

$$\frac{\log \frac{[M_1]_t}{[M_1]_0}}{\log \frac{[M_2]_t}{[M_2]_0}} = k_{rel} \approx \frac{k_1}{k_2} \quad (9)$$

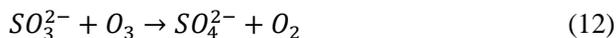
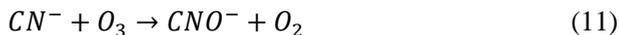
Nas constantes de reação, obtidas por Hoigne e Bader (1979), tem-se que em cloroetileno, a substituição das ligações duplas por cloro diminui a reatividade do ozônio molecular sensivelmente. Por exemplo, o tetracloroetileno, para ser oxidado diretamente precisa de um longo tempo, enquanto o dicloroetileno é oxidado quase que instantaneamente.

A reação com compostos de benzenos é lenta. A velocidade de oxidação aumenta quando os compostos substitutos elevam a densidade elétrica do anel.

Álcoois alifáticos, aldeídos e ácidos orgânicos são oxidados tão lentamente que essas reações são de pouco interesse. Entretanto, alguns pontos devem ser considerados: grupos alifáticos podem ser ativados com substitutos de grupos aldeídicos; ácido fórmico, na forma iônica, pode ser oxidado rapidamente.

Já as aminas, aminoácidos e ureia são oxidados rapidamente, principalmente na forma não protonada. Isso é devido à inativação do grupo amino pela carga negativa. Dessa forma, os grupos de aminas livres é que possuem alta reatividade e esses correspondem a uma fração do total de aminas, o que depende do pH do meio.

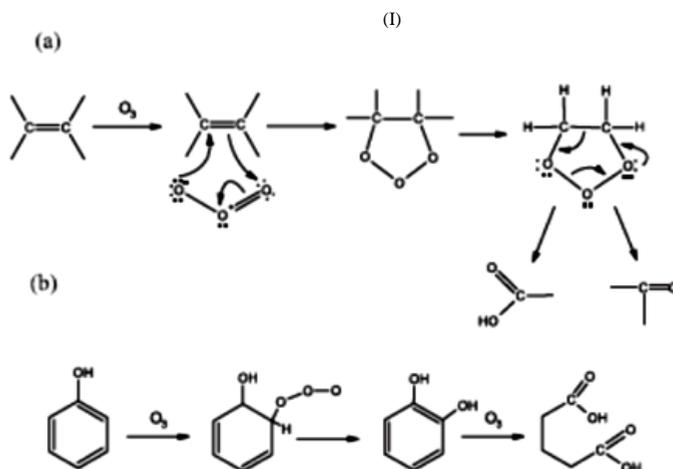
É importante levar em conta que o ozônio molecular é um oxidante muito seletivo para reações com compostos orgânicos. Ele ataca por mecanismos bem definidos envolvendo ligações duplas, anéis aromáticos, aminas neutras ou grupos funcionais que contenham átomos de enxofre, nitrogênio, fósforo e oxigênio, conforme ilustrado a seguir nas equações (10) a (12) e Figura 15. As reações de ozonólise direta não costumam promover oxidação completa dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O gerando produtos como aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos (BONILLA, 2009).



Através do mecanismo de Criegee, como resultado da estrutura dipolar, a molécula de ozônio pode conduzir a 1-3 ciclo adição dipolar em ligações insaturadas com a formação do ozonóide primário (I), conforme Figura 15(a). Na presença de um solvente protônico como a água, o ozonóide primário se decompõe em aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos ou álcoois.

A reação eletrofilica é restrita a locais da molécula com forte densidade elétrica, e em particular, alguns compostos aromáticos. Aromáticos substituídos com grupos doadores de elétrons, tais como: OH, NH₂ e compostos similares, mostram alta densidade eletrônica em carbonos localizados nas posições orto e para; e são altamente reativos com o ozônio nessas posições, conforme Figura 15(b).

Figura 15 – (a) Reação direta do ozônio com a matéria orgânica; mecanismo de Criegee; (b) Exemplo de ataque eletrofilico do O₃ a um composto aromático.



Fonte: Bonilla (2009).

Compostos aromáticos contendo substitutos que removem elétrons tais como: -COOH ou -NO₂, reagem fracamente com ozônio. Nesse caso o ataque inicial da molécula de ozônio ocorre principalmente na posição meta.

A reação nucleofílica é encontrada em sítios moleculares que mostram um déficit eletrônico, frequentemente em carbonos que transportam grupos receptores de elétrons.

2.5.1.2 Ozônio decomposto

A decomposição do ozônio forma radicais hidroxila ($OH\cdot$), os quais podem oxidar um soluto M ou podem ser consumidos por sequestrantes presentes na água.

Mizuno, Tsuno e Yamada (2007) em seus experimentos encontraram um modelo de segunda ordem para as reações de decomposição do ozônio. Verificaram que a velocidade de decomposição do ozônio foi 5 vezes maior para cada unidade elevada no pH e 2,2 vezes mais rápida para cada $5^{\circ}C$ de incremento de temperatura.

Buffle et al (2006) também propuseram um modelo de segunda ordem, como ferramenta exploratória, pois a complexidade dos compostos orgânicos se opõem a um modelo de predição acurada.

Assim, a decomposição do ozônio é bastante rápida e fortemente influenciada pelo pH e pela temperatura.

Na água, pode-se ter a presença de carbonatos e bicarbonatos e particularmente ácidos húmicos que atuam como sequestrantes, competindo na reação de oxidação de solutos.

A taxa da soma das reação do radical $OH\cdot$ é comandada pela taxa de decomposição do ozônio na água que depende da concentração de ozônio presente na água, do pH, da concentração de carbonatos e outros solutos (TABRIZI; GLASSER e HILDEBRANT, 2011).

A reação pode ser acelerada com adição de ozônio e elevação do pH. Entretanto, se houver a presença de carbonatos, acima do pH 9, HCO_3^- dissocia significativamente e forma CO_3^{2-} que é um forte inibidor para a oxidação do soluto.

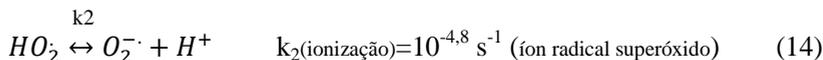
O radical hidroxila é altamente reativo e reage indiscriminadamente com moléculas orgânicas e inorgânicas pela abstração de hidrogênio, reações radical-radical, adição eletrofilica, reações de transferência de elétrons e eventualmente completa mineralização de compostos orgânicos (IKEHATA et al., 2006).

As reações são complexas e o mecanismo pode ser dividido em iniciação, propagação e terminação (CONTRERAS, 2002):

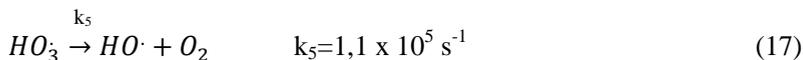
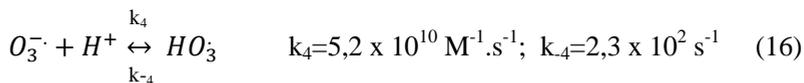
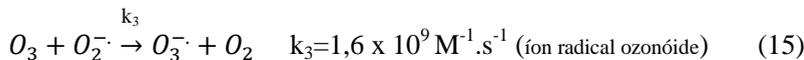
- a) Iniciação: a reação entre íon hidroxila e o ozônio forma o íon radical superóxido (O_2^-) e o radical hidroperoxila (HO_2).



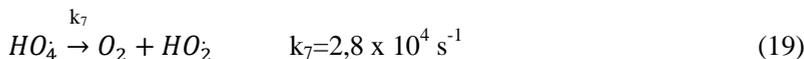
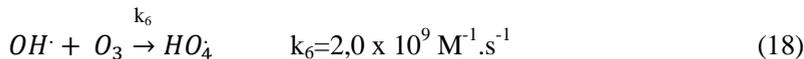
O radical hidroperoxila apresenta um equilíbrio ácido-base;



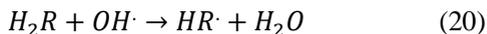
b) Propagação: o íon radical ozonóide (O_3^-), formado da reação entre o ozônio e o íon radical superóxido, decompõe-se formando radicais hidroxila.



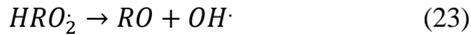
O radical hidroxila reage com o ozônio. Com a transformação de (HO_4) em O_2 e (HO_2), a reação em cadeia pode recomeçar novamente.



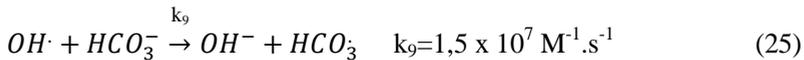
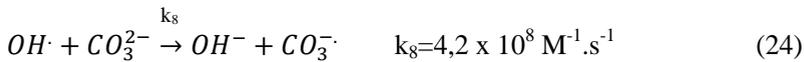
Substâncias que convertem radicais hidroxila em íons radicais superóxido e/ou radicais hidroperoxila, são chamadas de promotores, pois promovem a reação em cadeia. Moléculas orgânicas também podem agir como promotores.



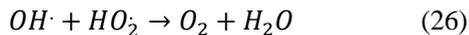
Se existe oxigênio presente, radicais orgânicos peróxi ($ROO \cdot$) podem ser formados. E, podem reagir em seguida, eliminando O_2^-/HO_2 e entrando na reação em cadeia;



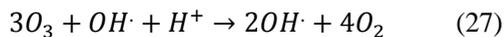
- c) Terminação: substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila e formam radicais que não produzem, $O_2\cdot^-/HO_2$ atuando como inibidores das reações em cadeia.



Outra possibilidade de terminação ocorre com a reação entre dois radicais.



A combinação dessas reações mostra que 3 moléculas de ozônio podem produzir dois radicais hidroxila (BONILLA, 2009).



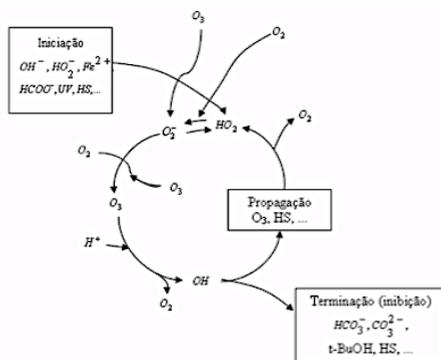
Segundo Contreras (2002), há uma ampla variedade de iniciadores, promotores e inibidores do processo de reação em cadeia (Figura 16):

- Iniciadores - são compostos capazes de induzir à formação do íon radical superóxido ($O_2\cdot^-$) a partir de uma molécula de ozônio. Podem ser compostos inorgânicos: íons hidroxila, íons hidroperóxidos e alguns cátions; compostos orgânicos: ácido glioxílico, ácido fórmico, substâncias húmicas; e radiação UV a 253,7 nm;
- Promotores - são compostos orgânicos ou inorgânicos capazes de regenerar íon radical superóxido a partir do radical hidroxila. Entre os compostos orgânicos mais comuns estão: grupos aril, ácido fórmico, ácido

glioxílico, álcoois primários e ácidos húmicos. Entre os inorgânicos vale a pena mencionar os fosfatos;

- Inibidores - são compostos capazes de consumir os radicais hidroxila sem regenerar o íon radical superóxido. Os inibidores mais relevantes são íons de bicarbonatos e carbonatos, grupos alquil, álcoois terciários e substâncias húmicas.

Figura 16 – Mecanismo de decomposição do ozônio: iniciação, propagação e terminação da reação em cadeia do tipo de radical.



Fonte: Adaptado de Contreras (2002).

2.5.1.3 Ozônio em celulose

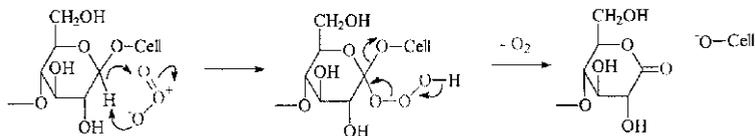
Conforme Lemeune et al (2004), a aplicação do ozônio tem um efeito significativo sobre a estrutura da fibra de celulose. Na presença de ozônio, ocorre um aumento no teor de grupos carbonila e a presença de uma quantidade significativa de CO_2 . Ambos tem o teor aumentado com o acréscimo na carga de ozônio.

Na oxidação de carboidratos com ozônio, duas reações primárias ocorrem: a clivagem da ligação glicosídica, mostrada na Figura 17 e a oxidação primária e secundária de grupos hidroxila, conforme Figura 18. A clivagem da ligação glicosídica ocorre via mecanismo de inserção, com formação subsequente de uma lactona.

A quantidade de CO_2 formada e a constância no teor de grupos carboxílicos sugerem que o mecanismo de oxidação da celulose com o

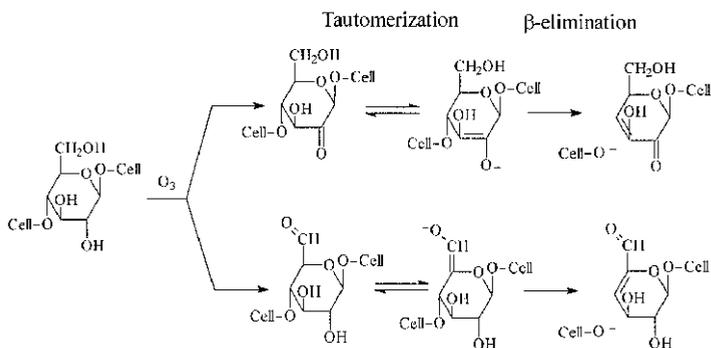
ozônio envolve um processo de três etapas sucessivas de oxidação e descaboxilação subsequente, conforme Figura 19.

Figura 17 – Esquema de clivagem da ligação glicosídica.



Fonte: Lemeune (2004).

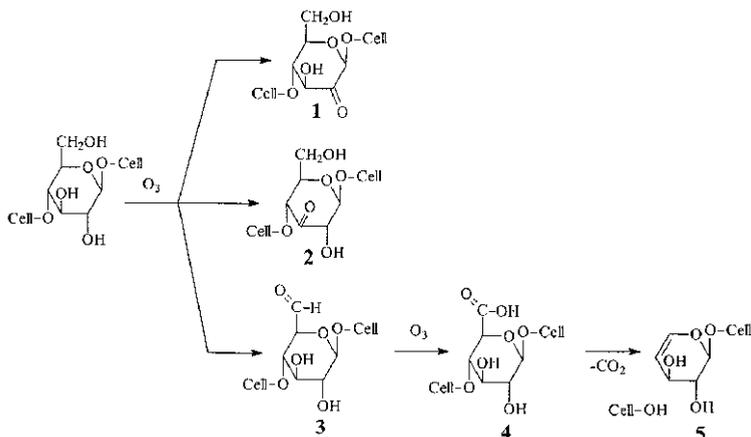
Figura 18 – Esquema de oxidação primária e secundária de grupos hidroxila.



Fonte: Lemeune (2004).

A primeira etapa é a formação do grupo carbonila, a segunda etapa é a oxidação do grupo carbonila a grupo carboxila e a terceira etapa é a descarboxilação. Nesse processo, a taxa de oxidação dos grupos carbonila para grupos carboxila é mais lenta que a oxidação de grupos álcoois a grupos carbonila. Contudo é aproximadamente a mesma da descarboxilação.

Figura 19 – Mecanismo de oxidação da celulose pelo ozônio com subsequente descaboxilação.



Fonte: Lemeune (2004).

Com base na análise de grupos funcionais e na avaliação do grau de polimerização da celulose, sabe-se que a primeira reação do ozônio com a celulose é a hidrólise da ligação glicosídica na posição C1. Porém, a presença de CO_2 fundamenta o mecanismo de hidrólise da ligação glicosídica que envolve a posição C4, que por meio de um mecanismo de oxidação sucessiva do grupo hidroxila em C6, culmina na clivagem da ligação glicosídica via descaboxilação.

Durante o processo de alveijamento em tecidos de algodão com ozônio o ataque à celulose deverá ser evitado a fim de preservar a propriedade de resistência da fibra.

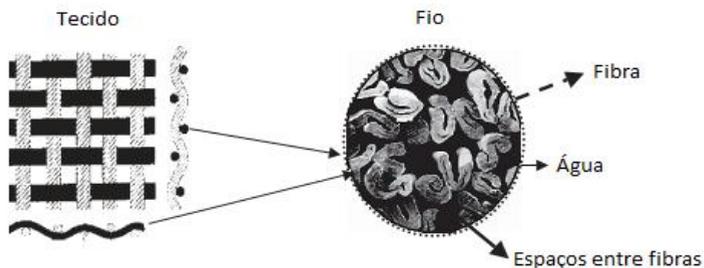
2.5.2 Transferência de massa do ozônio

Estudos realizados demonstraram que a presença da água no processo de alveijamento com ozônio é necessária. De acordo com Prabakaran e Ventaka Rao (2001), para o alveijamento de tecidos de algodão, a transferência de ozônio para as fibras encontradas nos fios e por consequência para as fibrilas encontradas nas fibras é de grande relevância para o sucesso desse processo. E isso, pode ser gerenciado somente na presença de algum excesso de água que dissolve o ozônio e o transfere através da fibra. Um modelo para a estrutura fio/tecido é ilustrada na Figura 20.

Considerando a presença desse excesso de água, segundo Perincek et al. (2007), a transferência de massa do ozônio ocorre da forma apresentada a seguir:

- transferência de ozônio da fase gasosa através do filme de gás para o limite interfacial gás-líquido;
- transferência de ozônio do limite interfacial através do filme líquido para a fase líquida;
- difusão e convecção das moléculas de ozônio da fase líquida para a camada de líquido em contato com a superfície da fibra.
- difusão do ozônio e radical hidroxila a partir da camada de líquido superficial para a fibra;
- transferência de massa interfibra para estruturas multifibras;
- transferência de massa intrafibra.

Figura 20 – Estrutura de tecido e corte transversal do fio de algodão.



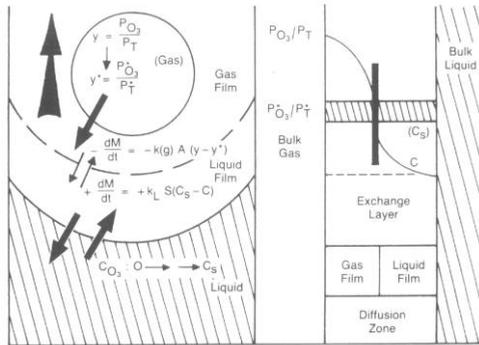
Fonte: Perincek et al. (2007, p.330).

Para que o ozônio seja colocado em contato com a água ou banho de impregnação, é preciso que haja uma eficiente transferência do gás (ozônio) para o líquido (GOTTSCHALK, LIBRA e SAUPE, 2000).

Conforme a teoria dos filmes, nos processos onde ocorre a transferência de massa entre duas fases (gás-líquido), se o gás é pouco solúvel na fase líquida, como o caso do ozônio, a resistência da fase gasosa à transferência de massa entre as duas fases é desprezível se comparada com a resistência da fase líquida. Desse modo, a resistência da fase líquida controla o processo de transferência de massa (ZAPATA, 2012).

Quando não há reação química, a transferência de ozônio para água é aceita de acordo com o modelo de filme duplo, conforme Figura 21.

Figura 21. Esquema para o modelo de transferência de filme duplo.



Fonte: Contreras (2002).

A força motriz é dada pela diferença entre a concentração do ozônio na fase líquida (C_L) e a concentração de equilíbrio (C_L^*). A determinação experimental dos coeficientes de transferência para o gás (k_G) e para o líquido (k_L) é muito difícil. Quando a distribuição de equilíbrio entre as duas fases é linear, pode-se utilizar coeficientes globais, os quais são mais facilmente determinados experimentalmente. Esses podem ser definidos a partir de fase líquida ou da fase gasosa. Cada coeficiente é baseado numa força motriz global calculada, definida como a diferença entre a concentração de uma fase (C_L ou C_G) e a concentração de equilíbrio (C_L^* ou C_G^*) correspondendo à concentração na outra fase. Quando a resistência de controle está na fase líquida, o coeficiente de transferência de massa global $K_{L,a}$ geralmente é utilizado e tem-se que:

$$m = k_{G,a} (C_G - C_{G,i}) = k_{L,a} (C_L - C_{L,i}) = K_{L,a} (C_L^* - C_L) \quad (28)$$

onde m é a taxa de transferência de massa específica. Isso simplifica o cálculo do gradiente de concentração no filme e permite que as concentrações na interface não sejam conhecidas (CONTRERAS, 2002).

Nessa equação, a é a superfície de troca específica no filme líquido e depende das condições de ensaio como: pressão, agitação, quantidades de gás e de líquido, etc. Medir o valor de a é difícil e geralmente inclui-se esse valor no coeficiente global de transferência de

massa (TABRIZI; GLASSER e HILDEBRANT, 2011). O valor mais confiável de k_L para ozônio é 2,5 vezes mais baixo que para oxigênio. É da ordem de $2-3 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ (CONTRERAS, 2002).

Para o caso em que o ozônio transferido para o líquido sofre reação química, o coeficiente de transferência específico k_L não é influenciado apenas pela difusividade, já que uma parte significativa do ozônio dissolvido é consumido continuamente. Entretanto pode-se dizer que existem relações entre os coeficientes de transferência de massa com reação química e sem reação química. Ou seja, pode-se dizer que $k_{LR} > k_L$ e que $k_{LR}/k_L = B$, onde k_{LR} é o coeficiente de transferência de massa na presença de reação química.

O grau de diferença entre os coeficientes depende da concentração relativa dos compostos da reação em cada fase, da solubilidade desses compostos, da resistência em relação à transferência de massa e das etapas de reação. Um valor aproximado para B pode ser dado pela equação a seguir:

$$B = \left[1 + \frac{D_{O_3} k_1}{k_L} \right]^{1/2} \quad (29)$$

B é um coeficiente de aceleração para a transferência de massa do ozônio, enquanto k_1 é a constante de reação (oxidação) de primeira ordem e D_{O_3} é o coeficiente de difusão do ozônio.

Conforme Contreras (2002), se a reação for muito rápida, por exemplo oxidação de uma solução do íon iodeto com $k_1 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$, a oxidação acontece somente na superfície da bolha e nenhum ozônio é transferido à fase líquida ($B \sim 2,3$). Para valores de k_1 na ordem de 10^2 s^{-1} , onde estão compostos orgânicos oxidáveis em concentrações de 0,1 a 0,2 mol.L⁻¹, B fica em torno de 1,2. Para $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$ e mais lentos, os efeitos de reação podem ser desprezados.

2.6 APLICAÇÃO DO OZÔNIO RELACIONADA À INDÚSTRIA TÊXTIL

O processo industrial têxtil engloba o uso de várias matérias-primas e de uma série de atividades. Além das etapas produtivas apresentadas no capítulo de introdução, tem-se operações de apoio, tais como: tratamento de água industrial (afluente), tratamento de resíduos sólidos, líquidos (efluentes) e gasosos, geração de vapor, entre outras. As tecnologias que empregam ozônio estão sendo desenvolvidas nas diversas áreas presentes nesse ramo industrial. Na Tabela 7 estão

apresentados alguns estudos relacionados ao tratamento do efluente têxtil.

Tabela 7 – Estudos que utilizaram ozônio no tratamento de efluente têxtil.

Título	Resumo	Referência
Wastewater treatment of reactive dyestuffs by ozonation in a semi-batch reactor.	Foram ozonizados efluentes simulados com corantes reativos e agentes de tingimento, em um reator semi-contínuo, com várias concentrações iniciais de corantes e descoloridos em todas as situações.	TABRIZI, GLASSER e HILDEBRANT (2011)
Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon.	Foi proposto um modelo para predição de tempo de processo em função da concentração inicial de corante reativo presente no efluente, do pH, da vazão de gás ozônio-ar e concentração de ozônio.	KONSOWAA et al. (2010)
Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment.	Foram utilizados processos combinados de aplicação de ozônio e tratamento biológico, proporcionando remoção da cor (min 96%) e redução da DQO, de efluentes com corantes reativos azoicos (até 500mg/L).	ULSON DE SOUZA, BONILLA e ULSON DE SOUZA (2010)
Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon.	Foi realizada ozonização seguida de absorção em carbono ativado. Os resultados mostraram sucesso na descoloração com residual máximo de carbono orgânico total de 37%.	KONSOWAA et al. (2010)
Application of integrated ozone biological aerated filters and membrane filtration in water reuse of textile effluents.	Foi proposto um filtro biológico aerado-ozônio e um tratamento com membrana de filtração, em escala industrial. Os objetivos eram obter efluente tratado de alta qualidade para reúso em processos de beneficiamento têxtil e reduzir a concentração do material a ser descartado da etapa de osmose reversa.	YAOZHONG et al. (2013)

Título	Resumo	Referência
Studies on the possibility of recycling reactive dye bath effluent after decolouration using ozone.	Foi realizada a remoção de cor e redução de DQO, suficiente para reuso do efluente em tingimentos, inclusive cores claras. O efluente testado foi proveniente dos corantes reativos Vermelho 5MR e Amarelo Ouro MR. Foi verificada a possibilidade de realização de 3 ciclos.	SENTHILKUMAR e MUTHUKUMAR (2007)
Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes.	Foi ozonizado efluente proveniente de tingimentos realizados com Corante Preto Reativo 5, com posterior reuso em novos tingimentos com corantes diretos e reativos. Os reativos foram mais sensíveis aos subprodutos existentes no efluente. O processo foi viável para 5 ciclos.	COLINDRES, YEE-MADEIRA, e REGUERA (2010)

Vários outros autores têm estudado processos combinados utilizando ozônio, tais como: ozonização catalítica (LEGUBE e KARPEL VEL LEITNER, 1999), tratamento combinado utilizando ultrassom e ozônio (ZHOU et al., 2012), entre outros. O que se percebe é que, com o custo ainda elevado de obtenção do ozônio e com o tempo de degradação aumentando sensivelmente para efluentes mais concentrados, as tecnologias combinadas, que usam o ozônio para melhorar a biodegradabilidade, são as tecnologias mais promissoras. Entretanto, a necessidade de reutilizar o efluente tem sido o grande fator motivador para esses trabalhos.

Além desses estudos para tratamento e reuso do efluente, existem outras ações que trabalham na causa, ou seja, na redução da quantidade gerada de efluente a ser tratado. Uma forte demanda por processos mais “limpos” do ponto de vista de geração de resíduos, tem motivado pesquisas em etapas de beneficiamento altamente poluidoras. Assim, outras duas vertentes de trabalhos correspondem aos estudos de aplicação de ozônio em: limpeza da fibra após o tingimento e pré-tratamento de diversas fibras têxteis.

Na Tabela 8 estão apresentados alguns estudos relacionados à limpeza de fibra após o tingimento.

Tabela 8 – Estudos que utilizaram ozônio na limpeza de fibra após o tingimento.

Título	Resumo	Referência
JET	O ozônio foi aplicado ao banho de lavagem, após o tingimento com corantes reativos, para degradação do corante hidrolisado. Dessa forma, com um único banho recirculado, foi possível realizar a etapa de lavagem após tingimento, e alcançar bons níveis de solidez da cor.	Empresa THIES apresentou protótipo de JET na ITMA ¹⁷ 2011.
Afterclearing by ozonation: a novel approach for disperse dyeing of polyester.	Foi aplicado ozônio para remover corantes dispersos que ficavam depositados superficialmente na fibra causando baixa solidez no tingimento. Apenas 1 minuto borbulhando ozônio em uma amostra imersa em somente água foi suficiente para atender aos níveis de solidez.	EREN (2006)
Afterclearing of disperse dyed polyester with gaseous ozone.	Uma amostra de tecido de poliéster tinto com corantes dispersos, com retenção de água de 50%, foi ozonizada entre 5 min e 10 min. Foram alcançados os níveis de solidez, sem a geração de efluente líquido.	EREN, OZTURK e EREN (2012)
Surface Trimer Removal of Polyester Fibers by Ozone Treatment.	Foram removidos trímeros superficiais em fibras de poliéster após o tingimento utilizando ozônio por 1 min e 3 min, em substituição à tradicional limpeza redutiva ¹⁸ .	EREN e ANIS (2009)

Contudo, um grande volume de pesquisas está concentrado no uso de ozônio em processos de pré-tratamento de material têxtil na

¹⁷ ITMA é a mais representativa feira mundial de equipamentos para indústria têxtil. Ela ocorre a cada 4 anos, alternando-se entre os países da Europa.

¹⁸ Tratamento realizado com Ditionito de Sódio e Hidróxido de Sódio a 80°C por cerca de 20 min a fim de remover oligômeros (por exemplo: trímeros cíclicos) gerados com o aquecimento da fibra de poliéster no processo de tingimento.

forma de fibras ou de tecidos planos. Foram encontrados na literatura artigos relacionados a tratamentos em pelo de Angorá, fibras de soja, PLA (ácido polilático), seda tassar, seda de amoreira e algodão.

Informações técnicas a respeito de cada tipo de fibra estão disponíveis para consulta no Anexo A.

O pelo do coelho Angorá é utilizado principalmente em materiais têxteis medicinais, em pacientes com artrite, ou em roupas de inverno que necessitam ser leves, mas muito quentes. Os pelos são utilizados em mistura com outras fibras, devido ao baixo atrito entre os pelos de Angorá não permitir a formação do fio. Essas fibras são limpas, mas em alguns casos são realizados os processos de beneficiamento. Elas são muito sensíveis e necessitam de condições brandas de processo.

Os estudos de alveijamento do pelo de Angorá foram realizados utilizando uma câmara fechada, em temperatura ambiente, pH neutro e um % de pick-up de 60% de água. O tempo de ozonização foi selecionado conforme o grau de alvura desejado. Foi identificado que há danos na camada superficial do pelo e que a capacidade de tingimento foi melhorada, atingindo níveis mais intensos de cor (PERINCEK et al., 2008).

Mais recentemente, foi comprovada a remoção da cutícula do pelo com a utilização do processo de alveijamento com ozônio. Esse fato implica em melhor capacidade de gerenciamento de umidade pela fibra e conseqüentemente maior conforto térmico. Nesse estudo, foi visto ainda que a utilização de Ultrassom, durante o processo de tingimento, em amostras ozonizadas incrementou mais ainda a capacidade de tingimento do pelo (PERINCEK et al., 2011).

Avinc et.al (2012) utilizaram o ozônio para branqueamento de tecidos construídos a partir da fibra de soja. Esse processo é muito interessante do ponto de vista de sustentabilidade, pois oportuniza o uso de uma fibra proveniente de sobras de processo de fabricação de óleo de soja, leite de soja e tofu (YI-YOU, 2004). A aplicação do ozônio foi realizada com a amostra de tecido imersa em água, com RB 1:10. Os resultados de branqueamento obtidos, foram superiores aos alcançados com peróxido de hidrogênio, quando a ozonização ocorreu em tempos superiores a 60 min. Também foi identificado que a resistência da fibra foi afetada, mas sem comprometer o uso do tecido.

A fibra de PLA tornou-se o primeiro polímero sintético termoplástico, produzido em escala comercial, com recursos 100% naturais, a partir do ácido láctico. Em condições adequadas, PLA se degrada rapidamente por hidrólise, o que a torna compostável. Dessa forma, essa fibra possui um apelo ecológico e está sendo amplamente

explorada. Contudo, o processamento dos tecidos construídos a partir dessa fibra necessitam de condições brandas de processo. Devido ao baixo Tg e ponto de fusão, os procedimentos devem ocorrer em baixa temperatura (DRUMRIGHT, GRUBER e HENTON, 2000).

Para atender à essas necessidades da fibra de PLA, Eren et al. (2011) aplicaram ozônio com a fibra imersa em água numa RB de 1:10, temperatura ambiente, durante tempos de processo variando entre 1 min e 60 min. Em 60 min foi atingido o mesmo grau de alveamento obtido em processos com peróxido de hidrogênio. Entretanto, o tempo para umectação foi maior e a resistência do tecido ligeiramente inferior. Mesmo assim, devido à baixa temperatura desse processo, ele se mostrou interessante e viável para aplicação em tecidos com esse tipo de fibra ou em tecidos com suas misturas.

Também foram estudados os efeitos da aplicação de ozônio em seda tassar¹⁹ (SARGUNAMANI e SELVAKUMAR, 2007) e seda de amoreira²⁰ (SARGUNAMANI e SELVAKUMAR, 2006). Ambas foram testadas na forma crua e na forma desengomada. O ozônio foi aplicado variando pH, tempo e % de pick-up de água. Foi verificado maior efeito em pH entre 2 e 4, tempo de 30 min e % de pick-up de água de 50%, para ambos os tipos de seda.

Foram observadas várias propriedades do tecido, tais como: amarelecimento, resistência, alongamento e formação de grupos aminas. Para o amarelecimento foi notado um comportamento oposto entre os dois tipos de seda: a seda tassar diminuiu o amarelecimento e a seda de amoreira aumentou o amarelecimento. Para as demais propriedades, o comportamento foi o mesmo, apresentando redução na resistência e alongamento e aumento dos grupos aminas.

Os ensaios com aplicação de ozônio foram comparados com o tratamento de lavagem a quente com detergente e tratamento com peróxido de hidrogênio. Ambos se mostraram menos severos que a aplicação do ozônio. Nesses trabalhos, o processo com aplicação de ozônio não foi recomendado para uso industrial.

Vários estudos foram realizados com tecidos planos de algodão. Eles propuseram basicamente duas formas diferentes de processamento para o tratamento utilizando o ozônio.

Eren e Ozturk (2010) estabeleceram um processo de ozonização no qual as amostras de tecido plano permaneceram imersas em água

¹⁹ Seda produzida a partir de larvas de seda selvagem.

²⁰ Seda produzida a partir da larva *Bombyx mori* que se alimenta de folhas da amoreira.

destilada. Isso ocorreu em um reator cilíndrico fechado de vidro com volume de 140 mL e diâmetro de 27 mm.

A geração de ozônio foi realizada a partir de oxigênio de alta pureza ajustada a uma vazão de 400 mL/min, o que resultou em uma vazão de ozônio de cerca de 6 mg/min. A base do reator foi equipada com um difusor que produziu finas bolhas de ozônio. Essas passaram através da água e da amostra de tecido plano imersa, antes de deixar o reator. A temperatura foi ambiente, a relação de banho de 1:20, pH neutro, e o tempo de processo variando de 5 a 90 min. As amostras de tecido plano 100% algodão foram trabalhadas em 3 condições diferentes: cruas²¹, desengomadas²² e purgadas²³.

Perincek et al. (2007) propuseram uma segunda forma de ozonização. Eles trabalharam com amostras somente impregnadas em água em um reator semelhante ao de Eren e Ozturk (2010). Optaram por duas etapas de testes. Na primeira etapa foram investigados tempo de processo e quantidade de água no tecido. Esses ocorreram a uma temperatura ajustada para 23-25 °C e pH entre 6,5 -7,5. Na segunda etapa foram estudados temperatura de processo e pH do meio, considerando as melhores condições de pick-up e tempo obtidos na primeira etapa. O gerador de ozônio utilizado tinha capacidade de 2 L/min e gerou ozônio a partir de oxigênio. As amostras utilizadas foram de tecido plano 100% algodão cru. Após o processo de ozonização todas as amostras foram lavadas a 50°C por 5 min.

Para Eren e Ozturk (2010), os testes com ozonização nas amostras purgadas alcançaram os melhores resultados. Contudo, para todos os tipos de amostras, utilizando acima de 60 min foram atingidos níveis satisfatórios de grau de brancura, tais como: cerca de 70° Stensby para amostras cruas, de 75° a 80° Stensby para amostras desengomadas e um pouco acima de 80° Stensby para amostras purgadas.

Nos experimentos de Perincek et al. (2007) com ozônio foi identificado que é possível incrementar o grau de brancura dos tecidos de algodão. Nesse estudo, os resultados não foram apresentados como valores absolutos de grau de brancura. Foi constatada a eficiência do processo com ozônio e que a lavagem posterior melhora ainda mais este resultado.

²¹ Sem qualquer tratamento prévio.

²² Após remoção da goma aplicada antes da tecelagem.

²³ Após lavagem a quente com detergente industrial.

Perincek et al. (2009) estudaram processos combinados de ozônio, ultrassom e UV. O melhor resultado ocorreu com a combinação de um tratamento ultrassônico seguido da aplicação de ozônio.

Entretanto, não foi encontrado nenhum trabalho na literatura com a utilização de ozônio para o alveijamento de tecido de malha de algodão. No presente trabalho, tem-se como objeto de estudo o processo de tratamento prévio para alveijamento de tecido de malha de fibra de algodão utilizando gás ozônio, com baixo consumo de água.

Ainda foram encontradas na literatura outras aplicações para o ozônio em lã. Nesse caso, o objetivo foi reduzir a formação de pilling²⁴. Foi observada modificação da superfície das fibras de lã, proporcionando menor tendência à formação de pilling (WAN e WEIDONG, 2011).

São muitas as linhas de pesquisa que nos últimos anos vem aplicando ozônio na área têxtil, proporcionando uma grande evolução para os processos. Entretanto, na realidade do cenário nacional das empresas têxteis, ainda não foram registrados processos implantados. Existem muitas lacunas a serem preenchidas, principalmente no que diz respeito a equipamentos adequados. A tecnologia é promissora, mas para efetiva utilização, é preciso viabilizar o custo de produção do ozônio e criar equipamentos ajustados às condições de processo.

2.7. COLORIMETRIA

A colorimetria é a ciência que quantifica a cor. Como uma grandeza qualquer, ela precisa ser quantificada para ser medida e controlada. Atualmente temos desenvolvidos equipamentos e softwares, que pelo uso de iluminantes específicos e sensores, permitem essas medições e as transformam em números utilizando equações matemáticas.

O olho humano possui três receptores de cor, chamados de cones, conectados à visão do verde, vermelho e azul²⁵. E, possui mais um receptor, mais sensível à luz, chamado haste. Fisicamente, a descrição da cor é baseada na interação entre a fonte de luz que ilumina, o objeto e o observador. Assim, a descrição da cor pode ser dada por:

²⁴ São bolinhas de fibras entrelaçadas que ficam na superfície da fibra presas por várias fibras de ancoragem.

²⁵ São medidos instrumentalmente como valores tri-estímulos.

- luminosidade: intensidade relativa de luz vindo do objeto. Esse valor é conectado ao conceito de branco (valor alto) ou preto (valor baixo);
- croma: quantidade de cor percebida pelo olho (saturação da cor). Cores monocromáticas possuem valores altos;
- tonalidade: relacionada à cor percebida. Vai do vermelho, amarelo para o verde e azul.

Dessa forma, cada cor assume valores de luminosidade, croma e tonalidade únicos (PUEBLA, 2004).

Contudo, a cor branca é bastante controversa. Uma abordagem clássica é que o branco é uma cor básica no sistema de cor, e é definida como o oposto do preto. O branco é reconhecido como sendo a cor com o maior valor de luminosidade, total ausência de tonalidade e de croma.

Para a formação da cor é necessária a presença do objeto, do observador e do iluminante. Os iluminantes são caracterizados por sua distribuição espectral e sua temperatura de cor. A fim de padronizar as leituras de cor, o CIE²⁶ - Comitê Internacional de Iluminação, sugere como iluminantes padrões para avaliação de cor, a luz do dia – D₆₅ e a luz incandescente tipo A

Além da padronização do iluminante, é importante conhecer a construção do instrumento de medição. Segundo Puebla (2004), considerando como a amostra é iluminada, temos duas famílias distintas de geometria:

- iluminação direcional: a amostra é iluminada por um raio de luz vindo em um determinado ângulo e é observada, pelo detector, em um ângulo diferente. O eixo do conjunto iluminante, objeto e eixo de observação formam um plano. Há a presença de anisotropia nessa geometria e devido a isso é recomendado realizar várias leituras variando a orientação da amostra para minimizar esse efeito. As configurações disponíveis são:
 1. geometria 45°/0° : amostra iluminada num ângulo de 45° e observada a 0° em relação à normal;
 2. geometria anular: para evitar a influência da orientação, alguns instrumentos têm muitos iluminadores posicionados em um anel introduzindo assim uma simetria da iluminação.

²⁶ CIE - International Commission on Illumination (em francês Commission Internationale de L'éclairage). Órgão mais respeitado mundialmente para medições de cor.

- iluminação difusa: a amostra é colocada em uma porta de uma esfera oca com paredes internas cobertas com um pigmento branco com reflexão altamente difusa. Nessa condição não ocorre anisotropia. As configurações disponíveis são:
 1. geometria $d/0^0$: a amostra é iluminada de forma difusa e observada em um ângulo de 0° em relação à normal. Utilizado para área de papel;
 2. geometria $d/8^0$: a amostra é iluminada de forma difusa e observada em um ângulo de 10° em relação à normal. A observação a 8° permite uma primeira avaliação do brilho da amostra. Utilizado na área têxtil.

Além das questões já relatadas, podemos distinguir dois tipos de instrumentos de acordo com o tipo de detecção da luz: o colorímetro e o espectrofotômetro.

No colorímetro, a luz refletida da amostra é examinada por três filtros simulando a função tri-estímulo²⁷ para um dado iluminante que faz parte desses filtros. Todos os resultados colorimétricos são gerados a partir dessa leitura e dessa forma, a menos que sejam substituído o filtro, o resultado não pode ser obtido para outro iluminante.

Para o espectrofotômetro, as amostras são medidas em espectros de reflectância. Uma vez que o espectro de reflectância é uma propriedade física da amostra, o cálculo dos dados colorimétricos para diferentes iluminantes e observadores pode ser facilmente realizada por meio de software.

Até esse ponto foram tratadas as questões de formatação do hardware para medição de cor. Outro componente importante na quantificação da cor é o software. São vários os modelos matemáticos envolvidos. Nessa revisão bibliográfica, serão apresentados apenas os modelos para medição da cor utilizados nesse trabalho. Em tecidos alvejados foi utilizado o modelo CIE para medir o grau de alvura e para os tecidos tintos foi utilizado o modelo CIE CMC para medir diferença de cor em relação à um padrão.

²⁷ Existem 3 tipos de cones no olho humano, cuja resposta à luz é máxima em Azul, Vermelho e Verde, respectivamente. São os valores X, Y e Z.

2.7.1 Grau de Alvura

Os modelos utilizados para medir o grau de alvura podem ser unidimensionais, representados por uma função linear $W=f(X,Y,Z)$ ou bidimensionais onde além do grau de alvura pode ser medido um desvio tintorial, bastante útil para avaliação da cor branca. Os principais são: Berger, Brancura ASTM, Stensby, Taube, unidimensionais e Ganz e Griesser, Brancura CIE, bidimensionais (PUEBLA, 2004).

O modelo de medição de Brancura CIE utiliza as equações a seguir (COLOR CALCULATIONS GUIDE, 2012):

$$WCIE = Y + 800 \cdot (x_0 - x) + 1700 \cdot (y_0 - y) \quad (30)$$

$$TCIE = 900 \cdot (x_0 - x) - 650 \cdot (y_0 - y) \quad (31)$$

sendo:

Y - valor de tri-estímulo para a amostra;

x_0 e y_0 - coordenadas do ponto acromático para um dado iluminante;

x e y - coordenadas da cor para a amostra, calculada considerando a condição iluminante/observador.

Os valores para os coeficientes são válidos para as condições de iluminante D65/10⁰. Entretanto, essas equações podem ser utilizadas com outros iluminantes mediante ajuste de dados.

O valor de desvio tintorial é interpretado como:

- TCIE > 0: branco com tonalidade esverdeada;
- TCIE < 0: branco com tonalidade avermelhada.

Esse modelo é o mais aplicado industrialmente e tem sido adotado por várias instituições como ISO, AATCC, ASTM, DIN, entre outras.

2.7.2 Diferença de cor

Da mesma forma que as medição de brancura, as medições de diferença de cor possuem uma série de modelos disponíveis, que utilizam espaços de cor definidos como L (eixo da luminosidade), a (eixo verde/vermelho), b (eixo azul/amarelo) ou L (eixo da luminosidade), C (croma), h⁰ (tonalidade).

O modelo matemático para medição de diferença de cor adotado nesse trabalho é o CMC ($l:c$), baseado no espaço L, C, h^0 e ponderado pelos fatores luminosidade e saturação. Ele é definido por equações de diferença de cor desenvolvidas pelo Comitê de Medição de Cor (CMC), da Sociedade de Tintureiros e Coloristas da Inglaterra e é baseado em um estudo da aceitabilidade das diferenças de cor em todas as regiões do espaço de cor.

As equações para o modelo são (AATCC Test Method 173-2009):

$$DE\ CMC = \sqrt{\left[\left(\frac{\Delta L}{l \cdot S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{c \cdot S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{S_H}\right)^2\right]} \quad (32)$$

$$S_L = \frac{0,040975L_{pad}}{1+0,01765L_{pad}} \quad (33)$$

exceto se $L < 16$ quando $S_L = 0,511$

$$S_C = \frac{0,0638C_{pad}}{1+0,0131C_{pad}} + 0,638 \quad (34)$$

$$S_H = (f * T + 1 - f)S_C \quad (35)$$

$$f = \sqrt{\frac{(C_{pad})^4}{[(C_{pad})^4 + 1900]}} \quad (36)$$

$$T = 0,36 + |0,4 \cos(h_{pad} + 35)| \quad (37)$$

exceto se $164^0 < h_{pad} < 345^0$ quando:

$$T = 0,56 + |0,2 \cos(h_{pad} + 168)| \quad (38)$$

sendo:

l – fator de correção para tolerância no eixo da luminosidade

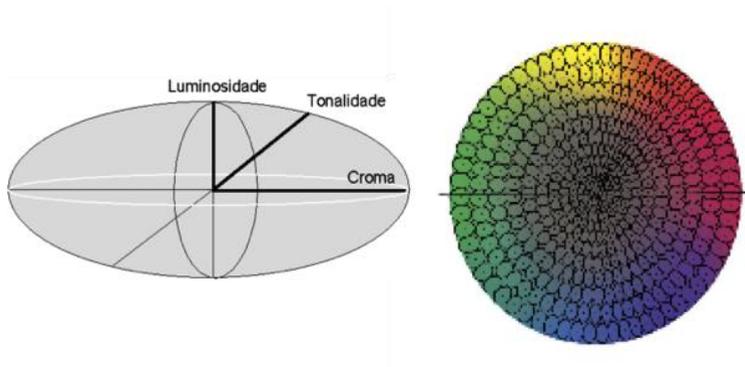
c - fator de correção para tolerância no eixo da saturação

$\Delta L, \Delta C$ e ΔH – diferença entre valores L, C, e h^0 entre padrão e amostra

S_L, S_C e S_H – fatores de correção para os semi-eixos.

Graficamente o modelo CMC (2:1), selecionado para o trabalho e tradicionalmente adotado na indústria têxtil pode ser representado pela Figura 22.

Figura 22 – Esquema para o espaço de cor CMC (2:1).



Fonte: Color Calculations Guide (2012).

Com base nas informações levantadas nesse capítulo, foram elaborados os planejamentos experimentais e realizados os ensaios a fim de obter resultados práticos para estabelecer os parâmetros do processo de alvejamento de tecido de malha em algodão utilizando ozônio, bem como compreendê-lo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento desse estudo. Os ensaios foram realizados no IFSC- Instituto Federal de Santa Catarina, Campus Jaraguá do Sul.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados foram apresentados nesse item, organizados pelo tipo do material: reagentes e produtos químicos, tecido, equipamentos e acessórios.

3.1.1 Reagentes e produtos químicos auxiliares

Os reagentes utilizados nos ensaios de alveijamento, grau de polimerização da celulose e tingimento foram todos de grau analítico, bem como a água utilizada em todos os métodos e procedimentos de testes, foi água destilada. Os produtos químicos auxiliares e corantes foram obtidos como amostras para testes em indústrias fornecedoras para o ramo têxtil e foram os mesmos empregados em processos industriais. O oxigênio utilizado foi gás oxigênio industrial fornecido pela empresa Air Liquide.

Para os experimentos de alveijamento foram utilizados:

- hidróxido de sódio²⁸;
- ácido acético;
- detergente/umectante industrial não-iônico;
- gás oxigênio industrial.

Para os experimentos de determinação do grau de polimerização da celulose foram utilizados:

- sulfato de cobre penta-hidratado;
- hidróxido de amônia;
- hidróxido de sódio.

Para os tingimentos das amostras alveijadas foram utilizados:

- detergente/umectante industrial não-iônico;
- cloreto de sódio;
- carbonato de cálcio²⁹;

²⁸ O termo encontrado comumente para esse produto químico na literatura relacionada à indústria têxtil é “Soda Cáustica”.

- corantes reativos bifuncionais amarelo, azul e vermelho, com temperatura de trabalho de 60⁰C.

3.1.2 Tecidos de malha

Os tecidos de malha foram produzidos a partir de fios construídos com 100% de fibras de algodão, nos títulos 24/1 Ne³⁰ e 30/1 Ne, na malharia piloto do IFSC – Campus Jaraguá do Sul e possuíam as especificações conforme Tabela 9.

Tabela 9 – Especificações dos tecidos de malha utilizados nos ensaios desse estudo.

Estrutura	Título de Fio (Ne)	Gramatura³¹ (g/m²)
Meia-malha	24/1	167
Meia-malha	30/1	140
Piquet simples	24/1	173
Piquet simples	30/1	93
Ribana canelada	24/1	272
Ribana canelada	30/1	163

Os ensaios para determinação dos parâmetros de alveamento foram todos realizados com tecido de malha em meia-malha construída com fio 24/1 Ne, de mesmo lote de fio e de mesmo lote de tecimento. Esse cuidado foi tomado para reduzir a interferência que variações na origem da fibra de algodão e/ou no fio de algodão possam ter no resultado do alveamento.

Para o estudo do novo processo em diferentes estruturas, foram realizados os ensaios com os demais tecidos de malha, onde não foi possível controlar a origem do fio e da fibra. No dia a dia da indústria, busca-se esse controle de lote e origem, mas em muitos casos há muita dificuldade em manter o mesmo lote para todas os tecidos de malha.

²⁹ O termo encontrado comumente para esse produto químico na literatura relacionada à indústria têxtil é “Barrilha Leve”

³⁰ Unidade de medida do “diâmetro” do fio. Mais precisamente, uma relação entre comprimento e massa de fibra.

³¹ Unidade de medida de “peso” para o tecidos. Tecnicamente, informa a massa de fio/fibra do tecido por metro quadrado.

Isso porque a própria fiação pode utilizar lotes de algodão diferentes em cada título de fio que está produzindo.

Não há um critério de tolerância normatizado por algum instituto oficial. O que ocorre no dia a dia das indústrias é que uma variação de até 5 pontos na escala de grau de alvura CIE [D65/10⁰], é aceitável, para que, após o beneficiamento final, não seja percebida nenhuma diferença significativa.

A quantidade de tecido de malha utilizada para cada ensaio foi de aproximadamente 5g.

3.1.3 Equipamentos e acessórios

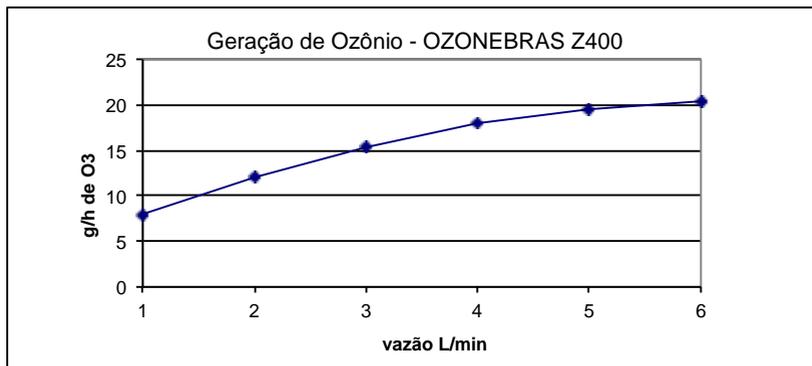
Na execução dos ensaios de alveamento foram utilizados o gerador de ozônio, o cilindro de oxigênio, a capela de exaustão, o aparelho de banho-maria, a estufa de secagem com circulação de ar e o espectrofotômetro para leitura das amostras. O gerador de ozônio e o espectrofotômetro possuem especificações relevantes ao estudo. Os demais itens, são de uso comum em laboratórios.

Para a geração do gás ozônio foi utilizado o gerador de ozônio da marca Ozonebras modelo Z400, ilustrado na Figura 23 e com capacidade de geração conforme Figura 24. O gás ozônio foi produzido por descarga corona. Esse equipamento trabalhou alimentado com gás oxigênio e o controle da vazão de gás de entrada foi realizado por um fluxômetro com escala de 1L/min até 12L/min.

Figura 23 – Gerador de Ozônio Ozonebras modelo Z400.



Figura 24 – Quantidade de ozônio gerado correspondente ao fluxo de alimentação de oxigênio para o equipamento Z400 – corrente elétrica de 5,8 A no painel.

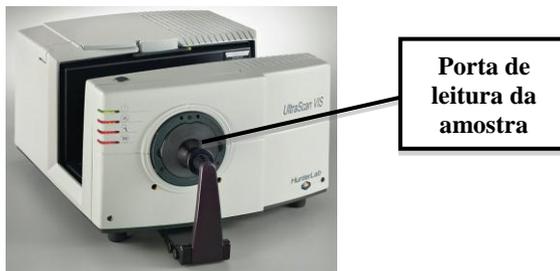


Fonte: Empresa Ozonebras.

Nas leituras de grau de alvura foi utilizado o espectrofotômetro HunterLab UltraScan Vis, Figura 25, que opera acoplado a um computador. Para compilação dos registros enviados pelo equipamento e cálculo dos valores através dos modelos³² adotados nesse estudo, foi utilizado o software EasyMatch QC v. 2.1.

O espectrofotômetro UltraScan VIS possui iluminação difusa e geometria $d/8^0$ (HUNTERLAB ULTRASCAN VIS BROCHURE, 2014). A área de abertura utilizada foi de 9,5mm e o espectrofotômetro foi calibrado em cada início de seção de leitura.

Figura 25 – Vista frontal do Espectrofotômetro HunterLab Ultrascan VIS.

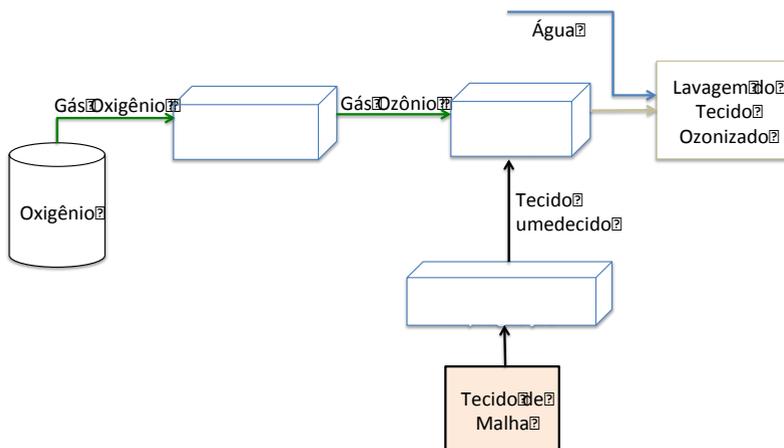


Fonte: Adaptado de HunterLab UltraScan VIS brochure (2014).

³² Grau de alvura: WI CIE [D65/10⁰] e diferença de cor: DE CMC (2:1).

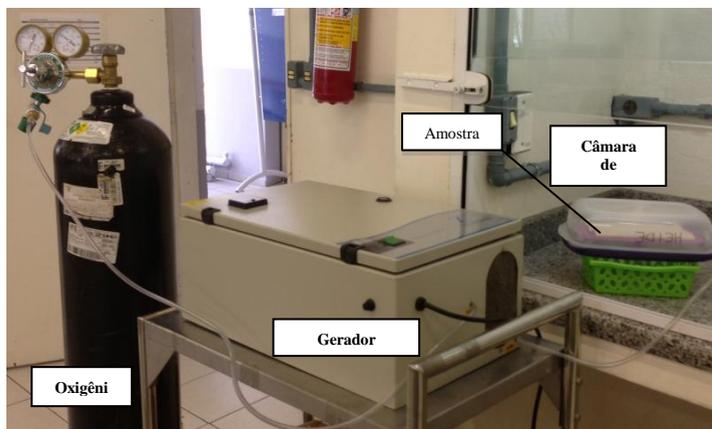
A Figura 26 mostra um fluxograma para ozonização, onde foi colocado o cilindro de oxigênio industrial, com saída do gás controlada pelo fluxômetro, acoplado ao gerador de ozônio. O ozônio gerado foi inserido na câmara fechada, com volume de 2,2 L, que continha o tecido umedecido com o banho de impregnação.

Figura 26 – Fluxograma para o processo de ozonização.



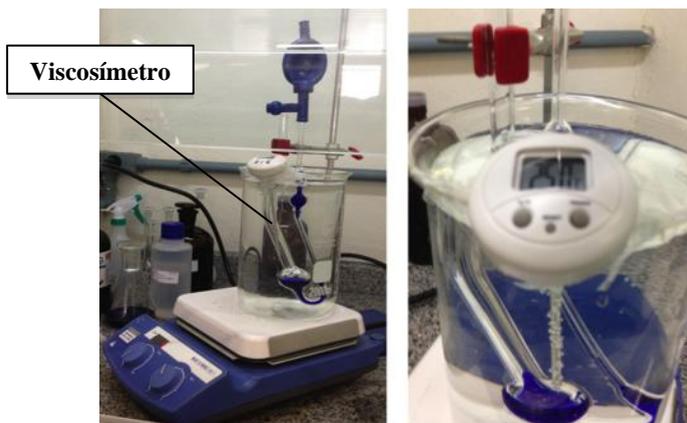
Na Figura 27 foi apresentada uma foto do aparato utilizado no processo de ozonização representado pela Figura 26.

Figura 27 – Aparato utilizado para ozonização.



Para a determinação do grau de polimerização da celulose foi utilizado: agitador com controle de temperatura, termômetro digital, Becker 2.000 mL, viscosímetro de Ostwald com capilar de 0,6 mm e cronômetro digital. Na Figura 28 foi ilustrada a montagem dos equipamentos e acessórios.

Figura 28 – Aparato utilizado para determinação do grau de polimerização da celulose.



Para o teste de determinação de resistência ao estouro em tecido de malha, foi utilizado o Equipamento Bursting Tester Manual, marca MESDAN, com anel de 30 mm. Esse equipamento foi mostrado na Figura 29.

Nos ensaios de tingimento realizados nas amostras de tecido alvejadas foram utilizados: balança analítica, equipamento para tingir HT Metalworking, ilustrado na Figura 30, espectrofotômetro HunterLab UltraScan UV-Vis, já especificado nesse capítulo, e estufa de secagem com circulação de ar.

O equipamento para tingir HT Metalworking possui 12 canecas de capacidade 150 mL cada, que ficam acopladas em uma base circular que gira. A velocidade de rotação foi de 60 rpm e o tempo de intervalo para inversão do sentido de rotação de 120 s.

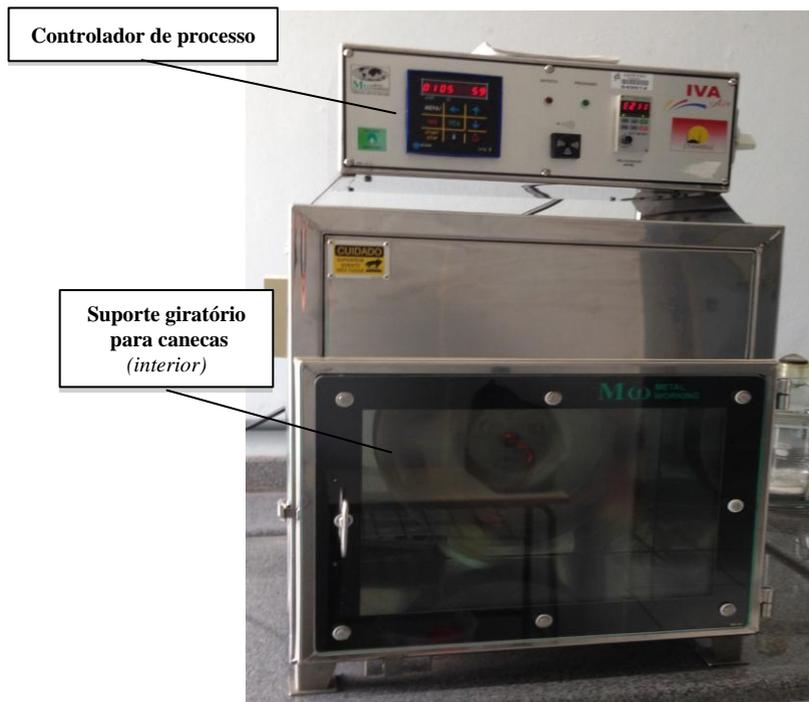
Esse equipamento possui controle eletrônico e automático das variáveis tempo e temperatura; e um controlador eletrônico que possibilita a programação dos passos do tingimento aumentando a confiabilidade e reprodutibilidade das condições de tingimento.

Figura 29 – Equipamento Bursting Tester Manual Mesdan.



Fonte: Empresa Mesdan.

Figura 30 – Equipamento para tingir HT Metalworking.



3.2 MÉTODOS

Nesse item estão descritos os métodos e procedimentos utilizados nesse estudo. Com exceção do alvejamento e do tingimento, os demais ensaios foram realizados tomando como referência normas de institutos oficiais, tais como: ABNT, AATCC, ASTM, NC e ISO. Todos os ensaios e testes foram realizados em ambiente de laboratório climatizado com temperatura de aproximadamente 21^oC.

3.2.1 Plano de ensaios para os parâmetros de processo e seleção de variáveis

Para a determinação dos parâmetros de processo de alvejamento, foi realizado um planejamento fatorial completo com ponto central e os experimentos foram separados em dois blocos, a fim de isolar a variável tempo. No primeiro bloco, os ensaios foram executados num tempo de 5 min para cada ensaio e no segundo bloco, num tempo de 25 min em cada ensaio.

Foram utilizados para cada bloco os fatores e níveis relacionados na Tabela 10. A seleção desses itens e das respectivas faixas de valores foi baseada na revisão bibliográfica, no conhecimento prático de produção dos processos e equipamentos convencionais, e nos resultados obtidos nos experimentos iniciais, cujas informações serão relatadas com maior detalhe posteriormente, no capítulo de Resultados e Discussões desse estudo.

Tabela 10 – Fatores e níveis utilizados no Planejamento Experimental Fatorial Completo com Ponto Central.

Fator	Nível (-)	Nível (+)	Ponto Central
pH	3	11	7
Conc. Umectante	0	1 g/L	0,5 g/L
% pick-up	15%	95%	55%
Vazão de O ₂	2 L/min	6 L/min	4 L/min

A seleção do fator pH foi fundamentada na revisão bibliográfica, onde foi verificada a existência de dois caminhos para a reação do ozônio, conforme a condição de pH do meio. Os níveis a serem estudados foram determinados pela condição de trabalho na indústria têxtil, onde de forma geral, o ácido acético ou o ácido cítrico, e o carbonato de sódio ou a solução de hidróxido de sódio, são os produtos comumente utilizados para correção de pH, sem que hajam outras

interferências nos processos. E, com esses produtos, os limites de pH 3 e 11 são facilmente atingidos e controlados.

A presença do umectante se fez necessária devido à presença de impurezas na fibra do algodão, ceras e graxas, que proporcionam hidrofobicidade ao tecido. Essa informação também foi obtida na revisão bibliográfica. Devido à essa propriedade do tecido, os processos que envolvem a presença de banhos tendem a ter resultados desuniformes. Complementando essa informação, na execução dos procedimentos de ensaios iniciais, foi bastante difícil umedecer a malha de maneira homogênea, principalmente quando os valores de pick-up eram baixos. Com relação à quantidade de uso, foi adotada a ausência de umectante para servir de referência e 1,0 g/L, que é a concentração usual recomendada pelos fornecedores desse tipo de produto.

Na revisão bibliográfica foi visto que em sistemas gás-líquido, quando o gás é pouco solúvel no líquido, caso do ozônio em água, a resistência da fase líquida é quem controla a transferência de massa. Por outro lado foi verificada a importância da presença da água para servir de veículo e transportar o ozônio até o interior da fibra, chegando até às fibrilas e microfibrilas. Assim, avaliando esses aspectos, e também as condições operacionais industriais, foi selecionado um pick-up mínimo de 15%, permitindo a presença da água e um máximo de 95% evitando uma quantidade excessiva de filme líquido. Operacionalmente, a condição de 15% é um pouco difícil de trabalhar, mas ainda possível pela aplicação do banho por spray seguido de foulardagem³³.

Por fim foi selecionado o fator vazão de oxigênio, que na realidade implica na concentração de ozônio. Esse fator foi identificado na revisão bibliográfica como sendo um dos itens que influenciam a velocidade de reação do ozônio, independente da reação ocorrer de forma direta ou indireta. Os limites de investigação foram selecionados com base na informação técnica da capacidade de geração de ozônio do gerador disponível para realização dos trabalhos e do fluxômetro de controle de vazão do gás oxigênio. Assim, o mínimo ficou em 2L/min devido à capacidade de medição do fluxômetro e o máximo em 6L/min, pois nesse ponto o aproveitamento do oxigênio na geração do ozônio deixa de ser proporcional ao aumento da vazão, conforme pode ser observado na Figura 24.

O fator tempo havia sido selecionado inicialmente para ser investigado simultaneamente com os demais no planejamento fatorial, já que pelas informações da revisão bibliográfica, o tempo interfere na

³³ Processo de espremedura em cilindros.

cinética das reações do ozônio. Contudo, os resultados iniciais demonstraram que o tempo estava mascarando os resultados de significância estatística para os demais fatores. Assim, optou-se por trabalhar com o tempo em dois blocos e posteriormente estudá-lo a parte, com os demais fatores já definidos.

Até aqui foram selecionados os fatores relacionados à variáveis independentes.

Como variável dependente foi estudado o grau de alvura resultante após o alveijamento. Não existe um valor padrão adotado na indústria para o grau de alvura em um tecido pré-alveijado ou alveijado. Cada unidade industrial estabelece um valor de trabalho adequado ao seu produto final. Como referência obtida pela prática industrial do ramo têxtil, tem-se que para um tecido pré-alveijado, o grau de alvura esteja entre 50 e 55 WI CIE; e que, para um tecido alveijado, o grau de alvura seja em torno de 60 WI CIE. Nesse estudo, o objetivo será atingir o grau de alvura de pré-alveijamento, pois esse é mais representativo em termos de volume de produção.

O planejamento com ponto central foi selecionado para evitar que um comportamento não linear dos fatores pudesse ser observado (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). A partir da aplicação da ferramenta do planejamento fatorial completo 2^4 , foi elaborada uma tabela onde ficaram estabelecidas as condições para cada ensaio a ser realizado. Assim, a Tabela 11 resume os ensaios de alveijamento a serem executados. Os resultados de grau de alvura obtidos foram tratados estatisticamente e forneceram as informações relacionadas ao comportamento de cada fator em relação ao grau de alvura e à interação entre eles. A partir dessa análise foi possível determinar as melhores condições para alguns fatores.

Após a obtenção da análise estatística dos fatores pH, presença de umectante e pick-up, foi estudada a variável tempo em conjunto com a vazão de oxigênio, completando a determinação dos parâmetros de processo. Esse procedimento foi descrito mais adiante nesse capítulo.

3.2.2 Procedimento para o alveijamento

Como relatado anteriormente, nesse trabalho, o processo em questão será estudado para atingir o grau de alvura do pré-alveijamento. Entretanto, para realizar o pré-alveijamento ou o alveijamento, necessitam-se apenas de ajustar os parâmetros de processo para elevar ou reduzir o grau de alvura. Assim, no decorrer desse documento, esse tratamento

será mencionado sempre de forma genérica, como processo de alveamento.

Tabela 11 – Planejamento fatorial completo 2^4 com ponto central.

Ensaio	Bloco	pH	Umectante (g/L)	Pick-up (%)	Vaz. O ₂ (L/min)
1		11	1	95	6
2		11	1	95	2
3		11	1	15	6
4		11	1	15	2
5		11	0	95	6
6	1	11	0	95	2
7		11	0	15	6
8		11	0	15	2
9		3	1	95	6
10	t=5min	3	1	95	2
11		3	1	15	6
12		3	1	15	2
13		3	0	95	6
14		3	0	95	2
15		3	0	15	6
16		3	0	15	2
17		7	0,5	55	4
<hr/>					
18		11	1	95	6
19		11	1	95	2
20		11	1	15	6
21		11	1	15	2
22	2	11	0	95	6
23		11	0	95	2
24		11	0	15	6
25		11	0	15	2
26	t=25 min	3	1	95	6
27		3	1	95	2
28		3	1	15	6
29		3	1	15	2
30		3	0	95	6
31		3	0	95	2
32		3	0	15	6
33		3	0	15	2
34		7	0,5	55	4

O procedimento de cada ensaio de alveijamento foi realizado conforme os passos a seguir:

- foi pesado cerca de 5g de tecido de malha crua em balança analítica;
- foi preparado 50 ml de banho considerando o pH e o % de Umectante planejado para cada ensaio;
- foi regulado o fluxômetro para ajustar a vazão de oxigênio conforme o especificado para cada ensaio;
- foi impregnado o tecido de malha com o banho deixando um pick-up de arraste conforme especificado para cada ensaio;
- foi posicionado o tecido de malha em um recipiente fechado de 2,2 L;
- foi injetado o ozônio no recipiente, pelo tempo determinado para o ensaio, sem que esse tivesse contato direto com o tecido de malha na entrada;
- após a ozonização, o tecido de malha foi lavado em um Becker com 100 mL de água destilada a 60⁰C por 5 minutos;
- o tecido alvejado foi seco em estufa com circulação de ar a 60⁰C;
- depois de o tecido estar seco e climatizado, o grau de alvura foi medido no espectrofotômetro.

Alguns cuidados na execução dos ensaios foram necessários para que houvesse uma boa reprodutibilidade dos resultados. Antes do primeiro ensaio do período, manhã ou tarde, ou após algum tempo onde o ambiente de teste ficava sem receber o ozônio, foi necessário saturar novamente a câmara com ozônio antes de inserir a amostra. Assim, esse passo adicional de saturação da câmara foi realizado em todos os ensaios de início de período.

Outra observação relevante foi a posição da entrada do ozônio, que deveria estar distante pelo menos alguns centímetros do tecido. Em alguns ensaios, os quais foram descartados, a entrada do ozônio ficou muito próxima e gerou uma mancha amarelada no tecido. Assim, na montagem do aparato foi utilizada uma distância de 3 cm entre o tecido e a mangueira de entrada de ozônio.

No controle de pick-up de arraste foi utilizada uma balança analítica para verificar o volume de água presente na amostra, já que a escala de teste foi bastante reduzida. Também foi feita a impregnação e

conservada a amostra em câmara fechada até a utilização da mesma para evitar perda de umidade para o ambiente.

3.2.3 Obtenção das curvas de referência para ajuste de grau de alvura

Após a conclusão dos ensaios de alvejamento da Tabela 11, foram compilados os resultados e tratados estatisticamente através do programa Statistica v. 10. A partir da análise estatística, foram definidos os melhores valores para os fatores de pH, concentração de umectante e % de pick-up.

O grau de alvura pode ser ajustado conforme a necessidade da indústria. Devido a esse fato, para as variáveis vazão de oxigênio e tempo, foram construídas curvas de referência para seleção do resultado conforme o grau de alvura desejado e a condição mais econômica para cada situação em particular.

Assim, foram construídas duas curvas Grau de Alvura x Tempo: uma com vazão de oxigênio de 2L/min e outra com vazão de oxigênio de 6 L/min. Cada curva foi elaborada com cinco condições de tempos: 5, 10, 15, 20 e 25 min e os demais parâmetros obtidos no planejamento, conforme Tabela 12. As etapas para realização dos ensaios de alvejamento foram as descritas no item 3.2.2. Procedimento para o alvejamento.

Tabela 12 – Curva Grau de Alvura x Tempo.

Vazão de Oxigênio 2L/min		Vazão de Oxigênio 6L/min	
Ensaio	Tempo (min)	Ensaio	Tempo (min)
35	5	40	5
36	10	41	10
37	15	42	15
38	20	43	20
39	25	44	25

Os resultados de grau de alvura para as amostras tratadas nas condições da Tabela 12 foram plotados em relação ao tempo e assim construídas as curvas de referência.

Após a seleção de todos os fatores, foram realizados três alvejamentos conforme os procedimentos do item 3.2.2, nas condições selecionadas para validar o processo.

3.2.4 Aplicação do processo de alveamento com ozônio em diferentes estruturas de malha.

O processo de alveamento proposto também foi aplicado em algumas amostras de tecidos de malha com estruturas de tecimento, título de fio e gramaturas diferentes, conforme Tabela 9, a fim de verificar o grau de alvura atingido e compará-lo com a estrutura de meia-malha, utilizada como referência nesse estudo.

Os procedimentos utilizados para o alveamento foram os do item 3.2.2 e as condições de processo foram as mesmas aplicadas na validação do processo proposto.

3.2.5 Determinação do grau de alvura e da diferença de cor

As medições do grau de alvura dos tecidos alvejados e a medida de diferença de cor dos tecidos tintos foram realizadas conforme orientações das normas técnicas: ABNT NBR ISO 105-J01:2008 Têxteis — Ensaio de solidez da cor. Parte J01: Princípios gerais para a medição da cor de superfície e ABNT NBR ISO 105-J02:2011 Têxteis — Ensaio de solidez da cor. Parte J02: Avaliação instrumental do grau de branco relativo.

A amostra foi dobrada duas vezes, formando quatro camadas de tecido a fim de evitar a passagem de luz. Foi utilizada abertura com área de 9,5mm e iluminante D65/10⁰. As leituras foram realizadas em quatro pontos diferentes da amostra.

Nesses ensaios alguns cuidados foram importantes, tais como: deixar a amostra climatizar por 24 horas antes da leitura em ambiente com umidade relativa do ar próximo a 65% e temperatura de 21⁰C, e deixar a amostra climatizar aberta para evitar vincos.

3.2.6 Determinação do grau de polimerização da celulose

Uma das formas de se obter o grau de polimerização da celulose é através de uma medida de viscosidade, utilizando um Viscosímetro Capilar. Nessa metodologia, a celulose é dissolvida em uma solução de sulfato de cobre amoniacal (CUOXAM), formando uma solução cuja viscosidade pode fornecer um valor proporcional ao grau de polimerização.

Outra forma apresentada pela literatura utiliza o sistema N,N – Dimetilacetamida/Cloreto de Lítio, onde a fibra de algodão é dissolvida e analisada por cromatografia de permeação em gel (LEWIN, 2007).

Para esse estudo, foi utilizado o método do cuproamônio (CUOXAM), adaptado da norma cubana NC 40-55 (1984). Os procedimentos foram aplicados ao tecido cru e às amostras alvejadas com ozônio obtidas nas curvas de Grau de alvura x Tempo.

A solução de CUOXAM foi preparada dissolvendo-se 160 g de sulfato de cobre penta-hidratado em 800 mL de água destilada. Após, foram adicionados 896 mL de hidróxido de amônio P.A. e transferiu-se essa solução para um balão volumétrico de 2 L, sendo o volume completado com água destilada. Foram tomados os cuidados exigíveis no preparo e manuseio dos reagentes e soluções.

Em frascos erlenmeyers de 250 ml, contendo 50 mL da solução CUOXAM, foram adicionadas as amostras de massa previamente determinadas e, em seguida, adicionado a cada frasco 4 mL de solução de NaOH 20%. As soluções de ensaio foram mantidas em agitação por 2h, climatizadas a 25 °C e, em seguida, foi avaliado o tempo de efusão das soluções em um viscosímetro capilar de Ostwald, para o posterior cálculo de viscosidade. Os ensaios foram acompanhados de um teste em branco contendo 50 mL de Cuoxam e 4 mL de solução de NaOH 20%.

Para a determinação do grau de polimerização, foram calculadas primeiramente as viscosidades específica (η_e) e intrínseca $[\eta]$, utilizando as equações 39 e 40, respectivamente. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi calculada pela equação de Schulz e Blaschke (Equação 40), conforme a norma NC 40-55 (1984).

$$\eta_e = \frac{t}{t_0} - 1 \quad (39)$$

onde:

t – tempo de efusão da solução de ensaio (s)

t_0 – tempo de efusão da solução de referência (s)

$$[\eta] = \frac{\eta_e/C}{1+k*\eta_e} \quad (40)$$

onde:

η_e – viscosidade específica (adimensional)

C – concentração da solução celulósica (g/100 mL)

k – constante, cujo valor é 0,28 para ensaio a 25 °C (NC 40-55, 1984)

Com os dados de viscosidade intrínseca a 25 °C, foi obtido o grau de polimerização pela equação de Staudinger (Equação 41), conforme a norma NC 40-55 (1984).

$$[\eta] = K' * GP \quad (41)$$

onde:

$[\eta]$ – viscosidade intrínseca (dL/g)

K' – constante, cujo valor é $6,1 \times 10^{-3}$ para ensaio a 25 °C (NC 40-55, 1984)

O fator de dano (S) foi calculado pela equação 42, considerando que o substrato é formado por celulose natural. Segundo a norma NC 40-55 (1984), os critérios de aceitabilidade do fator de dano são:

- Ótimo: menor ou igual a 0,2;
- Aceitável: maior que 0,2 e menor que 0,41;
- Ruim: maior ou igual a 0,41.

$$S = \frac{\log\left[\left(\frac{2000}{x}\right) - \left(\frac{2000}{y}\right) + 1\right]}{\log(2)} \quad (42)$$

onde:

x – grau de polimerização depois do processo químico aplicado

y – grau de polimerização antes do processo químico

2.000 – valor médio do grau de polimerização da celulose natural

Esse procedimento foi aplicado a uma amostra de tecido de malha no estado “cru” para servir de valor inicial, e nas amostras alvejadas com ozônio nas condições das duas curvas de referência.

3.2.7 Determinação da resistência ao estouro em tecido de malha pelo método do diafragma.

O teste de resistência ao estouro é um procedimento comumente utilizado na indústria têxtil, o qual avalia a resistência do tecido quando submetido a um esforço. Esse teste é bastante simples e rápido, e fornece um valor que, se comparado a um valor padrão, particular para

cada estrutura de tecido de malha, identifica a possibilidade de dificuldades em processos posteriores, tais como furos de agulha na confecção³⁴, furos de agulha no bordado, entre outras, ocasionados por baixa resistência nos tecidos.

Esse teste é aplicado na indústria têxtil nos desenvolvimentos de novos tecidos de malha e após tratamentos químicos e/ou físicos onde possa ter ocorrido algum dano.

Para esse estudo, foi adotado o procedimento regulamentado pela ABNT NBR 13.384:1995 Material têxtil - Determinação da resistência ao estouro e do alongamento ao estouro - Método do diafragma, adaptado ao tamanho da amostra disponível. Para a realização desses ensaios utilizou-se o equipamento Bursting Tester Manual da Mesdan com anel para amostras de 30 mm. As amostras foram submetidas à pressão hidrodinâmica até o estouro.

O valor de referência, utilizado na indústria, para o tecido de meia-malha 100% em algodão é 5 bar. Valores acima indicam boa resistência e valores abaixo, resistência comprometida, ou seja, o tecido pode não resistir aos processos posteriores. Esse parâmetro de resistência ao estouro varia conforme o tipo de fibra com que o tecido foi construído e com a estrutura de tecimento. A origem desse valor não foi encontrada na literatura, mas foi proveniente de prática comum dentro do segmento de produção de tecidos de malha.

Foram realizados os ensaios nas amostras de tecido cru e alvejado com ozônio, obtidas nas curvas de Grau de Alvura x Tempo. Após, foi registrado o valor da pressão atingida em cada ensaio.

3.2.8 Procedimento para tingimento

Após o processo de alvejamento, o tecido em geral, passa por um processo de tingimento a fim de agregar cor ao produto final. Assim, para verificar os efeitos do novo processo de alvejamento na continuidade do processo de beneficiamento do tecido, foram realizados os tingimentos das amostras obtidas utilizando o processo de alvejamento proposto.

O processo de tingimento com corantes reativos foi executado conforme as etapas a seguir:

- foram pesadas 3 amostras de tecido de malha alvejadas

³⁴ Um furo de agulha ocorre quando o atrito provocado pela agulha e/ou linha, rompe o fio de construção do tecido ocasionando um pequeno buraco, que aumenta de tamanho com o uso e lavagem do tecido.

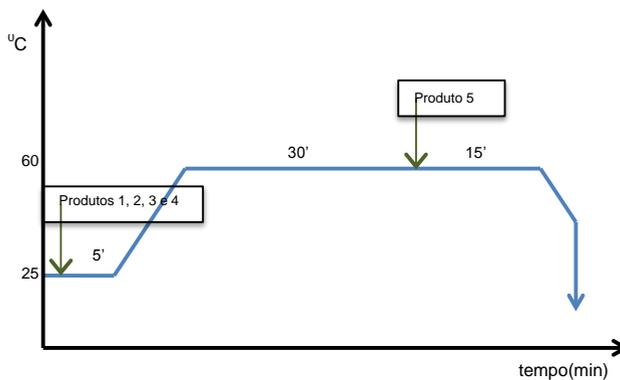
- com ozônio e 3 amostras de tecido de malha alvejadas com peróxido de hidrogênio, com cerca de 5g cada;
- foram calculadas as quantidades de corantes seguindo a receita de 1% de corante em relação ao peso de tecido de malha seco e RB 1:10. A concentração de eletrólito foi de 40 g/L e de álcali 10 g/L. Foram feitos teste com corante amarelo, vermelho e azul;
 - em um caneco para tingimento foram adicionados os produtos 1 a 4, na quantidade e ordem conforme Tabela 13;
 - após, o banho foi agitado para homogeneização e uma amostra alvejada com ozônio e outra amostra alvejada com peróxido de hidrogênio, totalizando 10 g de tecido de malha, foram colocadas juntas no mesmo caneco;
 - foram realizados os tingimentos aquecendo o banho à temperatura de 60 °C e deixando nesse patamar por 30 min;
 - após, foi adicionado o álcali, produto 5 da Tabela 13, a fim de atingir um pH próximo de 11 e deixado por mais 15 min a 60 °C;
 - o banho foi resfriado a 40°C e as amostras foram retiradas;
 - foi efetuada a lavagem das amostra em água corrente por 5 min.
 - as amostras alvejadas com ozônio foram avaliadas depois de secas nos quesitos: uniformidade de tingimento, presença de manchas ou outros defeitos e variação de cor DE CMC 2:1 medida no Espectrofotômetro HunterLab UltraScan VIS. Foi utilizado como padrão a amostra alvejada com peróxido de hidrogênio e tinta na mesma cor.

Tabela 13 – Receita de tingimento.

Componentes	Amarelo	Vermelho	Azul
1 - Água destilada (mL)	70	70	70
2 - NaCl (g)	4	4	4
3 - Corante (g)	0,01	0,01	0,01
4 - Solução de detergente 100 g/L (mL)	10	10	10
5 - Solução de CaCO ₃ 200g/L (mL)	20	20	20

As etapas do procedimento de tingimento foram resumidas na Figura 31, também utilizando a Tabela 13 como referência para os produtos. A etapa de lavagem não consta na Figura 31.

Figura 31 – Representação gráfica para os parâmetros de tingimento.



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse projeto foi desenvolvido dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC e faz parte do grupo de pesquisa de Desenvolvimento Tecnológico Têxtil, coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza. O grupo possui vários temas de trabalho, dentre eles: Racionalização do uso de água, Adsorção, Biodegradação e Nanofiltração aplicados a Processos Têxteis, Corantes Naturais aplicados a Processos Têxteis, Alveijamento, Estampagem e Tingimento.

Entretanto, esse estudo de Alveijamento utilizando Ozônio é pioneiro. Alguns trabalhos do grupo relacionados ao tratamento de efluentes já utilizaram e ainda utilizam Ozônio em suas atividades. Mas, com aplicação específica na preparação de tecidos de malha para tingimento, esse é o primeiro trabalho do grupo.

Diante desse contexto, foram registradas a seguir, informações as quais foram tratadas como resultados iniciais, e que foram relevantes para atingir os objetivos propostos.

O início das atividades foram embasadas em processos conhecidos de alveijamento. A operação de um processo convencional de alveijamento ocorre com a imersão do tecido de malha em um banho³⁵ com temperatura próxima da ebulição, contendo um oxidante, um álcali forte e um tensoativo. Assim, como a ideia inicial era testar um novo oxidante, a princípio, foram conservadas algumas práticas do processo convencional.

A seleção de fatores a serem estudados, inicialmente foram baseados nas variáveis operacionais necessárias para o processo convencional, ou seja: pH, temperatura, concentração de oxidante, presença de aditivos químicos, tempo e relação de banho³⁶ (RB). E, os valores iniciais para esses fatores também tiveram uma influência dos valores já utilizados para esse tipo de processo.

Além da influência nas variáveis de trabalho, inicialmente o equipamento utilizado para realizar o alveijamento, foi uma barca³⁷ em

³⁵ Esse termo é utilizado no ramo têxtil em substituição ao termo técnico solução. Ex.: banho de alveijamento - solução de álcali, oxidante e outros, onde é realizado o alveijamento.

³⁶ É a relação entre o peso de material (kg) e o volume de banho (L). Ex.: RB 1:20 – utiliza-se 20 L de banho para cada 1 kg de material

³⁷ Equipamento industrial onde são realizados os processos de alveijamento e tingimento. Serve para todos os tipos de tecido.

escala de laboratório, ilustrada na Figura 32. Quanto ao gerador de ozônio, esse era de baixa capacidade de formação do oxidante, adequado para tratamento de água.

Figura 32. Barca utilizada para os ensaios iniciais do processo de alveijamento com Ozônio.



Entretanto, essas condições não produziram nenhum alveijamento no tecido de malha. Foi necessário se desprender das ideias e conceitos convencionais, aprofundar os conhecimentos relacionados ao ozônio, para que fosse possível alcançar algum branqueamento. A partir disso, foi reduzida a escala para a aplicação do processo em um Becker e testado o processo em várias condições adversas: amostra seca, amostra umedecida e amostra em banho.

Foi verificado que a amostra umedecida produziu bons resultados, onde houve um branqueamento. Nas demais amostras, não foi notado nenhum efeito. Dessa forma, foi identificada a necessidade da presença de água, mas que o excesso dela também inibia o branqueamento. Esse resultado ficou de acordo com as informações a respeito de solubilidade e transferência de massa do ozônio levantadas na revisão bibliográfica.

Outra observação importante foi que o gás ozônio deveria ser aplicado em uma câmara, diretamente no ar, para melhor aproveitamento. Ele não deveria ser aplicado em banho, como em processos de tratamento de água, que inspiraram o início dos trabalhos, pois o banho dificultava a chegada do gás na fibra, já que a solubilidade do ozônio em água é limitada (CONTRERAS, 2002).

A partir desses primeiros ensaios, foram estabelecidas as novas condições de trabalho e o aparato para realização dos ensaios de alvejamento, os quais foram relacionados e descritos no capítulo Materiais e Métodos.

Atualmente, existem equipamentos tipo Jet³⁸, já aplicados industrialmente, que utilizam relações de banho muito baixas para processos de tingimento. Esses processos são realizados através da aplicação de spray com a solução de tingimento sobre o tecido de malha. A tecnologia envolvida nesse estudo pode aproximar-se desse conceito, entretanto, aplicado ao alvejamento. Nesse caso, seriam mantidas a nomenclatura relação de banho e o processo em batelada. Seria feita a umectação do tecido de malha com o banho proposto, através do spray, e inserido o gás ozônio dentro do Jet, onde fica circulando o tecido de malha, servindo de câmara de ozonização.

Além dessa alternativa, foi possível identificar a possibilidade de trabalho em sistema semi-contínuo. A nomenclatura para quantidade de banho presente passaria a ser '*pick-up*'³⁹. Seria feita uma impregnação do banho em foulard⁴⁰, e a aplicação do ozônio ocorreria em uma câmara semelhante à câmara de vaporização em processos estampados.

As duas alternativas devem ser aprofundadas para efetivamente se tornarem possibilidades de equipamentos viáveis. Contudo, a partir desses resultados preliminares, a quantidade de água foi tratada como pick-up de impregnação, devido à facilidade na execução nos experimentos. Contudo, a evolução dos estudos é que determinará a nomenclatura correta, de acordo com o tipo de processo/equipamento a ser aplicado industrialmente: batelada (Jet) ou semi-contínuo.

Depois de delineadas as condições de ensaio, foram realizados vários planejamentos experimentais e executados os ensaios e análises estatísticas. Contudo, somente a variável tempo foi significativa estatisticamente em todos eles. A partir daí, foi visto que a variável tempo deveria ser tratada à parte, a fim de permitir que as demais variáveis independentes pudessem ser avaliadas de forma estatística sem serem mascaradas. Um caso semelhante foi relatado por Rodrigues e

³⁸ Equipamento mais utilizado industrialmente para alvejamento e tingimento de tecido de malha.

³⁹ Percentual de água absorvida e arrastada pelo tecido de malha. Ex.: pick-up 55% em uma amostra de 10g – está presente no tecido 5,5g de banho para uma amostra de 10g de tecido.

⁴⁰ Equipamento que possui uma caixa para impregnação e cilindros para espremedura.

Iemma (2009), onde o tempo foi retirado do planejamento experimental e tratado à parte, em um estudo cinético.

Dessa forma, com o tratamento estatístico em separado da variável tempo, também foi criada uma ferramenta de análise na forma de um gráfico, o qual permitiu um ajuste de tempo conforme o grau de alvura desejado.

Outro ponto importante a ser registrado foi que o processo de alveamento deveria conter duas etapas: oxidação e lavagem posterior. A função da etapa de oxidação foi degradar o conteúdo não-celulósico que necessitava ser removido a fim de preparar o tecido para os processos subsequentes. A função da etapa de lavagem foi remover os subprodutos da oxidação e as impurezas solúveis presentes no tecido tratado.

Conforme visto na revisão bibliográfica, a oxidação com o ozônio, em geral, não leva à mineralização completa. Assim, sobram componentes, que com o passar de alguns dias, deixam a malha amarelada novamente. Dessa forma, a lavagem posterior remove esses componentes e impurezas que ainda restam, completando o processo e preservando o grau de alvura.

No processo convencional também temos essa condição de etapa de oxidação e etapa de lavagem, onde algumas vezes são realizadas até duas lavagens consecutivas para eliminação completa de contaminantes. Essa informação deve ser levada em conta na avaliação da quantidade de efluente gerado pelo processo como um todo.

4.1 ALVEJAMENTO

Os resultados para as amostras alvejadas serão apresentados abordando: a definição dos valores para os fatores estudados, a qualidade da amostra proporcionada pelo processo, o consumo de água e a geração de efluente, as curvas de referência e a validação das condições de processo selecionadas.

4.1.1 Parâmetros de processo

Os resultados apresentados a seguir, foram obtidos pelos ensaios realizados em escala de laboratório, baseados no planejamento experimental, onde foram processadas amostras de aproximadamente 5 g de tecido de malha em cada ensaio. Cada amostra de tecido de malha foi impregnada com água ou solução de umectante, exposta ao ozônio na etapa de oxidação e lavada na sequência. As leituras para determinar

o grau de alvura foram realizadas em espectrofotômetro, e em quatro pontos diferentes. O valor médio e o desvio padrão de cada tratamento estão nas Tabelas 14 e 15.

Esses resultados foram compilados e tratados estatisticamente pelo Software Statistica v. 10.0. Foi adotado o nível de significância estatística de 5% e foram analisados os resultados considerando como erro os resíduos do modelo. Os dois blocos de tempo foram tratados separadamente.

Para os ensaios do bloco de tempo 5 min de ozonização foram obtidos os coeficientes de regressão relacionados na Tabela 16, onde estão destacados os fatores com significância estatística para um nível de 5%: vazão de oxigênio, % pick-up e a interação entre % pick-up e pH.

Tabela 14 - Resultados para os ensaios de alveamento com tempo de 5 min.

Teste	pH	Umec- tante (g/L)	Pick -up (%)	Vaz. O ₂ (L/ min)	Grau de Alvura WI CIE D65/10 ⁰	
					Média	DP
1	11	1	95	6	39,71	1,46
2	11	1	95	2	32,96	6,29
3	11	1	15	6	44,30	2,70
4	11	1	15	2	36,31	2,99
5	11	0	95	6	44,25	3,55
6	11	0	95	2	38,89	5,38
7	11	0	15	6	43,23	1,89
8	11	0	15	2	40,87	2,47
9	3	1	95	6	48,57	2,82
10	3	1	95	2	44,78	3,23
11	3	1	15	6	52,29	1,58
12	3	1	15	2	37,71	3,24
13	3	0	95	6	53,72	0,68
14	3	0	95	2	48,71	2,04
15	3	0	15	6	48,57	1,55
16	3	0	15	2	42,09	3,85
17	7	0,5	55	4	48,22	2,53

Tabela 15 – Resultados para os ensaios de alveamento com tempo de 25 min.

Teste	pH	Umec- tante (g/L)	Pick -up (%)	Vaz. O ₂ (L/ min)	Grau de Alvura WI CIE D65/10 ⁰	
					Média	DP
1	11	1	95	6	61,08	0,97
2	11	1	95	2	63,23	1,53
3	11	1	15	6	58,41	4,00
4	11	1	15	2	56,29	1,84
5	11	0	95	6	64,81	0,87
6	11	0	95	2	67,96	0,85
7	11	0	15	6	64,49	4,39
8	11	0	15	2	63,09	0,89
9	3	1	95	6	70,73	0,40
10	3	1	95	2	69,97	0,61
11	3	1	15	6	64,78	1,95
12	3	1	15	2	61,20	4,77
13	3	0	95	6	69,45	0,72
14	3	0	95	2	68,69	0,79
15	3	0	15	6	63,46	3,91
16	3	0	15	2	67,24	1,58
17	7	0,5	55	4	72,63	0,67

Tabela 16 – Coeficientes para regressão para a resposta grau de alvura nos ensaios de 5 min de ozonização.

Fatores	Coef. regr.	Erro padrão	t(57)	p	Estimativas por intervalo (95%)	
					L inf	L sup
Média	37,27	3,27	11,39	<0,0001	30,71	43,82
(1)Vaz. O₂	2,06	0,64	3,21	0,0022	0,78	3,34
(2)Pick-up	13,23	3,65	3,62	0,0006	5,91	20,54
(3)Umectante	-2,86	3,06	-0,93	0,3539	-9,00	3,27
(4)pH	-0,06	0,34	-0,18	0,8613	-0,74	0,62
1 x 2	-0,82	0,61	-1,35	0,1820	-2,04	0,40
1 x 3	0,87	0,49	1,79	0,0793	-0,10	1,84
1 x 4	-0,06	0,06	-0,95	0,3438	-0,18	0,06
2 x 3	-4,81	2,43	-1,98	0,0523	-9,67	0,05
2 x 4	-0,94	0,30	-3,09	0,0031	-1,55	-0,33
3 x 4	-0,13	0,24	-0,54	0,5895	-0,62	0,35

Dessa forma, a equação obtida para o modelo foi:

$$\text{Grau de Alvura} = 37,27 + 2,06x_1 + 13,23x_2 - 0,94x_1x_2 \quad (43)$$

Foi realizada a análise de variância (ANOVA) e descrita na Tabela 17. O valor de $F_{3,64,0,05} = 2,754$ foi encontrado na Tabela de porcentagem da distribuição F, 5% (RODRIGUES e IEMMA, 2009). O valor de F_{calc} foi 7,56 vezes maior que o valor de F_{tab} , indicando que o assim que o modelo é válido para análise, porém, não atendeu ao critério de significância estatística, mínimo 10 vezes, para predição de resultados de grau de alvura (BARROS, SCARMINIO e BRUNS, 1996). O percentual de variação explicada (R^2) foi de 0,6899, confirmando a deficiência de ajuste do modelo como no teste para o fator F.

Foi acrescentado, na análise estatística, o *check* de curvatura, e identificado que o modelo linear não é o mais adequado. A inclusão dos pontos axiais permitiria a obtenção de um modelo com maior precisão. Entretanto, da forma como os intervalos de valores para os fatores do planejamento foram selecionados, não permitiram realizar os ensaios para os pontos axiais e complementar os resultados (RODRIGUES e IEMMA, 2009). Isso explica o resultado pobre para o valor de ajuste dos dados, R^2 , obtido. Em um próximo estudo seria interessante reprogramar os intervalos das variáveis e refazer o planejamento para permitir a obtenção de outros modelos.

Tabela 17 – Análise de variância para os resultados de grau de alvura dos ensaios de ozonização com tempo de 5 min.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F
Regressão	838,36	3	279,45	20,80
Resíduos	859,74	64	13,43	
Total	1698,11	67		

Entretanto, apesar dos resultados não tão robustos como indicado no teste do fator F e no R^2 , o gráfico de valores observados x previstos demonstrou uma dispersão dos pontos em torno da reta de ajuste, conforme Figura 33. E, a Figura 34 mostrou que no gráfico normal dos resíduos os pontos ficaram alinhados com a reta, indicando a normalidade dos resíduos. Assim, baseado nesses resultados, foi entendido que o modelo forneceria uma boa análise para os fatores e assim foram avaliadas as superfícies de resposta.

Figura 33 - Valores previstos x valores observados de grau de alvura para o bloco de ozonização de 5 min.

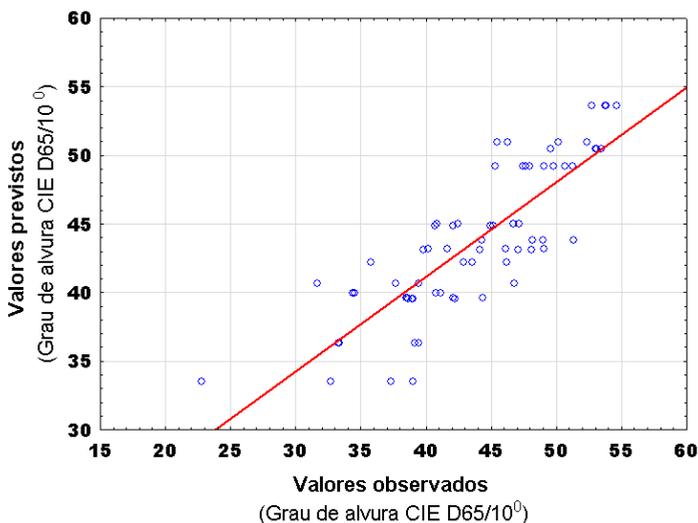
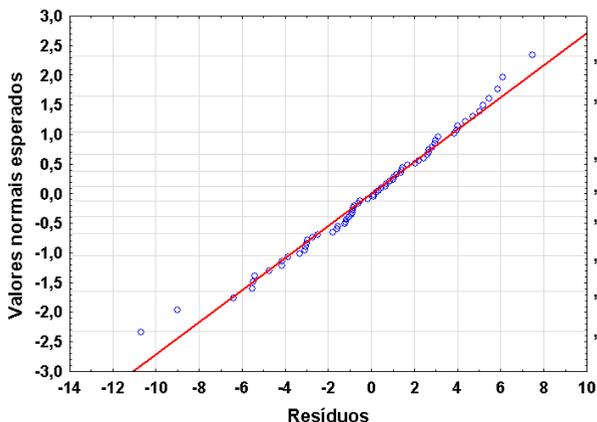


Figura 34 – Gráfico normal dos resíduos para o bloco de ozonização de 5 min.



Considerando os fatores com significância estatística para o modelo, foram avaliadas primeiramente as superfícies de resposta para a vazão de oxigênio e % pick-up e para a interação entre % pick-up e pH. As superfícies de resposta estão ilustradas nas Figuras 35 e 36.

Figura 35 – Superfície de resposta para o grau de alvura em função da vazão de oxigênio e do % pick-up para o bloco de 5 min de ozonização.

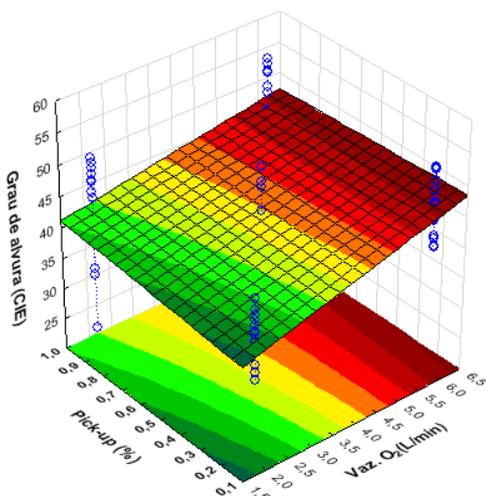
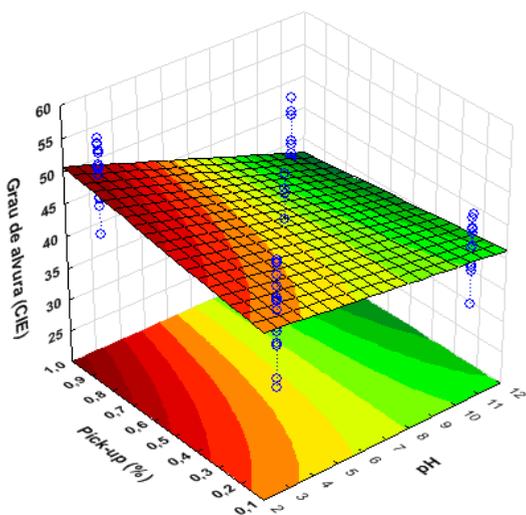


Figura 36 – Superfície de resposta para o grau de alvura em função do pH e do % pick-up para o bloco de 5 min de ozonização.



Para o bloco de ozonização de 5 min, o aumento da disponibilidade de oxigênio, o que proporcionou uma concentração maior de ozônio, incrementou o resultado de grau de alvura, como era esperado e relatado na revisão bibliográfica. Esse fato ocorreu em todos os valores de pick-up estudados. Isso foi explicado pela baixa solubilidade do ozônio na água, conforme visto na revisão bibliográfica. Quanto maior a concentração de ozônio do gás na camada limite gás-líquido desde o início do processo, maior foi o gradiente de transferência de massa do gás para o líquido, até atingir o limite de solubilidade. A partir daí, a resistência do líquido é que passou a determinar a velocidade com que o ozônio chegou ao interior da fibra. Em tempos curtos de processo, a influência da fase de saturação do líquido foi maior, tendo melhores resultados em valores maiores de vazão de oxigênio. Assim, o valor de melhor desempenho para o fator vazão de oxigênio foi 6L/min de oxigênio.

Quanto ao valor de %pick-up, tanto na Figura 35 como na Figura 36, o aumento do %pick-up elevou o resultado de grau de alvura, mas de forma bastante modesta. Foi entendido que, como o tempo de processo é baixo, o filme de líquido não chega a ficar saturado com o ozônio (não atua como uma resistência à transferência de massa), servindo apenas de transporte ao interior da fibra.

A exceção ocorreu com pH alcalino, onde houve um decréscimo do grau de alvura, indicando o comportamento de interação apresentado na análise estatística. O pH alcalino do meio fez com que a reação de oxidação do ozônio fosse por meio indireto. Nesse caso, a reação não foi seletiva e ocorreu indiscriminadamente, permitindo que o radical hidroxila gerado fosse consumido por substâncias presentes no meio, prejudicando o rendimento da reação de oxidação do conteúdo não-celulósico. Já o pH ácido proporcionou um branqueamento maior, o que correspondeu às informações levantadas na revisão bibliográfica, onde foi visto que o ozônio reage seletivamente com compostos orgânicos nessa condição. E, as substâncias que dão cor à fibra presentes nos constituintes não-celulósicos são compostos orgânicos a serem eliminados.

Outro ponto considerado foi a operação de um foulard, onde um valor acima de 50% de pick-up produz uma boa condição de trabalho. Dessa forma, para tempos curtos de processo, buscando condições mais econômicas e considerando que o ganho de grau de alvura foi pequeno com o aumento do %pick-up, foi adotado o limite de operação como melhor valor para o fator % pick-up, ou seja 55%.

A Figura 37 também demonstrou o acréscimo de grau de alvura com o aumento da disponibilidade de ozônio para todos os valores de pH estudados. Além disso, foi observado claramente que as reações em pH ácido foram mais eficazes no branqueamento do tecido de malha, confirmando os resultados apresentados até o momento. Entretanto, em pH ácido, a fibra do algodão pode sofrer hidrólise ácida, comprometendo a resistência da fibra (LEWIN, 2007). Dessa forma, o melhor valor para o fator é o pH neutro, que coincide com a melhor condição operacional, já que esse é aproximadamente o pH do banho de impregnação.

Para o fator concentração de umectante, uma informação interessante foi verificada na Figura 38. Foi observado que o umectante consumiu ozônio, atuando como um soluto a ser degradado (HOIGNE e BADER, 1983). Isso ficou evidenciado pois a presença desse produto implicou em redução do grau de alvura em baixas vazões de oxigênio, onde a disponibilidade de ozônio era menor. E, nessa condição, quanto maior foi a quantidade de umectante, menor foi o branqueamento do tecido de malha.

Figura 37 – Superfície de resposta para o grau de alvura em função do pH e da vazão de oxigênio para o bloco de 5 min de ozonização.

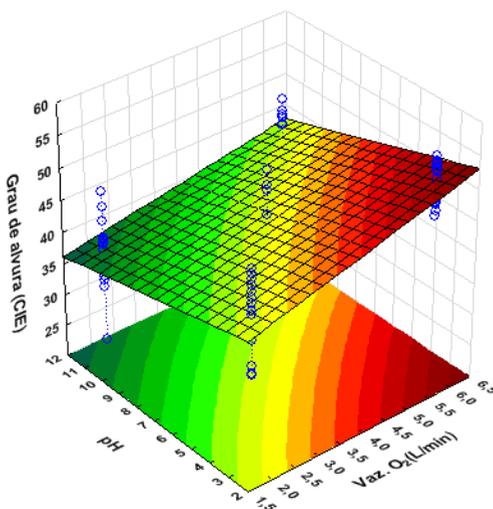
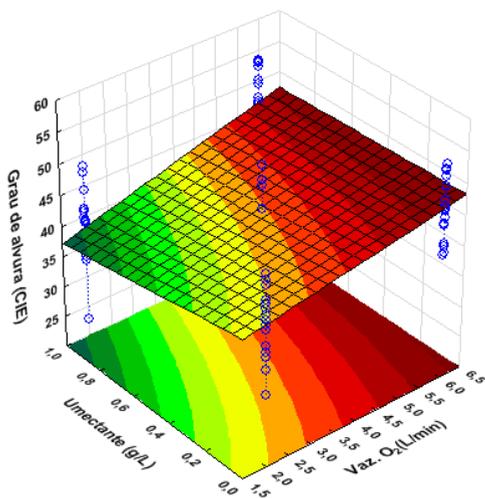


Figura 38 – Superfície de resposta para o grau de alvura em função da concentração de umectante e da vazão de oxigênio para o bloco de 5 min de ozonização.



Entretanto, em termos operacionais num processo industrial, o umectante é necessário para viabilizar a impregnação de forma homogênea. Então, a quantidade de umectante indicada deve ser a mínima necessária para garantir a qualidade no processo de impregnação. Como valor inicial foi selecionado o valor mínimo recomendado pelo fornecedor do produto, 0,5 g/L.

A fim de completar os estudos dos parâmetros de processo, a mesma análise foi realizada para o bloco de ozonização de 25 min. Os coeficientes de regressão obtidos estão na Tabela 18. O fator %pick-up e a interação entre pH e concentração de umectante foram significativos estatisticamente para um nível de significância de 5%.

Considerando os fatores e interações significativos foi obtida a equação 44 para o modelo, baseada nos resultados de grau de alvura alcançados nos ensaios com 25 min de aplicação de ozônio.

Tabela 18 – Coeficientes para regressão para a resposta grau de alvura nos ensaios de 25 min de ozonização.

Fatores	Coef. regr.	Erro padrão	t(57)	p	Estimativas por intervalo (95%)	
					L inf	L sup
Média	64,49	2,88	22,40	<0,0001	58,73	70,25
(1)Vaz. O2	0,18	0,56	0,31	0,7543	-0,95	1,30
(2)Pick-up	8,17	3,21	2,54	0,0137	1,74	14,61
(3)Umectante	-3,02	2,69	-1,12	0,2669	-8,42	2,37
(4)pH	-0,01	0,30	-0,03	0,9727	-0,61	0,59
1 x 2	-0,56	0,53	-1,04	0,3025	-1,62	0,51
1 x 3	0,57	0,43	1,33	0,1894	-0,29	1,42
1 x 4	-0,02	0,05	-0,45	0,6512	-0,13	0,08
2 x 3	3,66	2,14	1,71	0,0920	-0,62	7,93
2 x 4	-0,29	0,27	-1,08	0,2866	-0,82	0,25
3 x 4	-0,60	0,21	-2,81	0,0068	-1,03	-0,17

$$\text{Grau de alvura} = 64,49 + 8,17 x_2 - 0,60 x_3 x_4 \quad (44)$$

Foi realizada a ANOVA, conforme Tabela 19. O valor encontrado na tabela de porcentagem da distribuição F, 5% (RODRIGUES e IEMMA, 2009) foi $F_{2,65,0,05} = 3,143$. Assim, o valor de F_{calc} foi 6,73 vezes maior que o valor de F_{tab} , indicando que a alteração do tempo de processo não modificou a robustez do modelo. Da mesma forma que na investigação para 5 min de ozonização, o modelo é válido para análise, porém, não atendeu ao critério de significância estatística, mínimo 10 vezes, para predição de resultados de grau de alvura (BARROS, SCARMINIO e BRUNS, 1996). O percentual de variação explicada (R^2) foi de 0,5960, confirmando novamente a deficiência de ajuste do modelo como no teste para o fator F. O acréscimo do *check* de curvatura na análise estatística também identificou que o modelo linear não foi o mais adequado. A inclusão dos pontos axiais ajudaria a melhorar essa condição.

As Figuras 39 e 40, também tiveram comportamento semelhantes ao processo com 5 min onde os valores previstos se distribuíram em torno da reta de ajuste e os resíduos próximo à reta de normalidade, com um desempenho levemente inferior, o que também foi identificado pelo valor do R^2 . Ainda assim, o modelo foi identificado como viável para análise e foram apresentadas as superfícies de resposta.

Tabela 19 – Análise de variância para os resultados de grau de alvura dos ensaios de ozonização com tempo de 25 min.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F
Regressão	838,36	3	279,45	20,80
Resíduos	859,74	64	13,43	
Total	1698,11	67		

Figura 39 - Valores previstos x valores observados de grau de alvura para o bloco de ozonização de 25 min.

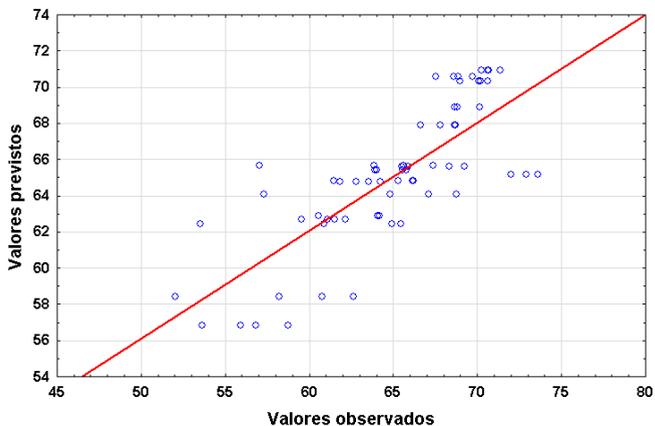
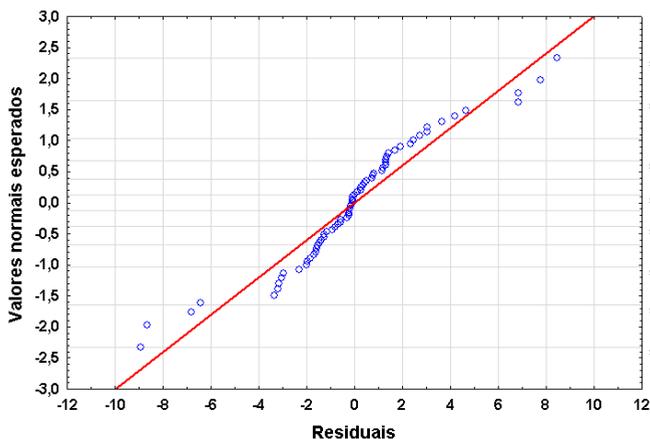


Figura 40 - Gráfico normal dos resíduos para o bloco de ozonização de 25 min.



Para avaliação do fator % pick-up foram consideradas as Figuras 41 e 42.

Figura 41 – Superfície de resposta para o grau de alvura em função do % pick-up e da vazão de oxigênio para o bloco de 25 min de ozonização.

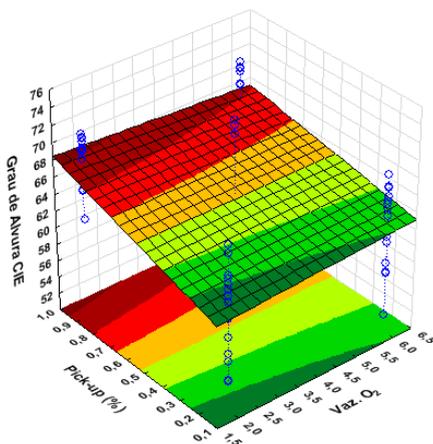
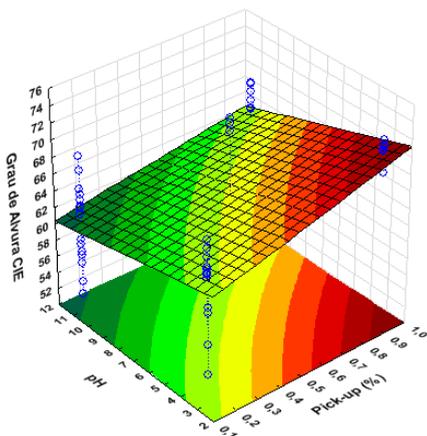


Figura 42 – Superfície de resposta para o grau de alvura em função do pH e do % pick-up para o bloco de 25 min de ozonização.

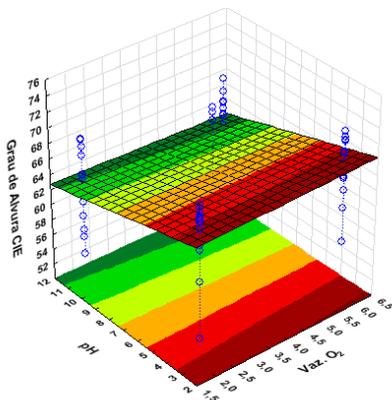


Para tempos de processo mais longos, foi observado que para um % pick-up maior, foi obtido um aumento significativo no grau de alvura. Isso foi atribuído ao fato da presença de mais água conseguir dissolver um maior volume de ozônio, já que houve tempo suficiente, e transportá-lo até a fibra favorecendo as reações de oxidação e consequentemente atingindo um grau de alvura mais elevado. Assim, para tempos mais longos, % pick-up maiores produziram melhores resultados. Na Figura 42 também ficou evidenciado o ganho de grau de alvura com o aumento da presença de água traduzida no fator %pick-up.

Contudo, o objetivo desse estudo foi atingir um grau de alvura entre 50 e 55 WI CIE D65/10⁰. Nessa condição, o pick-up 55% selecionado para tempos curtos já atinge o grau de alvura necessário. Assim, levando em conta todas as discussões feitas a respeito do fator %pick-up, foi selecionado o percentual de pick-up em 55%, como melhor condição de trabalho a ser utilizada daqui em diante.

Com relação ao fator pH, o comportamento foi semelhante independente do tempo de processo. As Figuras 36, 37, 42 e 43 mostraram que os melhores resultados foram em pH mais ácido, o que indicou que as reações de oxidação que produziram o branqueamento do tecido ocorreram da forma direta. Mas, devido à possibilidade de hidrólise ácida da fibra, o pH neutro foi selecionado como melhor opção. E, nesse caso, os dois caminhos de reação devem ser considerados. Então, a partir desses resultados e discussões, ficou selecionado o pH neutro como melhor valor para o fator pH.

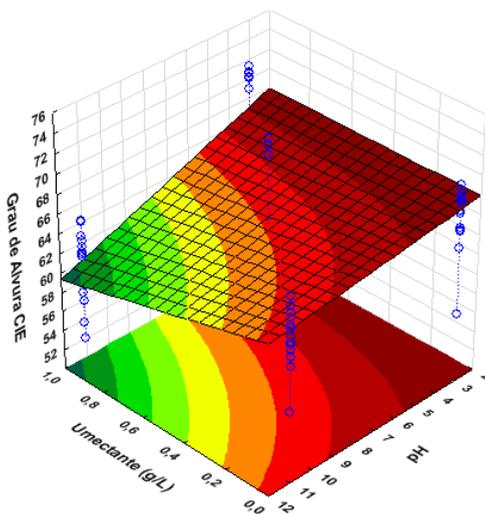
Figura 43 – Superfície de resposta para o grau de alvura em função do pH e da vazão de oxigênio para o bloco de 25 min de ozonização.



As Figuras 41 e 43 demonstraram que para tempos mais longos de processo, o acréscimo de vazão de oxigênio (maior concentração de ozônio) produziu uma elevação pequena ou até resultados piores de grau de alvura. Aqui ficou identificado que o filme de líquido ficou saturado com o ozônio e o excesso não conseguiu chegar à fibra. Desse modo, o ozônio não foi aproveitado proporcionalmente ao aumento de sua disponibilidade. Em tempos longos de processo, ao contrário da análise de tempos curtos, o aumento da concentração de ozônio não produziu maior grau de alvura do tecido. Levando em conta que o ozônio possui um custo de geração, a melhor condição para esse fator em tempos longos foi de baixa vazão de oxigênio, 2L/min.

Como esse fator teve um comportamento diferente com o tempo de processo, não foi selecionado um valor específico. Foram construídas as curvas de referência para seleção do tempo de processo de acordo com o grau de alvura desejado em dois valores de vazão de oxigênio, a saber: 2 L/min e 6L/min.

Figura 44 – Superfície de resposta para o grau de alvura em função do pH e da concentração de umectante para o bloco de 25 min de ozonização.



Com relação à concentração de umectante foi observado o mesmo comportamento independente do tempo de processo. Foi identificada uma interação entre o fator pH e a presença de umectante, e visto que em pH bastante baixo, o umectante não consumiu ozônio, não prejudicando a reação de oxidação. Contudo, essa condição não é viável para esse processo de alveijamento.

À vista disso, como esse estudo foi realizado em escala laboratorial, foi selecionada a menor quantidade recomendada pelo fabricante do produto, 0,5 g/L, que visa apenas conferir ao tecido uma boa distribuição do banho de impregnação. Mas, em situação real, esse parâmetro poderia ser otimizado. Contudo, uma informação muito importante foi obtida desses ensaios: o uso do umectante influencia nas reações do ozônio, diminuindo a capacidade de alveijamento.

A partir desses resultados, foram delimitados os fatores. Os valores selecionados foram: pH neutro, % de pick-up de 55% e concentração de umectante 0,5 g/L.

4.1.2 Qualidade do alveijamento

Além dos valores para os parâmetros, os resultados obtidos forneceram outras informações relevantes. Foi possível obter o desvio padrão das leituras e assim avaliar a qualidade do alveijamento no tecido obtido com esse novo processo, através da homogeneidade do grau de alvura obtido. Quanto mais homogêneas as amostras alvejadas, melhor o resultado do processo. Os resultados estão nas Tabelas 14 e 15, apresentadas anteriormente.

Foi identificado que os valores de desvios padrões do grau de alvura obtidos em ensaios executados em 5 minutos de ozonização foram superiores aos desvios para ensaios executados em 25 minutos de ozonização. Assim, o aumento do tempo de processo contribui para melhor homogeneização do grau de alvura no tecido alvejado. Então, ele influencia no valor de grau de alvura alcançado e na qualidade desse valor.

Porém, os desvios não foram significativos para invalidarem o processo. Pela prática de avaliação de cor visual utilizada em processos produtivos, sabe-se que uma diferença de até 5 pontos CIE no grau de alvura não compromete o resultado final do tecido tinto.

Entre os ensaios realizados com tempo de 5 min, tem-se dois que se destacaram com desvios padrões mais altos, a saber: ensaio 2 e ensaio 6. Nesses, o desvio foi relativamente maior que os demais. Para esses casos, houve uma baixa disponibilidade de ozônio (vazão de oxigênio

2L/min) e uma barreira maior de banho (pick-up 95%). Além desses dois fatores, havia o pH alcalino, o qual foi visto anteriormente, demonstrou resultados menos efetivos. Dessa forma, foi verificado que, o conjunto dessas condições além de não serem ideias para a obtenção do grau de alvura desejado, produziram amostras de mais baixa qualidade no quesito homogeneidade de grau de alvura.

Nos ensaios realizados com tempos de processo de 25 minutos, os tratamentos 3, 7, 12 e 15 obtiveram os maiores desvios padrões. As condições de processo que se repetiram foram a baixa quantidade de banho presente (pick-up 15%) e a alta disponibilidade de ozônio (vazão de oxigênio de 6 L/min). Nesse caso, ficou evidenciado um possível ataque à celulose, fato que será discutido posteriormente nesse estudo.

4.1.3 Consumo de água e geração de efluente

Outros resultados interessantes a serem discutidos estão relacionados à quantidade de água consumida e à quantidade de efluente gerado. Conforme mencionado anteriormente, o processo proposto possui uma etapa de oxidação e uma etapa de lavagem. Na etapa de oxidação, foi consumido somente 55% do peso do tecido de malha em litros de água. Ou seja, para cada 1 kg de tecido de malha processada na etapa de oxidação, foram consumidos 0,55 L de água, enquanto em um processo convencional são consumidos em torno de 6 a 8 L na mesma etapa. O consumo da etapa de lavagem é o mesmo para os dois processos, mais 6 a 8 L de água para cada 1 kg de tecido de malha. Desse modo, foi obtida uma economia significativa no consumo de água: 45% de redução.

Da mesma forma, o efluente gerado também foi reduzido na mesma ordem de grandeza, pois a fonte de geração são as águas utilizadas nas etapas de oxidação e lavagem.

Assim sendo, para fins de cálculo de viabilidade econômica de implantação industrial, essas reduções devem ser consideradas, além do benefício de redução de impacto ambiental.

4.1.4 Curvas de referência Grau de alvura x tempo

Com os parâmetros até então definidos, foram realizados novos ensaios e construídas as duas curvas de referência Vazão de Oxigênio x Tempo, com valores de vazão de 2 L/min e 6 L/min. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 20 e 21, e na Figura 45.

Foi possível observar e confirmar alguns dos resultados já comentados nesse capítulo. Para esses ensaios, o comportamento de maior desvio padrão também ocorreu para o tempo e a vazão de oxigênio mais baixos, caracterizando menor homogeneidade no alvejamento da amostra. Entretanto, o valor obtido ainda ficou dentro de níveis aceitáveis.

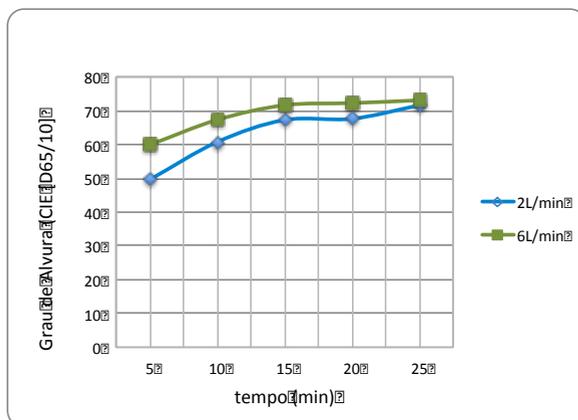
Tabela 20 - Dados para curva de referência: vazão de oxigênio de 2 L/min.

Tempo (min)	Grau de Alvura WI CIE D65/10 ⁰				Média	Desvio padrão
	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4		
5	45,65	47,25	52,16	53,53	49,65	3,28
10	62,13	58,66	60,66	61,64	60,77	1,33
15	67,17	68,17	67,37	66,55	67,32	0,58
20	68,66	68,18	66,09	67,69	67,66	0,97
25	71,65	72,42	72,23	70,27	71,64	0,84

Tabela 21 - Dados para curva de referência: vazão de oxigênio de 6 L/min.

Tempo (min)	Grau de Alvura WI CIE D65/10 ⁰				Média	Desvio padrão
	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4		
5	59,53	59,7	60,45	60,05	59,93	0,35
10	68,06	67,75	67,99	65,57	67,34	1,03
15	70,74	72,29	71,9	71,78	71,68	0,57
20	73,04	71,84	71,84	73,04	72,44	0,60
25	73,55	71,86	73,41	73,68	73,13	0,74

Figura 45 - Curvas de referência: Grau de alvura x tempo.



Na Figura 45, foi identificado que a maior disponibilidade de ozônio proporcionou maior alveijamento, como era de se esperar. Porém, isso ocorreu principalmente para os tempos mais baixos. Para os alveijamentos realizados com tempo de 25 minutos, os resultados de grau de alvura ficaram muito próximos nas duas vazões de oxigênio, indicando que o aproveitamento do ozônio gerado não foi proporcional ao aumento da vazão de oxigênio. Assim, essa condição de tempo de 25 min foi identificada como “não interessante” para ser selecionada a fim de compor os parâmetros de processo.

De fato, foi verificado que a partir de 15 min de aplicação de ozônio, em ambas as curvas, o ganho de grau de alvura ficou bastante modesto, não caracterizando uma seleção cuja relação custo/benefício fosse proveitosa para esse parâmetro.

Outro ponto a ser mencionado é que o grau de alvura para o tempo de 25 min foi praticamente o mesmo indicando um limite técnico para a variável dependente grau de alvura.

Os valores de grau de alvura obtidos para a curva de vazão de oxigênio de 2L/min, atingiram os dois níveis de alveijamento utilizados na indústria: pré-alveijamento e alveijamento, conforme explicado anteriormente nesse documento; sendo essa curva interessante para ser utilizada na seleção do tempo de processo.

No caso da curva com vazão de oxigênio de 6 L/min, essa já iniciou com um grau de alvura superior ao utilizado em pré-alveijamentos, a saber, entre 50 e 55 WI CIE [D65/10⁰]. Assim, foi visto que essa curva não deveria ser considerada na seleção do tempo de processo. Pois, o tempo de processo necessitaria ser muito reduzido, o que operacionalmente se torna uma fonte de erro, já que, qualquer desvio no tempo passa a ser significativo no resultado de branqueamento e pode comprometer o resultado final.

Assim, a curva de referência construída com vazão de oxigênio de 2L/min foi selecionada para o ajuste de tempo e grau de alvura. Dessa forma, mais um parâmetro ficou definido: a utilização de vazão de oxigênio de 2 L/min, ou fornecimento de 12 g/h de ozônio.

Nesse estudo, o tempo se mostrou como a variável mais adequada para ajustar o grau de alvura. Para a obtenção de um grau de alvura entre 50 e 55 WI CIE [D65/10⁰], faixa correspondente ao pré-alveijamento, foi utilizada a curva de vazão de oxigênio 2 L/min e então selecionado um tempo de processo de 7 minutos de ozonização, finalizando assim, a definição dos parâmetros estudados.

4.1.5 Validação das condições de processo

A fim de confirmar a eficiência do processo, foi aplicado o processo de alveijamento com ozônio nas condições selecionadas, no tecido de meia-malha, em triplicata. Os resultados de grau de alvura obtidos, bem como o desvio padrão para avaliação da homogeneidade estão na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados para o processo de alveijamento com ozônio proposto em tecido de malha.

Teste	Grau de Alvura WI CIE D65/10 ⁰				Média	Desvio padrão
	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4		
1	53,51	52,67	53,73	54,73	53,66	0,73
2	56,73	52,37	56,68	55,80	55,40	1,79
3	55,85	56,53	54,80	55,23	55,60	0,65
Geral					54,88	0,87

O grau de alvura médio entre os ensaios ficou dentro da faixa esperada para amostras pré-alveijadas. Também o desvio padrão obtido entre os ensaios apresentou um valor aceitável. Além disso, foram analisadas as amostras individualmente e cada uma atendeu ao valor esperado de grau de alvura e desvio padrão. Assim, foi validada a curva de referência com vazão de oxigênio de 2 L/min ou 12 g/h de ozônio.

Em resumo, os parâmetros de processo ficaram definidos como: pH neutro, % de pick-up de 55%, concentração de umectante de 0,5 g/L, fornecimento de 12 g/h de ozônio e tempo de 7 min. Essas condições foram trabalhadas sempre em escala laboratorial. Em um próximo estudo, essas condições poderiam ser otimizadas em escala industrial, em conjunto com o desenvolvimento de um equipamento específico ou com a aplicação em um equipamento existente.

4.2 DEGRADAÇÃO DA CELULOSE

Após a confirmação dos resultados para os parâmetros de processo selecionados, foi estudada a condição de degradação da celulose frente ao tratamento proposto. Para isso, foi feita a medida do grau de polimerização, pelo método descrito no item 3.2.6. Apesar de, somente a curva de referência de vazão de 2 L/min ter sido validada, os ensaios de determinação do grau de polimerização foram realizados para

as duas curvas. Os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 46 e nas Tabelas 23 e 24.

Figura 46 – Grau de polimerização da celulose e fator de dano após tratamento de alveijamento com ozônio.

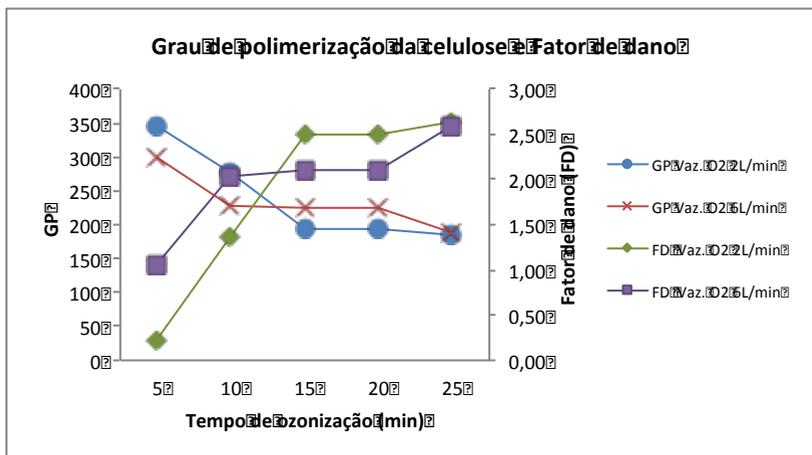


Tabela 23 – Grau de polimerização para amostras da curva de referência de vazão de oxigênio 2 L/min.

Tempo (min)	GP	% Red. do GP	FD
5	345	2,99	0,23
10	278	21,82	1,36
15	195	45,30	2,50
20	195	45,14	2,49
25	185	48,07	2,63

Tabela 24 – Grau de polimerização para amostras da curva de referência de vazão de oxigênio 6 L/min.

Tempo (min)	GP	% Red. do GP	FD
5	298	16,22	1,06
10	229	35,59	2,04
15	224	37,12	2,11
20	223	37,22	2,11
25	188	47,09	2,59

O mesmo experimento foi realizado em amostra de tecido de malha crua, do mesmo lote utilizado no restante do estudo. O resultado

obtido foi: grau de polimerização da celulose igual a 356, sendo esse valor tomado como valor inicial de controle.

Foram comparados os valores obtidos nas amostras tratadas com o valor da amostra crua e verificado que houve degradação química na celulose. Ou seja, o ozônio oxidou as impurezas, mas também reagiu com a celulose em todos os ensaios.

O fator tempo influenciou significativamente na degradação da celulose. Isso foi verificado nas duas curvas. Porém, com o cálculo complementar do Fator de Dano, foi identificado que somente o tempo de 5 minutos para curva de vazão de oxigênio de 2 L/min atendeu ao requisito de máximo aceitável de 0,4.

Da mesma forma, o acréscimo da vazão de oxigênio também potencializou o ataque químico à celulose, comprometendo o uso de altas concentrações de ozônio, como no caso da curva de vazão de oxigênio de 6 L/min.

Assim, devido ao grau de alvura elevado e à degradação da celulose, a curva de vazão de oxigênio 6 L/min foi descartada e não foi utilizada.

Foi realizada uma análise complementar, aplicada na indústria têxtil em etapas de desenvolvimento de novos tecidos de malha, após alterações de processos químicos, após reprocesso de lotes, entre outros. Os ensaios realizados determinaram a resistência do tecido de malha ao estouro. Os resultados para as duas curvas de referência são apresentados na Tabela 25.

Para identificar uma possível perda de resistência do tecido, da mesma forma como no teste de grau de polimerização de celulose, um ensaio com uma amostra de tecido de malha crua, do mesmo lote das alvejadas, foi realizado. O tecido de malha crua resistiu a 7,4 bar de pressão exercida pela membrana do equipamento antes de estourar.

Tabela 25 – Resultados para os ensaios de resistência de tecido de malha ao estouro.

Tempo (min)	Vazão 2 L/min		Vazão 6 L/min	
	P (bar)	% Redução	P (bar)	% Redução
5	7,0	5,41	6,2	16,22
10	6,4	13,51	5,7	22,97
15	5,8	21,62	5,6	24,32
20	5,8	21,62	5,2	29,73
25	5,3	28,38	4,6	37,84

Para o tecido de malha em estrutura de meia-malha de composição 100% algodão, o valor mínimo de pressão a que o tecido deve resistir para evitar problemas em processos posteriores é de 5 bar. Esse valor de referência foi obtido pela experiência prática no processo industrial. Cada combinação fibra e estrutura de tecimento, possuirá um valor específico de resistência ao estouro. Contudo, tecidos de malha que resistem a 5 bar, resistem bem aos processos comuns da indústria têxtil e de vestuário.

Foram analisados os resultados obtidos e verificado que a amostra do teste realizado com a combinação vazão de oxigênio de 6 L/min e tempo de 25 min não resistiu à pressão mínima necessária. Essa condição de processo foi reprovada pois provocou perda relevante de resistência no tecido. Os demais ensaios, tanto para as amostras da curva de vazão de oxigênio 2 L/min como 6 L/min demonstraram perda de resistência, mas ainda dentro de valores aceitáveis.

Foi verificado que para as duas vazões de oxigênio, houve redução do grau de polimerização com o acréscimo do tempo de processo. E, da mesma forma, a resistência do tecido de malha ao estouro também reduziu com o aumento do tempo de processo. Assim, foi observada uma relação entre essas variáveis, como era esperado.

No capítulo de Revisão Bibliográfica foi discutido a respeito da correlação entre grau de polimerização e resistência da fibra de algodão. Não foi possível realizar o teste de resistência da fibra, mas foi testada a resistência do tecido tratado. A fim de demonstrar esse aspecto, foram construídas as Figuras 47 e 48, com os resultados para a pressão de resistência do tecido ao estouro versus grau de polimerização das amostras tratadas e obtidos os coeficientes de correlação linear, para as amostras das duas curvas de referência.

Os coeficientes de correlação obtidos foram $R^2 = 0,9512$ e $R^2 = 0,9392$, para as curvas de vazão de oxigênio 2 L/min e 6 L/min respectivamente. Esses valores demonstraram um bom ajuste e ficaram de acordo com as informações encontradas na literatura, confirmando assim a relação entre as variáveis.

Diante dos resultados apresentados ficou registrado que o processo proporcionou um ataque químico à celulose, diminuiu a resistência do tecido, mas não compromete o uso do tecido em processos posterior, com exceção da condição extrema de vazão de oxigênio 6 L/min e tempo de 25 min.

Figura 47 - Correlação entre pressão de resistência ao estouro e grau de polimerização da celulose para as amostras da curva de referência com vazão de oxigênio 2 L/min.

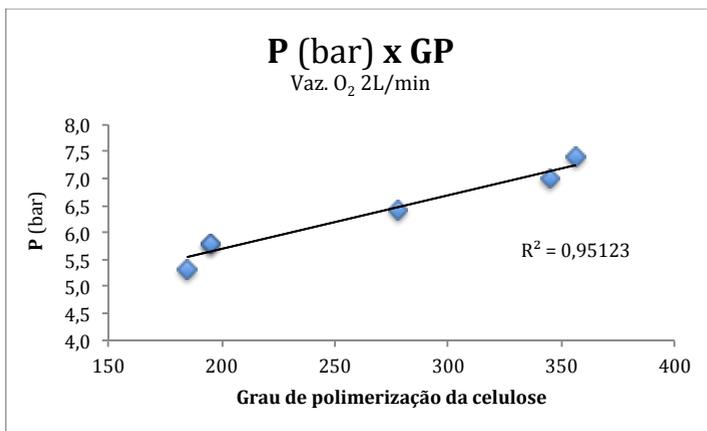
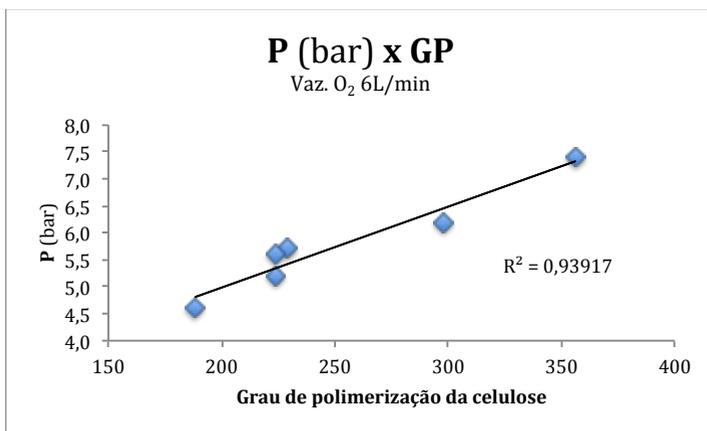


Figura 48 - Correlação entre pressão de resistência ao estouro e grau de polimerização da celulose para as amostras da curva de referência com vazão de oxigênio 6 L/min.



4.3 APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ALVEJAMENTO COM OZÔNIO PROPOSTO EM TECIDOS DE MALHA COM OUTRAS ESTRUTURAS

As condições de processo estabelecidas no item 4.1 desse estudo foram aplicadas em outros tecidos de malha com as estruturas relacionadas na Tabela 9. Na Tabela 26, foram compilados os resultados de grau de alvura para essas amostras.

Os valores baixos obtidos para o desvio padrão, mostraram que o alveijamento foi homogêneo em todas as amostras. Com essa informação, foi verificada a eficiência do processo proposto quando aplicado a tecidos de malha com outros tipos de tecimento, gramaturas e títulos de fios.

Tabela 26 – Resultados para a aplicação do processo de alveijamento proposto em tecidos de malha com outras estruturas.

Amostra	G (g/m ²)	Grau de Alvura (WI CIE D65/10 ⁰)				Md	DP
		L1	L2	L3	L4		
MM 24/1	167	55,85	56,53	54,80	55,23	55,60	0,65
MM 30/1	140	61,31	61,08	61,71	61,70	61,45	0,27
P 24/1	173	53,26	53,62	53,50	52,08	53,12	0,61
P 30/1	93	69,61	68,96	69,31	68,46	69,09	0,43
Rib 24/1	272	49,19	48,85	49,70	47,64	48,85	0,76
Rib 30/1	163	53,38	54,85	57,25	53,42	54,73	1,57

Verificou-se que 3 amostras obtiveram o grau de alvura dentro da faixa esperada para pré-alveijamento, de 50 a 55 WI CIE [D65/10⁰]. E que, 3 amostras, apesar de homogêneas, não obtiveram grau de alvura compatível com a faixa de trabalho. São as amostras em vermelho na Tabela 26. Assim, no processo proposto, a variação de estrutura influenciou no resultado final de grau de alvura.

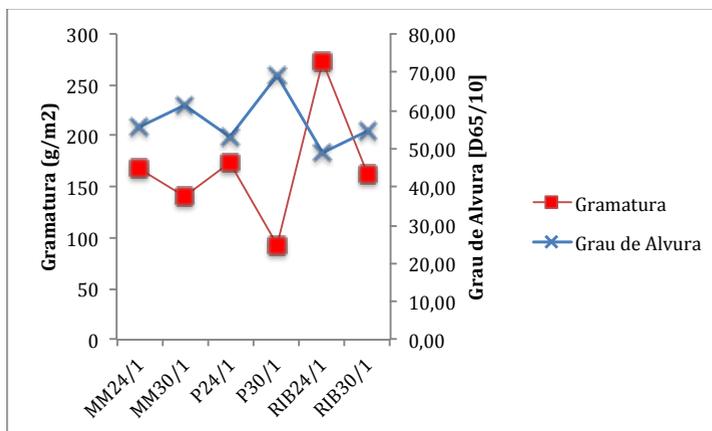
Dentro da variação de estrutura, foram estudados: tipo de tecimento, gramatura e título de fio. Para análise, fixando o tipo de tecimento e variando título de fio e gramatura, foi verificado que em cada tipo de tecimento, uma amostra atendeu à faixa de grau de alvura esperado, a outra não. O mesmo ocorreu quando fixado o título do fio e variado o tipo de tecimento e a gramatura. Assim, nessas duas variáveis não foi encontrada nenhuma relação entre as alterações na estrutura e o grau de alvura atingido.

Entretanto, para gramatura foi possível estabelecer uma relação, conforme ilustrado na Figura 49. Foi percebido que, se forem traçadas as curvas para o grau de alvura obtido e para a gramatura do tecido de malha, ter-se-ia essas desenhadas de forma espelhada. Ou seja, quando a gramatura do tecido de malha é mais baixa, o grau de alvura atingido é mais alto e igualmente quando a gramatura do tecido de malha é mais alta, o grau de alvura alcançado é menor.

Esse resultado demonstrou que a massa de fibra de algodão envolvida influenciou no resultado final do grau de alvura, independente do empacotamento da fibra de algodão, a saber, tipo de tecimento e título de fio.

Esse item do estudo a respeito de outras estruturas de tecido de malha se mostrou relevante. Com essa informação, é possível prevenir desvios e alertar para o ajuste do processo para os vários tipos de tecido de malha de algodão. No caso do alvejamento com ozônio proposto, o processamento de um lote contendo tecidos de malha com gramaturas semelhantes e um ajuste no tempo, para mais ou menos, conforme o caso, permitiria eliminar essas variações. Essas ações são operacionalmente simples para serem executadas em um processo fabril.

Figura 49 – Relação entre gramatura e grau de alvura.



Esse efeito de variação de grau de alvura com a alteração da estrutura do tecido de malha também pode ser observado no dia a dia das fábricas que utilizam o processo de alvejamento convencional.

Atualmente, são realizados controles de procedência do fio, separação de lotes agrupando tipos de tecimento e gramaturas, entre outras ações a fim de minimizar esse efeito.

4.4 TINGIMENTO

O tecido alvejado tem como principal etapa posterior o tingimento, a fim de obter cor. Esse é um processo complexo, com muitas variações de matéria-prima corante, formas de aplicação, maquinários, intensidade de cores, etc.

Para representar esse processo nesse estudo, foi selecionada a classe de corantes reativos, tipo bifuncionais, sendo que os corantes vermelho, amarelo e azul⁴¹ selecionados são de grande volume de aplicação na indústria de tecido para vestuário. A aplicação foi realizada como descrito no item 3.2.8, em temperatura de 60^o. Os resultados estão apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 – Resultados para o tingimento de amostras alvejadas com ozônio.

Cor	dE CMC (2:1)			Força Colorística (%)		
	Leitura	Média	DP	Leitura	Média	DP
Vm1	1,92			77,15		
Vm2	2,14	2,00	0,11	73,12	74,68	1,64
Vm3	2,08			73,28		
Vm4	1,87			75,18		
Am1	1,61			84,92		
Am2	1,81	2,02	0,35	81,10	79,54	3,91
Am3	2,55			74,40		
Am4	2,12			77,73		
Az1	1,49			81,72		
Az2	1,93	1,95	0,34	74,76	76,59	3,67
Az3	2,46			71,88		
Az4	1,92			77,98		

A variação total de cor é dada por dE CMC (2:1). Essa variação de cor representa a distância no espaço gráfico de cor, entre a amostra e o padrão, calculada através da equação CIE DE CMC (2:1). Esse cálculo foi realizado pelo software utilizado pelo espectrofotômetro. O critério de aceitação é determinado pela indústria conforme sua necessidade.

⁴¹ Não foram mencionados os nomes comerciais pois foi entendido que essa informação não é relevante para esse estudo.

Contudo, um valor de referência adotado no segmento do vestuário é de ΔE CMC (2:1) menor ou igual a 1.

A força colorística expressa o percentual de intensidade de cor (eixo L - luminosidade) quando a amostra é comparada a um padrão, que nesse caso foi a amostra alvejada com peróxido e tinta da mesma cor. O valor de referência usual é uma diferença de $\pm 10\%$ de intensidade de cor em relação ao padrão. Esses resultados também foram fornecidos pelo software utilizado pelo computador que fica acoplado ao espectrofotômetro. Nas amostras tingidas, foi verificado que houve diferença significativa no rendimento de cor. Os tingimentos mostraram entre 20% e 25% de perda de rendimento, não atendendo ao critério de aprovação.

Para minimizar erros experimentais, os tingimentos foram realizados em banho único e com amostras procedentes do mesmo lote de tecido de malha crua. Entretanto, pelos resultados obtidos, foi verificado que nenhum dos tingimentos ficou dentro do critério de aprovação de cor. Dessa forma, foi verificado que o processo de alveamento interferiu no resultado de cor.

Os desvios padrões foram relativamente baixos. Apesar da não reprodutibilidade da cor, houve homogeneidade no tingimento das amostras.

Esses experimentos forneceram uma informação importante para a continuidade do desenvolvimento do processo de alveamento com ozônio, e a viabilidade de aplicação desse industrialmente. É preciso aprofundar o estudo de aplicações de processos posteriores a fim de esclarecer as razões para essas diferenças, bem como propor alternativas que minimizem ou eliminem esse efeito.

5 CONCLUSÕES

Diante do fato de que esse foi o primeiro trabalho desse grupo de pesquisa da UFSC no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, os resultados obtidos contribuíram com um grande avanço no conhecimento a respeito do processo de alvejamento com ozônio. A partir desse estudo, foram identificadas muitas outras frentes de trabalho a fim de aprofundar as informações aqui relatadas e tornar esse processo seguro e robusto viabilizando uma aplicação industrial com sucesso. Dessa forma, ficou entendida a possibilidade de aplicação desse processo, mas também que há a necessidade de conhecer todos os aspectos envolvidos de forma mais apurada. Não se trata apenas da substituição do agente oxidante, mas sim de um novo conceito de processo, caracterizando uma inovação tecnológica.

O processo de alvejamento com ozônio em tecido de malha de algodão, com baixo consumo de água, foi considerado viável e promissor para ser aplicado industrialmente. As grandes vantagens em relação ao alvejamento convencional com peróxido de hidrogênio consistem na redução de 75% do tempo de processo, redução de 45% no consumo de água e na geração de efluente, condições de operação mais brandas: pH neutro e temperatura ambiente.

Para o processo proposto, foram selecionadas as seguintes condições de trabalho: pH neutro, % de pick-up de impregnação de banho de 55%, concentração de 0,5 g/L de umectante, tempo de 7 min de ozonização e alimentação de 12 g/h de ozônio na câmara de ozonização. Após a aplicação do ozônio, foi necessário um banho de 5 min em 100 mL de água destilada a 60⁰C, a fim de remover resíduos de impurezas solúveis que não foram oxidadas. Foi determinada uma curva de referência para auxiliar no ajuste do grau de alvura. Assim, conforme o padrão de grau de alvura adotado, obteve-se um tempo de processo a ser utilizado.

O processo de alvejamento proposto, quando aplicado em amostras de tecido de malha de algodão, forneceu resultados dentro da faixa de grau de alvura esperada, com valor médio de grau de alvura de 54,88 WI CIE [D65/10⁰] e desvios padrões baixos, caracterizando boa qualidade de reprodução e homogeneidade de alvejamento nas amostras.

Foi verificado que houve degradação da celulose durante o processo de ozonização. Aplicações com tempos mais longos, demonstraram ter sofrido maior ataque. A quantidade maior de ozônio também contribuiu para uma maior degradação da celulose, mas de forma mais amena que o tempo. Assim, na seleção das condições de

processo, as melhores opções foram por tempo e vazão de oxigênio menores, o que economicamente também é a melhor escolha.

Os ensaios de resistência ao estouro serviram para avaliar o quanto a perda do grau de polimerização da celulose comprometeria a resistência do tecido de malha. Apesar de que foi verificado o ataque à celulose, como o empacotamento das fibras de algodão já se encontrava na forma de tecido de malha, os valores de pressão suportados pelas amostras em testes de estouro, ficaram em sua maioria, acima do mínimo exigido para que um tecido de malha tenha um bom desempenho em processos posteriores. Assim, a curva de referência com vazão de oxigênio, segundo esse critério, poderia ser selecionada em toda sua extensão, se fosse o caso.

O processo proposto, quando aplicado a amostras de tecido de malha em outras estruturas, forneceu resultados de alveamento semelhantes aos encontrados no tecido de malha em meia-malha fio 24/1Ne e 167g/m^2 . Entretanto, para algumas amostras, houve variação no grau de alvura atingido. Foi identificado que, a variação de gramatura do tecido de malha contribuiu para a diferença entre os valores de grau de alvura obtidos.

As amostras alvejadas com ozônio e tintas com corantes reativos bifuncionais demonstraram uma perda de rendimento de cor entre 20% e 25% para os corantes vermelho, amarelo e azul. Dessa forma, houve uma desvantagem em relação ao alveamento com peróxido de hidrogênio. Esse resultado indica a necessidade de aprofundar os estudos e avaliar as várias alternativas de beneficiamento para os tecidos de malha.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o desenvolvimento dos estudos apresentados, surgiram novos questionamentos a serem respondidos para garantir a robustez e a confiabilidade do processo proposto. Os pontos mais relevantes são:

- o estudo estatístico dos parâmetros do processo de alvejamento apresentado não incluiu os pontos axiais. Contudo, foi verificado pelo check de curvatura que o modelo linear aqui apresentado não é o mais adequado. Sugere-se redefinir os níveis para as variáveis e incluir os pontos axiais no planejamento experimental a fim de obter superfícies de respostas de melhor qualidade;
- foram investigadas as amostras nas propriedades: grau de polimerização e resistência do tecido ao estouro. Entretanto, para uma avaliação mais aprofundada é interessante considerar também a hidrofiliidade e a capilaridade do tecido alvejado, bem como a presença de íons de Ca^{++} e Mg^{++} . A falta de hidrofiliidade e capilaridade contribui para um tingimento não homogêneo. Os íons de Ca^{++} e Mg^{++} podem causar manchas esbranquiçadas na amostra tinta ou prejudicar o rendimento dos corantes. Esses itens não foram avaliados nesse estudo. Então sugere-se complementar o trabalho com essas informações;
- no capítulo de Revisão Bibliográfica foi visto que há três possibilidades de construções para os fios de algodão e que esses tipos de fios possuem características diferentes. Nesse estudo, o fio foi tratado de forma genérica. Sugere-se avaliar a influência do tipo de fio sobre o resultado do processo proposto;
- na Revisão Bibliográfica foi verificada a possibilidade de utilizar agentes promotores para as reações com o ozônio a fim de melhorar a performance do processo. O peróxido de hidrogênio, presente na maioria das tinturarias, é uma sugestão de agente de propagação a ser estudado. Ou ainda, pesquisar outras alternativas de produtos de baixo custo e fácil acesso;

- o processo de alveijamento com ozônio proposto foi desenvolvido em um dispositivo diferente dos equipamentos convencionais. Para uma aplicação industrial, será necessário criar ou adaptar algum equipamento, conforme foi citado no capítulo de resultados. Sugere-se realizar um estudo para desenvolver um equipamento que aproveite da melhor forma o ozônio empregado;
- os ensaios de tingimento aplicados às amostras alveijadas com o processo proposto apresentaram diferença de rendimento de cor. A partir dessa informação, será necessário estudar as causas para esse efeito e investigar o comportamento de outras classes de corantes reativos frente a esse novo processo. Sugere-se também realizar os testes de solidez da cor à lavagem, à fricção seco e úmido e à luz, já que esse tecido depois de beneficiado será aplicado na indústria do vestuário;
- o presente estudo foi realizado considerando apenas tecido de malha com composição 100% algodão. Entretanto, o uso de composições com misturas de fibras é bastante comum, a fim de incorporar ao tecido de malha propriedades como caimento, resistência, brilho, etc. Assim, sugere-se estudar a aplicação do processo proposto em tecidos de malha com composição mista e verificar os resultados, conforme realizado nesse trabalho;
- todos os resultados aqui apresentados foram realizados em escala laboratorial. Esses servirão de base para um estudo em escala real de produção. Dessa forma, para aplicar esse processo efetivamente em escala industrial será necessário realizar novamente os estudos e comprovar os resultados obtidos nesse documento. Contudo, essa sugestão será viável após o desenvolvimento de equipamentos adequados;
- após o aprofundamento dos estudos e sua aplicação em escala industrial, será possível realizar além do estudo de viabilidade técnica, um estudo de viabilidade econômica,

quantificando os consumos e comparando com o processo de alvejamento com peróxido de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

ABIT (Brasil) (Org.). ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confeção. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/site/>>. Acesso em: 15 maio 2009.

ALCANTARA, M. R e DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**. v. 19(3), p. 320 – 330, 1996.

ALFIERI, Paulo. **Apostila da Disciplina de Fibras Têxteis**. Curso de Engenharia Têxtil da Faculdade de Engenharia Industrial – FEI, 1991.

ARAÚJO, Mário de e CASTRO, E.M.M. Manual de Engenharia Têxtil. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986-87.

AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS. **AATCC Test Method 173-2009** CMC: Calculation of Small Color Differences for Acceptability. USA, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 105-J01:2008** Têxteis — Ensaio de solidez da cor. Parte J01: Princípios gerais para a medição da cor de superfície. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 105-J02:2011** Têxteis — Ensaio de solidez da cor. Parte J02: Avaliação instrumental do grau de branco relativo. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.744:1992**, Versão corrigida 1993. Fibras têxteis – Classificação. Rio de Janeiro, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13384:1995** Material têxtil - Determinação da resistência ao estouro e do alongamento ao estouro - Método do diafragma. Rio de Janeiro, 1995.

AVINC, Ozan et. al. The Effects of Ozone Treatment on Soybean Fibers. **Ozone: Science and Engineering**, v. 34, p. 143-150, 2012.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2^a ed. Campinas: Editora UNICAMP, 1996.

BELTRAME, Leoádia T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BONILLA, Karin A. S. **Tratamento combinado de ozonização e biológico com biofilme para a remoção de cor e DQO de efluentes têxteis**. 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

BUFFLE, Marc-Olivier et al. Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O₃ Dose, pH, DOM and HO₂·-Scavengers on Ozone Decomposition and HO₂· Generation. **Ozone: Science and Engineering**, v. 28, p. 247–259, 2006.

COLLIER, Billie. J. e TORTORA, Phyllis. G. **Understanding Textile**. 11. Ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 2001.

COLINDRES, P.; YEE-MADEIRA, H.; REGUERA, E. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes. **Desalination**, v. 258, p. 154-158, abril 2010.

COLOR CALCULATIONS GUIDE - X-RITE. Rev. 01, 2012.

CONTRERAS, S. **Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4 – dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Barcelona, Espanha, 2002.

DRUMRIGHT, Ray E.; GRUBER, Patrick R.; Henton, David E. Polyactic Acid Technology. **Advanced Materials**, v. 12, p. 1841-1846, 2000.

EREN, Huseyin Aksel. Afterclearing by ozonation: a novel approach for disperse dyeing of polyester. Society of Dyers and Colourists, **Coloration Technology**, v.122, p. 329-333, 2006.

EREN, Huseyin Aksel e ANIS, Pervin. Surface Trimer Removal of Polyester Fibers by Ozone Treatment. **Textile Research Journal**, v. 79 (7), p. 652–656, setembro 2009.

EREN, Huseyin Aksel et.al. The effects of ozone treatment on polylactic acid (PLA) fibres. **Textile Research Journal**, v. 0 (00), p. 1-9, março 2011.

EREN, Huseyin Aksel e OZTURK, Dilek. The Evaluation of Ozonation as an Environmentally Friendly Alternative for Cotton Preparation. **Textile Research Journal**, v. 81 (5), p. 512–519, setembro 2010.

EREN, Huseyin Aksel; OZTURK, Dilek e EREN, Semiha. Afterclearing of disperse dyed polyester with gaseous ozone. Society of Dyers and Colourists, **Coloration Technology**, v. 128, p. 75–81, 2012.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J.A.; SAUPE, A. **Ozonization of water and waste water: A Practical guide to understanding ozone and its application**. Willey-VCH. 2000.

HunterLab UltraScan VIS Brochure. **Hunter Associates Laboratory Inc.** Disponível em: <<http://www.hunterlab.com/ultrascan-vis-spectrophotometer.html>>. Acesso em: 24 de abril de 2014.

HOIGNE, J. e BADER H. Ozonation of Water: Selectivity and Rate Oxidation of Solutes. **Ozone: Science and Engineering**, v. 1, p. 73-85, 1979.

HOIGNE, J. e BADER H. Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water – I. Non-dissociating Organic Compounds. **Water Research**, v.17, p. 173 a 183, 1983.

IKEHATA, Keisuke; NAGHASHKAR, Naeimeh J. e EL-DIN, Mohamed G. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. **Ozone: Science and Engineering**, v. 28(6), p. 353–414, dezembro 2006.

KARMAKAR, Samir R. Chemical Technology in the Pre-treatment Processes of Textiles. **Textile Science and Technology**, v. 12, p. 1-498, 1999.

KONSOWAA, A.H. et. al. Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 181–185, 2010.

LEGUBE, B. e KARPEL VEL LEITNER, N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 53, p. 61–72, 1999.

LEMEUNE, S. et al. Effects of Ozone and Chlorine Dioxide on the Chemical Properties of Cellulose Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1219-1223, 2004.

LEWIN, M. **Handbook of Fiber Chemistry**. 3. ed. New York: Crc Press, 2007. 1052 p.

MACEDO, Angela Maria Kuasne da Silva. **Apostila de Análise de Malhas (ANM)**, Curso Técnico Têxtil: Malharia e Confecção, 1^a ed. Araranguá, SC: IFSC, 2013. Comunicação Pessoal

MIZUNO, Tadao; TSUNO, Hiroshi and YAMADA, Harumi. Development of Ozone Self-Decomposition Model for Engineering Design. **Ozone: Science and Engineering**, v. 29, p. 55–63, 2007.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. Tradução de Verônica Calado. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

NC - Oficina Nacional de Normalización. **NC 40-55 : 1984** Textiles. Materiales Celulosicos. Determinación del Grado de Polimerización por el Metodo del CUOXAM, Havana, 1984.

NEVES, Manuela. **Desenho Têxtil – Malhas**, v. 2, Portugal: Grafigelmas – Indústria Gráfica Ltda, 2000.

PERINCEK, Seher D. et. al. An Investigation in the Use of Ozone Gas in the Bleaching of Cotton Fabrics. **Ozone: Science and Engineering**, v. 29, p. 325-333, outubro 2007.

PERINCEK, Seher et. al. Ozone Treatment of Angora Rabbit Fiber. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 1900-1906, 2008.

PERINCEK, Seher et. al. New Techniques in Cotton Finishing. **Textile Research Journal**, v. 79(2), p. 121- 128, 2009.

PERINCEK, Seher et al. Effect of Ozone and Ultrasound on the Fiber Properties of Angora Rabbit. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 3119–3125, 2011.

PEZZOLO, Dinah Bueno. **Tecidos: história, tramas, tipos e usos**. 2^a ed. revista. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2009.

PRABAHARAN, M. e VENTAKA RAO, J. Study on Ozone Bleaching of Cotton Fabric – Process Optimisation, Dyeing and Finishing Properties. Society of Dyers and Colourists, **Coloration Technology**, v. 117, 2001.

PUEBLA, Claudio. **Whiteness Assessment: A Primer. Concepts, Determination and Control of Perceived Whiteness**. Edição revisada, Axiphos GmbH, Alemanha, 2004.

RODRIGUES, Maria Isabel e IEMMA, Antônio Francisco. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 2^a ed. revisada e ampliada. Campinas, São Paulo: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

RODRIGUES DA COSTA, Ana Cristina; PINTO DA ROCHA, Érico Rial. Panorama da Cadeia Produtiva Têxtil e de Confecções e a Questão da Inovação. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 29, p. 159-202, mar. 2009.

SARGUNAMANI, D. e SELVAKUMAR, N. A study on the effects of ozone treatment on the properties of raw and degummed mulberry silk fabrics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2644-2653, 2006.

SARGUNAMANI, D. e SELVAKUMAR, N. Effects of Ozone Treatment on the Properties of Raw and Degummed Tassar Silk Fabrics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 147–155, 2007.

SENTHILKUMAR, M e MUTHUKUMAR, M. Studies on the possibility of recycling reactive dye bath effluent after decolouration using ozone. **Dyes and Pigments**, v. 72, p. 251-255, 2007.

TABRIZI, M.T.F.; GLASSER, D. e HILDEBRANT, D. Wastewater treatment of reactive dyestuffs by ozonation in a semi-batch reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 662–668, 2011.

ULSON DE SOUZA, Selene Maria de Arruda Guelli; BONILLA, Karin Angela Santos; ULSON DE SOUZA, Antônio Augusto. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 35–42, 2010.

VASCONCELOS, Fernando Barros de. **Malharia Circular. Principais ligações e aplicações**. Centro Universitário da FEI, 2009.

VIVEIROS, Ricardo. **Lançamento: Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira 2010**. Disponível em: <<http://midiamoda.com.br/noticias/vermais/categoria/industria/noticia/lançamento-relatório-setorial-da-industria-textil-brasileira-2010>>. Acesso em: 11 out. 2012.

WAN, Alain e WEIDONG, Yu. Effect of wool fiber modified by ecologically acceptable ozone-assisted treatment on the pilling of knit fabrics. **Textile Research Journal**, v. 82, p. 27–36, 2011.

YAOZHONG, He et. al. Application of integrated ozone biological aerated filters and membrane filtration in water reuse of textile effluents. **Bioresource Technology**, v.133, p. 150–157, 2013.

YI-YOU, L. The Soybean Protein Fiber – A Healthy and Comfortable Fiber for the 21st Century. **Fibers & Textiles in Eastern Europe**, v.12(2), p. 46-47, 2004.

ZAPATA, C. F. V. **Modelo simplificado para a transferência de massa no processo de ozonização em uma coluna de borbulamento**. 2012. 162f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas. 2012.

ZHOU, X.J. et. al. A rapid and low energy consumption method to decolorize the high concentration triphenylmethane dye wastewater: operational parameters optimization for the ultrasonic- assisted ozone oxidation process. **Bioresource Technology**, v. 105, p. 40–47, 2012.

ANEXO A – Fibras Têxteis

Tabela 28 – Fibras Têxteis

Nome	Símbolo	Descrição
Ácido polilático	PLA	Polímero termoplástico sintético produzido a partir do ácido láctico.
Algodão	CO	Fibras unicelulares provenientes das sementes das plantas de gênero <i>Gossypium</i> .
Angorá	WA	Pelos provenientes do coelho Angorá, <i>Oryctolagus cuniculus</i> .
Lã	WO	Pelos provenientes da ovelha doméstica de diferentes raças <i>Ovis aries</i> .
Poliéster	PES	Fibras de macromoléculas lineares possuindo na cadeia pelo menos 85% em massa de um éster originado da reação entre um diol e um ácido tereftálico.
Seda	S	Fibras provenientes do casulo do bicho-da-seda <i>Bombyx mori</i> .
Soja	-	Fibra proteica proveniente de grão de soja.

Fonte: ABNT NBR 12.744:1992 Versão corrigida 1993, Eren et. al. (2011) e Avinc et. al. (2012).