

Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil

Faculdade SENAI CETIQT

Curso de Bacharelado em Engenharia Química

Stephanie Barrozo Neres

TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO EM MEIO NÃO-AQUOSO

RIO DE JANEIRO – RJ

2021

Stephanie Barrozo Neres

TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO EM MEIO NÃO-AQUOSO

Projeto de final de curso para Graduação a ser submetida à Comissão Examinadora do Curso de Bacharelado em Engenharia Química, da Faculdade SENAI CETIQT, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Rafael Araújo

Coorientador (a): Prof. Marta Picardo

RIO DE JANEIRO

2021

Dedico:

À minha mãe e à Deus, que estiveram comigo em toda a trajetória.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente à Deus por ter me amparado e me dado força para passar por todas as etapas durante a graduação, pelas noites mal dormidas e olheiras, as abdições. Foi um momento de muita dedicação e superação. Não foi fácil, mas com certeza, foi o que tornou tudo mais valioso. Hoje é um momento muito feliz, é uma grande realização!

Agradeço à minha mãe, Simone Barrozo, pelo amor incondicional, por ter me incentivado e por ter se esforçado tanto pela minha formação. Essa conquista quero compartilhar principalmente com você.

Ao meu pai, José Luiz, por todos os ensinamentos que ele me deixou em vida. Tenho certeza de que ele estaria vibrando por esse momento.

Ao meu namorado, amigos e familiares que estiveram comigo desde o início da faculdade e me ajudaram de alguma forma e me impulsionando a melhorar. Aqueles que me emanaram energia boa e principalmente durante esse momento tornaram o processo mais leve.

Agradeço aos meus professores do SENAI CETIQT, que se fizeram tão presentes e proporcionaram todo o conhecimento ao longo do curso. Vocês foram fundamentais. E agradeço especialmente aos meus orientadores, Rafael Araújo e Marta Cristina, pela dedicação, e aos membros da banca por aceitarem o convite.

Por fim, agradeço a todos que fizeram parte de alguma forma, seja direta ou indiretamente, para a minha formação pessoal e profissional.

RESUMO

O histórico da indústria têxtil reflete bastante o crescimento da economia de diversos países, assim como no Brasil. O setor é um dos pioneiros a desencadear a revolução industrial. Desde essa época, as indústrias vêm investindo na modernização de seus processos e em novas tecnologias de produção, gerando modificações no cenário atual da indústria têxtil e permitindo o aumento expressivo na produtividade. A cadeia têxtil por sua vez, engloba toda a produção têxtil desde a fabricação das fibras, fiação, tecelagem, beneficiamento até a confecção e venda. A etapa de beneficiamento, em especial no tingimento, se tem um alto consumo de água, e grandes descartes de efluentes, com a presença de diversos produtos químicos, como os corantes azos. Esses grupamentos são os mais empregados comercialmente para colorir diferentes materiais, porém possuem um nível considerado de toxicidade. Desta forma, pensando em alternativas ao tingimento convencional existem tecnologias que propõem a substituição da água em seus processos e são conhecidas como “tecnologias de tingimento em meio não aquoso”, e dentre eles estão o tingimento com Líquidos Iônicos Próticos, CO₂ supercrítico, Micelas Reversas e Túnel de Infusão Ativa (ATI). Para o trabalho foram realizados estudos a partir de levantamentos bibliográficos a cerca desses métodos. Com base na leitura de artigos e outras fontes acadêmicas foram analisadas a toxicidade e características dos processos. A partir disso, foi possível verificar que de um modo geral, os processos se mostraram promissores. Os processos que utilizam líquidos iônicos próticos e o CO₂ supercrítico, apresentaram estudos mais detalhados. A tecnologia de líquidos iônicos exibiu baixo valor de toxicidade ($EC_{50} > 100$), e o tingimento também pode ser realizado em baixas temperaturas e um curto tempo. Para o processo de CO₂ supercrítico não houve indícios de poluição, já que a natureza do CO₂ supercrítico é volátil, sendo um composto não tóxico. Além disso, essa técnica obteve um bom rendimento para as fibras sintéticas, com o emprego de pressões e temperaturas mais altas.

Palavras-chave: Tingimento, indústria têxtil, efluentes, tingimento não aquoso, sem água.

ABSTRACT

The history of the textile industry considers the economic growth of different countries, as well as in Brazil. The sector is one of the pioneers to trigger the industrial revolution. Since that time, the main functions have been investing in the modernization of its processes and in new production technologies, generating changes in the current scenario of industrial textiles and allowing a significant increase in productivity. The textile chain, in turn, encompasses the entire textile production, from fiber manufacturing, spinning, weaving, processing to manufacture and sale. The processing stage, especially in dyeing, has a high consumption of water, and large discharges of effluents, with the presence of various chemical products, such as azo dyes. These groups are the most commercially used to color different materials, but they have a considered level of toxicity. Thus, thinking of alternatives to dyeing, there are conventional technologies that propose the replacement of water in their processes and are formed as "dyeing technologies in a non-aqueous medium", and they include dyeing with Protic Ionic Liquids, supercritical CO₂, Reverse Micelles and Active Infusion Tunnel (ATI). For the work, studies were carried out from bibliographic surveys about methods. Based on the reading of articles and other academic sources, the toxicity and characteristics of the processes were analyzed. From this, it was possible to verify that, in general, the processes are different. Processes using protic ionic liquids and supercritical CO₂, more detailed studies. Ionic liquid technology exhibited low toxicity value (EC₅₀>100), and dyeing can also be carried out at low temperatures and a short time. For the supercritical CO₂ process there was no evidence of superiority, since the nature of supercritical CO₂ is volatile, being a non-toxic compound. In addition, this technique obtained a good yield for synthetic fibers, with the employment of higher pressures and prices.

Keywords: *Dyeing, textile industry, effluents, non-aqueous dyeing, no water.*

Sumário

1.1.	INTRODUÇÃO – TEMA E PROBLEMATIZAÇÃO	14
1.2.	OBJETIVOS.....	15
1.2.1.	OBJETIVO GERAL	15
1.2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
1.3.	JUSTIFICATIVA	16
1.4.	DELIMITAÇÃO DO TRABALHO	17
	CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA.....	18
2.1.	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	18
	CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1.	ASPECTOS GERAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL E NO MUNDO	19
3.1.1.	A CADEIA TÊXTIL	24
3.1.2.	FIAÇÃO E TECELAGEM.....	25
3.1.4.	MÉTODOS DE TINGIMENTO CONVENCIONAIS	28
3.2.	O CONSUMO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA TEXTIL	32
3.3.	PROPRIEDADES DOS CORANTES TEXTÉIS.....	35
3.4.	IMPACTOS DOS CORANTES NO MEIO AMBIENTE	44
3.5.	TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO EM MEIO NÃO-AQUOSO.....	47
3.5.1.	TECNOLOGIA DE TINGIMENTO COM LÍQUIDOS IÔNICOS.....	48
3.5.2.	TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO NÃO-AQUOSO COM LÍQUIDOS SUPERCRÍTICOS	51

3.5.3. TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO NÃO-AQUOSO COM MICELAS REVERSAS.....	55
3.5.4. TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO NÃO-AQUOSO DE TÚNEL DE INFUSÃO ATIVA	57
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1. DADOS APRESENTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1.1. DADOS OBTIDOS PARA ANÁLISE DE TOXICIDADE.....	58
4.1.2. DADOS DE QUALIDADE DO TINGIMENTO TÊXTIL	64
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO	77
5.1. CONCLUSÕES.....	77
5.2. SUGESTÕES.....	78
REFERÊNCIAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de acordo com as etapas que foram realizadas neste trabalho.....	18
Figura 2: Exportadores de têxteis no Mundo.....	18
Figura 3: Taxa de crescimento mensal de produtos têxteis do Brasil.....	24
Figura 4: Etapas do processo produtivo têxtil.....	24
Figura 5: Diferença dos tecidos planos e tecidos de malha.....	25
Figura 6: Etapas características do processamento de tecidos.....	26
Figura 7: Interações entre os grupamentos moleculares.....	27
Figura 8: Sequência dos processos por Impregnação.....	31
Figura 9: Porcentagens de água doce na Terra.....	32
Figura 10: Estrutura básica do grupo cromóforo Azo.....	42
Figura 11: Reações por substituição e adição dos corantes reativos.....	43
Figura 12: Esquema dos processos envolvidos no tratamento das fibras têxteis.....	46
Figura 13: Aplicações dos Líquidos Iônicos na Indústria Textil.....	49
Figura 14: Cátions e ânions usados para a síntese de Líquidos Iônicos.....	50
Figura 15: Estágios do fluido supercrítico.....	52
Figura 16: Digrama de fases para um fluido supercrítico.....	53
Figura 17: Diagrama esquemático de tingimento com CO ₂ supercrítico.....	55
Figura 18: Diferença entre as moléculas de Micelas normais e Reversas.....	55
Figura 19: Interações entre os corantes e a estrutura das Micelas Reversas.....	56
Figura 20: Diagrama: (a) As micelas; (b) Formação das micelas reversas.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 21: Descrição dos passos 1 e 2 que foram realizados para o estudo.....	66
---	----

LISTA DE QUADROS

Figura 1: Diferenças entre os métodos de impregnação e esgotamento.....	30
Figura 2: Consumo de água	33
Figura 3: Classificação dos corantes baseada na estrutura molecular.....	36
Figura 4: Classificação de corantes têxteis e suas perdas em efluentes.....	38
Figura 5: Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de aplicação.....	39
Figura 6: Estruturas e abreviações dos Líquidos Iônicos Próticos.....	60
Figura 7: Processos de beneficiamento realizados.....	68
Figura 8: Comparação com as vantagens e desvantagens das tecnologias.....	75

LISTA DE TABELAS

Figura 1: Maiores produtores mundiais de têxteis.....	21
Figura 2: Ranking dos 15 países de maiores exportações.....	21
Figura 3: Brasil e Estados – Valor bruto da produção industrial.....	23
Figura 4: Classes de corantes e as respectivas fibras.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil

BNB - Banco do Nordeste

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

PIB – Produto Interno Bruto

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

DQO - Demanda Química de Oxigênio

CQO - *Chemical Oxygen Demand*

BOD - Demanda biológica de oxigênio

TDS - Sólidos Totais Dissolvidos

LIs – Líquidos Iônicos

LIPs – Líquidos Iônicos Próticos

ALIs – Líquidos Iônicos Apróticos

ThOD - Demanda teórica de oxigênio

SFD - Tingimento com fluido supercrítico

OECD - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO – TEMA E PROBLEMATIZAÇÃO

O setor têxtil se encontra em destaque dentre as atividades industriais que estão em crescimento. Mesmo com a pandemia do coronavírus, que trouxe reflexos para a economia mundial, o setor têxtil vem se recuperando e tende a ser um dos principais a retomar a economia do país (FEBRATEX, 2021). Segundo o Relatório Focus do Banco Central, de 27/08/2021, existe uma estimativa de crescimento da indústria têxtil de 5,2% do PIB do Brasil até o final de 2021 (BNB, 2021).

De acordo com os dados divulgados pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) existe aproximadamente 25,2 mil empresas formais voltadas ao segmento de tecidos no Brasil, sendo a segunda maior empregadora do país, perdendo apenas para o segmento de alimentos e bebidas (ABIT, 2019). Em vista disso e em consonância com as exigências atuais, o setor tem investido constantemente em novos produtos e processos para atender também as normas ambientais e trabalhistas (ANDRADE, 2017).

O Brasil possui uma das maiores cadeias têxteis, englobando desde o plantio para a produção de fibras naturais, processos de fiação, tecelagem, beneficiamento até a confecção e varejo. No entanto, o setor de beneficiamento têxtil necessita de um alto consumo de recursos como água e energia além de corantes e diversos compostos químicos, o resultado é a geração de uma quantidade significativa de efluentes industriais, que pode representar prejuízos ao meio ambiente se não houver um tratamento eficiente (PARVATHI et. Al., 2009).

Dentre as etapas do processo têxtil é justamente o beneficiamento que consome uma maior quantidade de água, que inclui o estágio de tingimento em que são gerados efluentes coloridos. Essa etapa é considerada como a mais crítica em relação a poluição do meio ambiente e que demanda uma maior quantidade de produtos químicos potencialmente poluidores (ANDRADE, 2017).

O tingimento têxtil geralmente ocorre em meio aquoso e para que não ocorra o desbotamento do material têxtil durante o processo, diferentes corantes são aplicados, a fim de proporcionar uma melhor afinidade, reatividade e consequentemente maior durabilidade do produto. Os corantes podem apresentar cores intensas mesmo em baixas concentrações (1 mg/L) e essa fácil percepção visual, atrai a atenção de órgãos ambientais, principalmente

devido a potencial poluição hídrica uma vez que estes efluentes podem conter substâncias químicas com agentes cancerígenos e mutagênicos (Andrade; Rebecca, 2015).

Segundo os parâmetros adotados pela Associação Ecológica e Toxicológica de Fabricantes de Corantes e Pigmentos Orgânicos (ETAD), os corantes são substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes, são solúveis e/ou passam por um processo de aplicação que destrói qualquer estrutura cristalina por absorção, solução e retenção mecânica, ou por ligações químicas iônicas ou covalentes. Já os pigmentos são sólidos orgânicos ou inorgânicos constituído por partículas coloridas, pretas, brancas ou fluorescentes e são geralmente insolúveis, como são descritos segundo a Color Pigment Manufactures Association (CPMA). Um dos modos mais bem aceitos de realizar a classificação dos corantes é através de sua estrutura química ou a partir de seu grupo cromóforo. Nesta abordagem, se tem uma variedade de classes, sendo o grupo dos corantes azos apontados como um dos mais importante dos corantes sintéticos empregados comercialmente. Esses são relatados como recalcitrantes e geram aminas aromáticas por meio da clivagem redutiva das ligações azo por bactérias (Zanone; Yamanaka 2016; Queiroz; Marluce, 2016).

A partir desse contexto, este trabalho é baseado na pesquisa, análise e descrição de algumas técnicas de tingimento têxtil em meio não aquosos. Considerando que nos últimos anos há uma busca incessante por processos que reduzam ou eliminem água e produtos químicos durante o beneficiamento têxtil, estas alternativas aos processos convencionais que utilizam água, além de reduzir ou eliminar o consumo de um recurso natural esgotável, tem também como grande benefício a minimização na geração de efluentes têxteis.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. OBJETIVO GERAL

Realizar um levantamento bibliográfico e descrever sobre os processos e as tecnologias que utilizam tingimento têxtil em meio não aquoso, assim como analisar estes processos quanto ao impacto para o meio ambiente no que diz respeito a diminuição da carga de efluentes e consumo hídrico.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar o cenário atual do setor têxtil e abordar os impactos ecológicos provindos do tingimento convencional;

- b) Descrever a estrutura de corantes e pigmentos utilizados atualmente na indústria têxtil e os seus potenciais de toxicidade;
- c) Identificar os processos de tingimento que não utilizam água em sua produção;
- d) Definir os potenciais processos de tingimento em meio não aquoso e sua viabilidade técnica, destacando as vantagens e desvantagens em relação as técnicas de tingimento convencionais.

1.3. JUSTIFICATIVA

Desde a antiguidade, a humanidade busca meios de colorir objetos e ambientes com o uso de substâncias naturais, tais evidências foram possíveis a partir da presença de registros pré-históricos que mostram a utilização dessas substâncias para colorir paredes de cavernas e outros utensílios. Atualmente o desenvolvimento e a obtenção de corantes e pigmentos sintéticos propiciam de maneira efetiva uma maior qualidade no processo de coloração de substratos têxteis.

No entanto, com o crescimento industrial e aumento da escala de produção têxtil há um excedente consumo de recursos hídricos, que somado ao excesso de águas residuais, constitui um dos principais problemas ambientais na atualidade. De acordo com Zanone e Yamanaka (2016), existe uma perda de 20% a 50% dos corantes utilizados na indústria durante a etapa de tingimento, devido à não fixação no material têxtil. Como resultado, cerca de meia tonelada de corantes são lançados diariamente no ambiente junto aos efluentes.

Considerando que nas etapas de tingimento convencionais, a água é responsável pela incorporação de corante e que existe uma diversidade de compostos químicos presentes no processo de tintura, constitui-se então fatores que contribuem para a contaminação ambiental, resultando em prejuízo para a fauna e flora. Além disso, um efluente provindo da indústria têxtil tem como característica alta demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (BOD) e sólidos dissolvidos (TDS) (Varadarajan; Venkatachalam, 2015). Assim, com a preocupação cada vez maior com o meio ambiente, esse problema se torna um claro desafio para o governo, instituições e pesquisadores. Por esse motivo, o presente trabalho justifica-se pela necessidade da pesquisa e implementação de processos de tingimento não aquoso que possam reduzir a utilização da água e produtos químicos e promover o controle de resíduos de descarte não ecológicos (Kasiri e Safapour 2013; Varadarajan e Venkatachalam 2016).

Dentre estes processos estão o de Tunel Ativo, Sistema de Miscelas Reversas, CO₂ supercrítico e líquidos iônicos próticos. O estudo proposto também objetiva determinar as vantagens e desvantagens das técnicas citadas e identificar processos promissores, que tenham baixos impactos para o meio ambiente.

1.4. DELIMITAÇÃO DO TRABALHO

A toxicidade aquática das águas residuais varia conforme as instalações de produção e as diferentes fontes de toxicidades, como sal, surfactantes, metais iônicos e seus complexos metálicos, produtos químicos orgânicos tóxicos, biocidas e ânions tóxicos. Embora, a maioria dos corantes utilizados na etapa de tingimento tem baixas toxicidade aquáticas, os surfactantes e compostos associados, como detergentes, emulsificantes e dispersantes são empregados em quase todos os processos têxteis e pode ser um importante contribuinte para a toxicidade aquática de efluentes, formação de espuma e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) (Parvathi, 2009).

Atualmente, com o aumento da demanda têxtil, existe uma aderência por processos mais intensos e rápidos, resultando em uma geração maior de resíduos líquidos. Isso tem gerado preocupação por parte das indústrias têxteis em relação ao meio ambiente e a inserção de parâmetros mais severos para o controle do descarte de resíduos pelo setor. Somados a fatores como a crise hídrica, escassez de água e de energia, tem incentivado diversas empresas pela procura por novas alternativas (Maciel, Dulce Maria Holanda et. Al., 2015).

Para este trabalho foi realizado uma investigação de diferentes técnicas que não utilizam água durante a etapa de tingimento textil, sendo denominados como tecnologias de tingimento em meio não-aquoso. O estudo propõe uma alternativa para um processo mais limpo e uma solução para a redução no consumo de água.

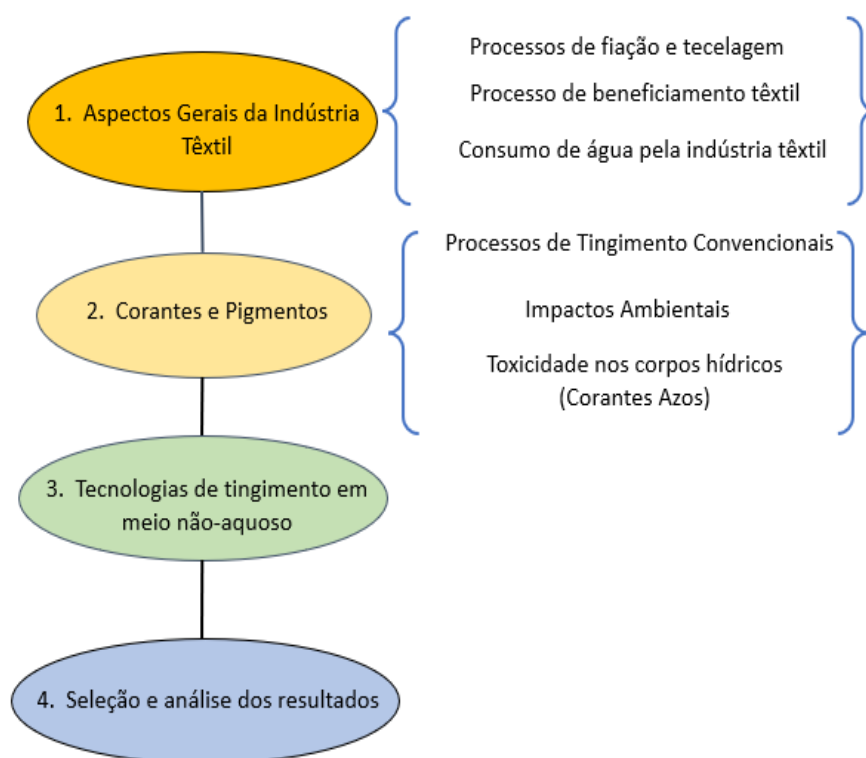
CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA

2.1. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Este trabalho se baseia em uma pesquisa descritiva e exploratória visto que, segundo Gil (1996), objetiva proporcionar maior familiaridade com o problema, visando torná-lo mais explícito ou a construir hipóteses. Enquanto os instrumentos para a coleta desses dados foi pesquisa bibliográfica e documental.

Desta forma, foi realizado um levantamento bibliográfico, utilizando artigos científicos e acadêmicos, teses e TCC's para a elaboração do trabalho. As pesquisas foram divididas em etapas de acordo com a sequência descrita na Figura 1, sendo divididos em três etapas.

Figura 1 - Fluxograma de acordo com as etapas que foram realizadas neste trabalho.



Fonte: Elaboração Própria, 2021.

Para as buscas foram empregadas as bases de dados acadêmicas acessadas através do “Google Acadêmico”. E as etapas compreenderam em:

Primeiro, realizar um estudo geral do setor têxtil, que engloba o cenário mundial da indústria e as sub etapas de processo produtivo têxtil, com foco no beneficiamento do tecido, e o consumo de água deste setor. Para isso, utilizou-se as palavras-chaves como “cenário atual” and “indústria têxtil”, "indústria têxtil brasileira" e "consumo de água na indústria têxtil" e foram empregados também sites de pesquisa como ABIT e IBGE para obtenção dos dados estatísticos e informações atualizadas do setor têxtil;

Em seguida, fazer um levantamento bibliográfico para obter as informações dos corantes e pigmentos utilizados no processo de tingimento, além da toxicidade nos corpos hídricos dessa indústria. Para essa etapa, empregou-se as palavras-chaves como: “corantes têxteis”, impacto do tingimento and "indústria têxtil" e “efluentes na indústria têxtil”.

Por fim, empregar pesquisas em busca das tecnologias de tingimentos em meio não-aquoso, selecionando a palavra-chave “Non-water dyeing”. Nessa etapa, foram obtidos 2.150 resultados. Para o enriquecimento dessa análise foi aplicado uma pesquisa avançada utilizando as palavras-chaves: textile dye technology AND "non aqueous medium" obtendo 363 resultados. Para o estudo foi considerado como linha temporal documentos publicados nos últimos 10 anos (2010 a 2020). Após a pesquisa bibliográfica selecionou-se 20 artigos que tiveram mais correlação com o presente trabalho, sendo utilizados para a construção dos resultados e análises.

Além do “Google Acadêmico” foram empregados também as bases de dados como Science Direct e Springer Link.

CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. ASPECTOS GERAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL E NO MUNDO

O histórico da indústria têxtil reflete bastante o crescimento da economia de diversos países, assim como no Brasil. O setor têxtil é um dos pioneiros a desencadear a revolução industrial, no século XVIII, a partir da substituição da mão de obra manual por máquinas à vapor. Desde essa época, as indústrias vêm investindo na modernização de seus processos e em novas tecnologias de produção até os dias de hoje com a inserção da indústria 4.0,

chamada também de quarta revolução industrial (ABIT, 2017). Sendo assim, a automação de equipamentos e a robotização, modificou o cenário atual da indústria têxtil, permitindo o aumento expressivo na produtividade, levando à processos produtivos mais rápidos e um melhor monitoramento da qualidade dos produtos. No setor têxtil, já podemos encontrar impressoras 3D e máquinas de cortes precisos, por exemplo, sendo empregados na cadeia produtiva (FEBRATEX, 2021).

Vale ressaltar que com a modernização dos processos, as indústrias têxteis norte-americana e europeia, por exemplo, buscaram elevar a proximidade com os maiores mercados consumidores, sendo orientadas pelo setor da moda e deixaram de concorrer nas faixas dominadas pelos artigos de pequeno valor agregado provenientes da Ásia (Andrade, 2015).

Dados da United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) de 2018, indicam que existe uma liderança da China, que se mantém no ranking mundial de produção têxteis. O país apresenta uma produtividade de US\$ 421 bilhões, bem acima dos valores da Índia (Tabela 1). Além disso, a partir dos dados do ITC (Internacional Trade Centre) de 2020, indicam que o país também assume a liderança em exportações têxteis, com aproximadamente US\$ 80,5 bilhões (Tabela 2) (BNB, 2021).

Tabela 1 - Maiores produtores mundiais de têxteis – 2018 (US\$ bilhões).

Ranking	País	US\$ bilhões
1	China	421,150
2	Índia	67,244
3	E.U.A.	53,523
4	Japão	36,521
5	Turquia	32,271
6	Itália	24,822
7	Coreia do Sul	18,166
8	Alemanha	14,346
9	Vietnã	13,295
10	Brasil	12,946
11	Tailândia	9,128
12	Reino Unido	7,279
13	Espanha	6,559
14	França	6,239

Fonte: BNB/Etene, com dados da UNIDO (2021).

Tabela 2 - Ranking dos 15 países de maiores exportações (FOB) de têxteis do Mundo – 2020 (US\$ bilhões).

Ranking	País	US\$ bilhões	Participação no mundo
1	China	80,448	33,60%
2	E.U.A.	16,209	6,77%
3	Índia	12,610	5,27%
4	Alemanha	10,227	4,27%
5	Turquia	9,821	4,10%
6	Itália	9,309	3,89%
7	Coreia do Sul	7,957	3,32%
8	Vietnã	6,881	2,87%
9	Taipe (China)	6,677	2,79%
10	Japão	5,749	2,40%
11	Países Baixos	4,418	1,85%
12	Hong Kong (China)	4,399	1,84%
13	Bélgica	4,095	1,71%
14	Brasil	3,844	1,61%
15	França	3,630	1,52%
	Demais Países	53,138	22,20%
	Mundo	239,411	100,00%

Fonte: BNB, com dados do ITC (2021).

No Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), a cadeia têxtil é a 2ª maior empregadora dentre as indústrias de transformação, perdendo apenas para o segmento de alimentos e bebidas, está entre os cinco maiores produtores e consumidores de denim e os quatro maiores produtores de malha do mundo (ABIT, 2019).

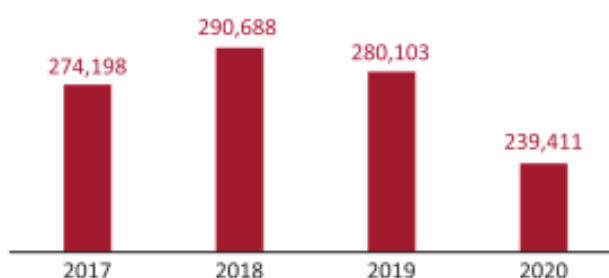
A ABIT é uma das entidades mais importantes do setor produtor de têxteis, reunindo associados de todo o Brasil e empresários de todos os elos da cadeia têxtil, desde as fibras naturais e químicas. Este setor representou uma força produtiva de 25,5 mil empresas instaladas de todos os portes compreendendo todo o território nacional em 2019.

Além disso, a trajetória da indústria têxtil no Brasil tem aproximadamente 200 anos, assim como os países da Europa, Ásia e América do Norte e é marcada por momentos de altos e baixos em diferentes épocas (FEBRATEX, 2021). No cenário atual, o país vem se

recuperando da pandemia do coronavírus que pegou os setores industriais despreparados, o que causou uma queda na produtividade para o setor têxtil (FEBRATEX, 2021).

Entre os anos de 2017 e 2019, o Brasil obteve consecutivo saldo negativo da balança comercial nas transações de têxteis entre países, mas em 2020, alcançou superávit comercial de US\$ 1,14 bilhão, segundo dados do Banco do Nordeste (BNB). Essa queda se deu devido as restrições as importações e alto número de exportações dadas pela crise econômica. Entretanto, apesar da crise gerada devido a pandemia de Covid-19 em 2020, o país apresenta um ótimo desempenho, quando comparado com as exportações de países tradicionais pelo Mundo, que tiveram uma grande queda na produção têxtil. Além disso, se manteve entre os maiores produtores têxteis mundiais entre 2017 e 2020, de acordo com a Figura 2 (BNB, 2021), inclusive esteve em 10º lugar no ranking dos países produtores em destaque, em 2020 (Tabela 1).

Figura 2 - Exportadores de têxteis no Mundo – 2017 a 2020 (US\$ bilhões).



Fonte: BNB/Etene, com dados do ITC (2021).

Em 2018, o Brasil alcançou um valor bruto de têxteis de R\$ 47,3 bilhões no ano de 2018 segundo a Pesquisa Industrial Anual (IBGE, 2018), sendo os estados de São Paulo e Santa Catarina os maiores produtores de têxteis, apresentando mais de 62% do que é produzido no país (Tabela 3). Em 2020 dentre os Estados que tiveram um maior número de exportações estão a Bahia, Mato Grosso e São Paulo, devido a essas duas primeiras áreas citadas possuírem extensas plantações de algodão. Ainda, o Estado da Bahia ficou em evidência em relação a outros estados do Nordeste, apresentando quase 647 milhões de exportações, cerca de 17% das exportações do Brasil (BNB, 2021).

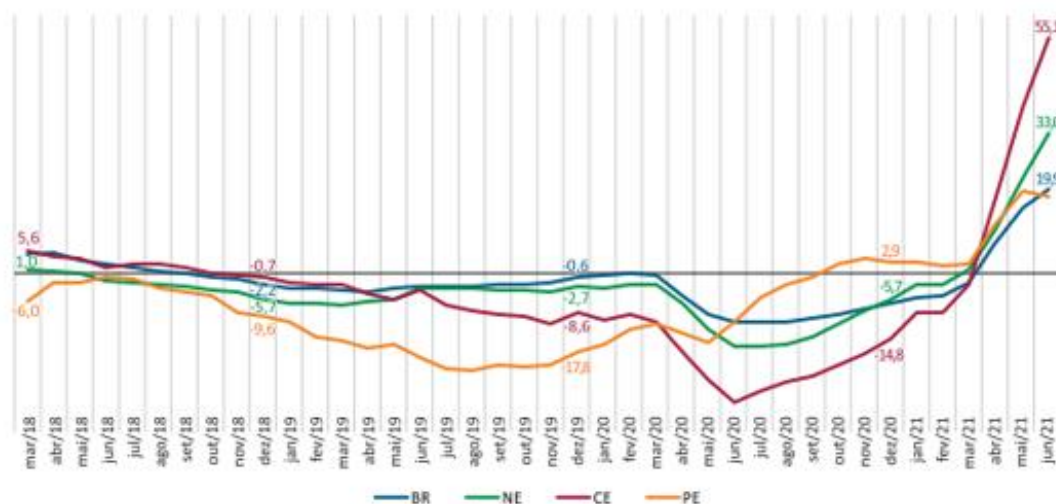
Tabela 3 - Brasil e Estados – Valor bruto da produção industrial, em ordem decrescente – Fabricação de produtos têxteis – 2018 (R\$ mil).

Estados	Valor bruto da produção industrial	% do total
São Paulo	17.363.143	36,71
Santa Catarina	12.244.295	25,89
Minas Gerais	3.590.473	7,59
Paraná	2.293.567	4,85
Ceará	2.063.981	4,36
Bahia	2.029.286	4,29
Rio Grande do Sul	1.867.009	3,95
Paraíba	1.417.425	3,00
Pernambuco	1.002.595	2,12
Sergipe	762.847	1,61
Rio Grande do Norte	712.622	1,51
Rio de Janeiro	678.433	1,43
Outros	1.273.603	2,69
Brasil	47.299.279	100,00

Fonte: BNB/Etene, com dados do IBGE.

Além disso, o Relatório Focus do Banco Central, estimou um aumento de 5,2% do PIB do Brasil para 2021 e, de acordo com o BNB espera-se que o setor têxtil acompanhe essa projeção para os próximos anos ou até mesmo, ultrapasse essa estimativa. Fazendo uma comparação mensal ao ano de 2020 e 2021, podemos notar que o setor está começando a se recuperar (Figura 3), e existe uma tendência para que o setor têxtil caminhe para uma maior projeção em razão do aumento da vacinação contra o Covid-19, assim como na região do Nordeste e estados do Ceará e Pernambuco (BNB, 2021). Mesmo com as perspectivas de crescimento, a pandemia trouxe um pensamento ainda mais crítico com relação a sustentabilidade da indústria. Com isso, as empresas têm buscado por processos produtivos que priorizam a manutenção da saúde dos trabalhadores e do meio ambiente somados ao crescimento econômico (Valsaraj, 2009).

Figura 3 – Taxa de crescimento mensal da produção física de produtos têxteis do Brasil, do Nordeste e do Ceará, acumulado dos último 12 meses (Base: mesmo período anterior) - (%) – março/2018 a junho/2021.

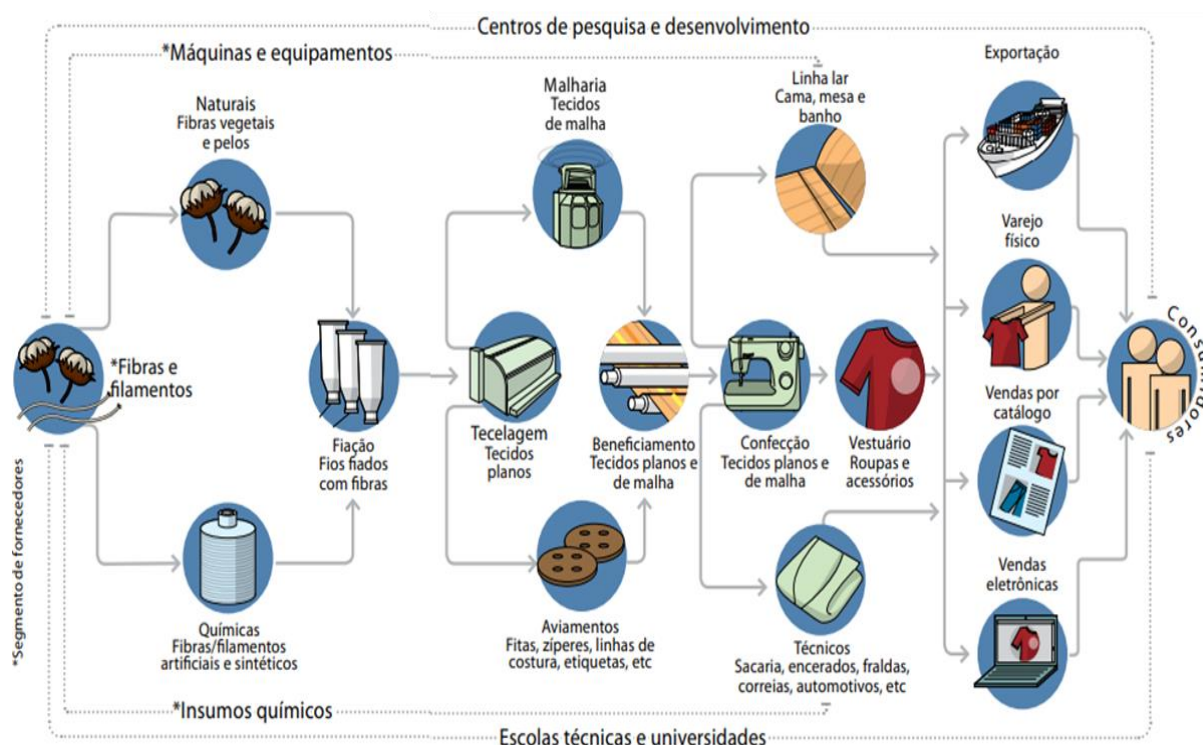


Fonte: BNB/ETENE, com dados do IBGE.

3.1.1. A CADEIA TÊXTIL

A indústria têxtil se caracteriza por ser o segmento industrial responsável pela transformação das fibras, que podem ser de origem natural ou química, em fios e esses em tecido, malhas ou não - tecidos. Envolvem, portanto, toda a produção têxtil desde a fabricação das fibras, fiação, tecelagem, beneficiamento até a confecção e venda. (FEBRATEX, 2020). Além disso, o setor inclui a confecção de tecidos para diversas áreas, como de esporte, mesa e banho, vestuário, construção civil, entre outras (FERREIRA, 2019). Deste modo, a cadeia têxtil pode ser representada pelas etapas ilustradas na Figura 4. (BENEVIDES, 2020).

Figura 4 - Etapas do processo produtivo têxtil, tendo como exemplo o processamento as fibras de algodão.



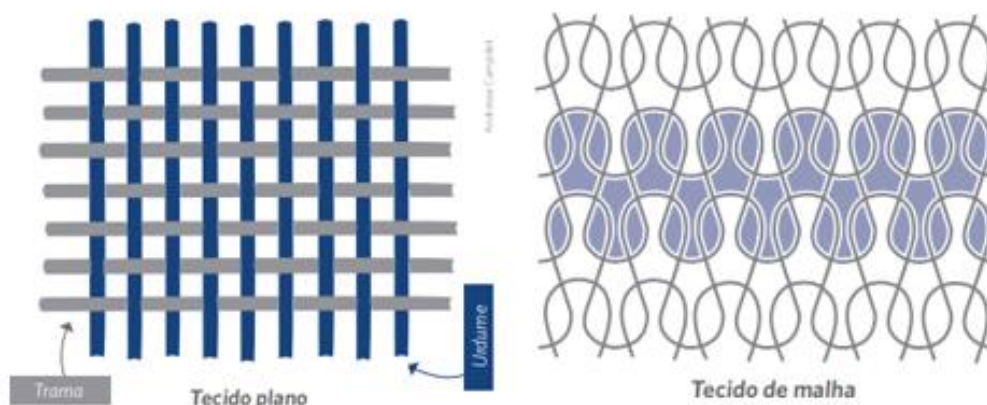
Fonte: ABIT, 2013.

3.1.2. FIAÇÃO E TECELAGEM

Inicialmente, é feita a escolha das matérias-primas que serão utilizadas. O segmento têxtil utiliza fibras naturais, artificiais e químicas, e filamentos sintéticos, que são derivados do petróleo, como acrílico, poliéster, náilon e polipropileno e artificiais, provindos de materiais orgânicos naturais, como raiom viscose e acetatos originados da celulose (BNB, 2021). Após a escolha do tipo de matéria-prima, ocorre o processo de fiação, que consiste na transformação das fibras naturais ou não naturais em fios, fazendo a preparação dessas fibras para a etapa seguinte de tecelagem, nessa fase os fios de trama são entrelaçados na transversal ou horizontal, junto aos fios de urdume no sentido longitudinal ou vertical para a construção de tecidos planos (Figura 5). Posteriormente, os fios são encaminhados para a malharia, que são entrelaçados dando origem ao tecido em malha (Figura 5). Nesse caso, o entrelaçamento ocorre sempre no mesmo sentido, ou todos na horizontal, no sentido da trama ou no urdume, na vertical. Na etapa seguinte ocorre o beneficiamento, e por fim, confecção, que é composta pelas empresas têxteis. Nessa etapa, o produto é destinado para o mercado, que é bastante

diversificado e envolve o setor de vestuário, lar (cama, mesa e banho), decorativo, entre outros (ANDRADE, 2015; BENEVIDES, 2020).

Figura 5 - Diferença dos tecidos planos e tecidos de malha.



Fonte: SENAI; FIRJAN, 2015.

Vale destacar que cada um desses setores possui variáveis únicas e características próprias, e as etapas de acordo com a sequência citada se complementam de forma independente (BNB, 2021). O produto obtido por meio da fiação alimenta a etapa da tecelagem, e assim por diante, tendo a integração de todas as etapas citadas.

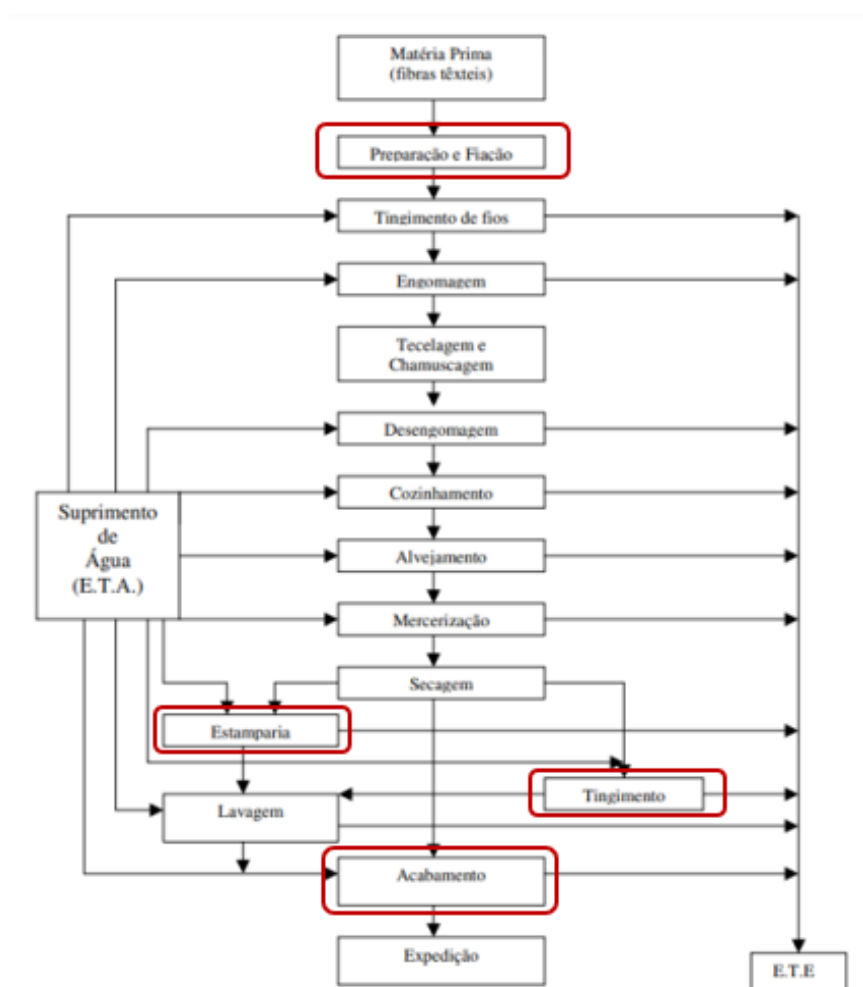
3.1.3. O BENEFICIAMENTO TÊXTIL

O processo de beneficiamento têxtil visa de uma forma geral a melhoria das características físico-químicas do substrato, com o intuito de embelezamento do tecido, tornando-o útil aos consumidores. Para essa etapa alguns elementos como insumos, substrato têxtil, solventes, maquinário e a energia térmica, são fundamentais para o processo (FERREIRA, 2019).

Desta forma, ao falar da etapa de beneficiamento têxtil é possível fazer sua divisão em pré-tratamento ou preparação do tecido, tingimento, estamparia e acabamento, segundo ARAÚJO e CASTRO (1984), como é apresentado na Figura 6.

O primeiro estágio é o de pré-tratamento, e consiste na preparação do substrato para as etapas seguintes. Nessa fase, ocorre a remoção de impurezas, óleos e aditivos presentes na matéria prima oriunda dos estágios de tecelagem ou malharia. Além disso, podem ser utilizados diversos processos para o tratamento têxtil, dentre os principais estão a engomagem, tecelagem e chamuscagem, desengomagem, cozimento, alvejamento, merceirização e secagem (FERREIRA, 2019). Em seguida, é realizado o tingimento e a estamparia, que empregam cor ou estampas ao substrato têxtil já tratados, e por fim, se tem o acabamento, que compreende em fornecer as características desejáveis ao tecido, como caimento, toque, brilho, estabilidade dimensional e outros acabamentos com propriedades específicas, como impermeabilidade, ultravioleta e antichama (Figura 6).

Figura 6 - Etapas características do processamento de tecidos de algodão e sintéticos, com destaque para as etapas de beneficiamento, que compreende a preparação e fiação até o acabamento.



Fonte: Adaptado de Twardokus, 2004.

Sendo assim, o processo de beneficiamento dos têxteis compreende a uma variedade de operações, como a tinturaria, alvejamento e estamparia. Este trabalho, tem como foco os processos de tingimento convencionais e em meio não aquoso, e será apresentado de forma mais detalhada no próximo tópico.

3.1.4. MÉTODOS DE TINGIMENTO CONVENCIONAIS

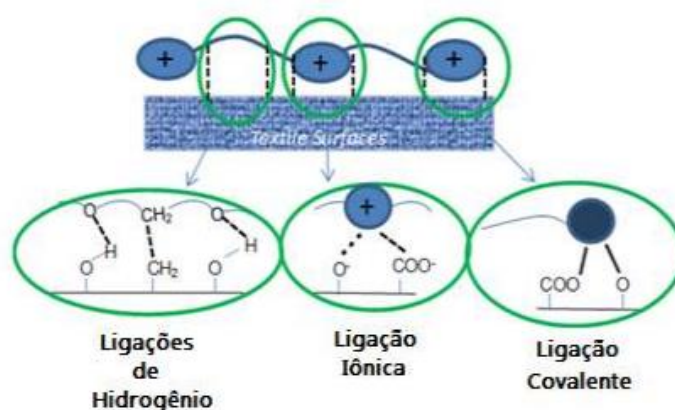
O tingimento corresponde a etapa de beneficiamento têxtil de grande relevância para a indústria têxtil, sendo responsável por proporcionar a percepção de cor aos materiais têxteis, a partir da modificação química e/ou física com uso de corantes ou pigmentos (SALEM, 2010). Ainda, esse processo leva em conta propriedades como resistência/ solidez, para que a cor não desbote com facilidade a partir dos atritos; luz; afinidade entre corante e fibra; uniformidade ou igualização, para que ocorra a homogeneização da cor ao substrato tingido; e economia, que considera a quantidade de corantes e produtos químicos utilizados e o tempo de realização do fornecimento da cor ao produto têxtil. (FERREIRA, 2019).

O processo de tingimento convencional normalmente ocorre em meio aquoso, utilizando a água para a impregnação da cor ao tecido, através dos corantes. Ainda, o solvente (água) é empregado com o objetivo de se ter uma maior homogeneização da cor e durabilidade de fixação do corante à fibra, frente aos processos de estiramentos, lavagens e atritos do tecido (ANDRADE, 2015). Ao final do processo deseja-se que o substrato seja um material que retenha o corante. No entanto, o processo de tingimento costuma ser reversível e realiza transferência entre moléculas de corantes presentes no banho para fibra e outras, que estão presentes na fibra, retornam ao banho. Neste caso, o corante é distribuído entre as fases líquidas e sólidas em razão da afinidade entre ambas as fases (LANGE, 2004).

Sendo assim, como consequência dessa interação entre fibra e corante, existe uma variação na quantidade de corante que se tem no banho. No início do processo há um aumento da concentração de corante no solvente até que se atinja o estado de equilíbrio, existindo uma proporção constante de moléculas na fibra e no solvente (LANGE, 2004). Levando em consideração essa interação entre a fibra e corante, o processo de tingimento têxtil ocorre por meio de três etapas principais: migração, absorção e difusão ou fixação do corante (Figura 7) (ANDRADE, 2015).

Inicialmente, ocorre a difusão do corante no banho de tingimento para a superfície da fibra. Após o contato do corante com a fibra, acontece inicialmente sua adsorção nas camadas mais superficiais da fibra e por fim, o corante é difundido da superfície para o interior da fibra, por meio de ligações físicas ou químicas, dependendo da natureza do tipo de material polimérico que a constitui (natural ou sintético) e do tipo de corante empregado. Neste caso, a temperatura é um fator muito importante para as demais etapas, somados a influência de substâncias químicas auxiliares, como os tensoativos, ácidos e bases etc., do substrato têxtil e da ação mecânica proveniente da agitação do banho (ANDRADE, 2015).

Figura 7 - Exemplo de interações entre os grupamentos moleculares funcionais de corantes e fibra têxtil.



Fonte: ANDRADE, 2015.

De acordo com Ferreira (2019), o tingimento de têxteis pode ser realizado a partir de dois mecanismos básicos, esgotamento ou impregnação. E esses processos se diferenciam de acordo com a aplicação em cada substrato e ocorrem em banho aquoso (SALEM, 2010). Essas diferenças são descritas a seguir (Quadro 1).

Quadro 1 – Principais diferenças entre os métodos de impregnação e esgotamento.

Impregnação	Esgotamento
Sistema Contínuo/ Semi - contínuo	Sistema descontínuo
Uso de força mecânica - foulardagem	Mecanismo Químico
Concentrações em g/l	Concentração em % sobre o peso do material
Corante é pressionado contra a fibra e depois fixado. Conceitos de Pick-up (proporção de banho que permanece no substrato após compressão, calculado através das massas da amostra seca e úmida pós-processo).	Corante se desloca do banho para a fibra – conceitos termodinâmicos, maior tempo de contato entre substrato e solução corante.

Fonte: FERREIRA, 2019.

a) Tingimento por Esgotamento

No tingimento por Esgotamento, existe uma diminuição gradativa dos produtos no banho têxtil conforme os aspectos de interesse do material têxtil aumentam. Neste caso, o corante se desloca do banho para a fibra, causando a diminuição de concentração do banho, e o aumento da concentração do corante na fibra. Esse deslocamento ocorre devido a substantividade, que é uma propriedade do corante de se deslocar do banho de tingimento para a fibra.

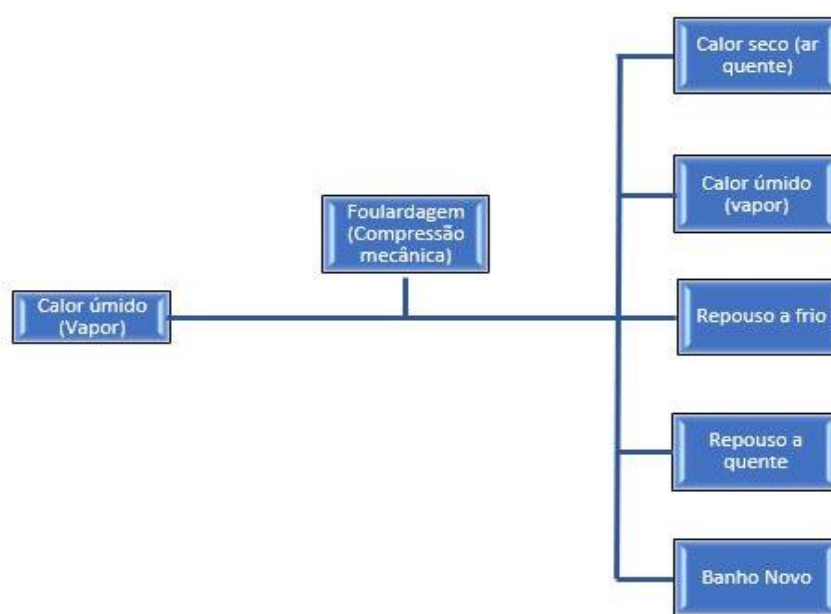
Outro fator que também modifica essa interação de corante e fibra, é a temperatura do banho. Ao elevá-la existe uma aderência ao material e há transferência da solução para a fibra. Como consequência, o banho fica esgotado. Além disso, esse sistema é descontínuo e são operados para processar lotes pequenos, quantidades definidas de material, em períodos estipulados e o material permanece dentro da máquina até o término do processo e após é esvaziado (SALEM, 2010; ANDRADE, 2015).

De acordo com Ferreira (2019, apud Salem, 2010) ao comparar os processos por impregnação, que opera de modo contínuo, a quantidade de corante empregada costuma ser inferior. No sistema via impregnação a solução corante permanece sem ser alterada, já o substrato passa dinamicamente no banho e é comprimido de forma mecânica, pelo processo de foulardagem. Posteriormente, o corante pode ser fixado nas fibras através de repouso, vapor, novo banho ou calor à seco.

b) Tingimento Contínuo ou Semi-contínuo

Neste tipo de tingimento, a reação do corante com a fibra se torna mais rápida com o aumento da temperatura. Esse sistema opera com grandes produções e lotes maiores. Deste modo, os processos de tingimento são empregados de modo contínuo ao fluxo de produtos a partir de banhos curtos e recicláveis. No processo o banho de corante fica estacionado enquanto o substrato passa de forma contínua por ele, é comprimido mecanicamente (Foulardagem) e tem sua fixação por meio de vapor, calor seco (ar quente), repouso a frio, a quente ou banho novo (choque alcalino) (ANDRADE, 2015, SALEM 2010). Os processos contínuos ou semi-contínuos podem ser processados conforme as etapas descritas na Figura 8.

Figura 8 – Sequência dos processos por Impregnação.



Fonte: Elaboração Própria. Adaptado de FERREIRA, 2019.

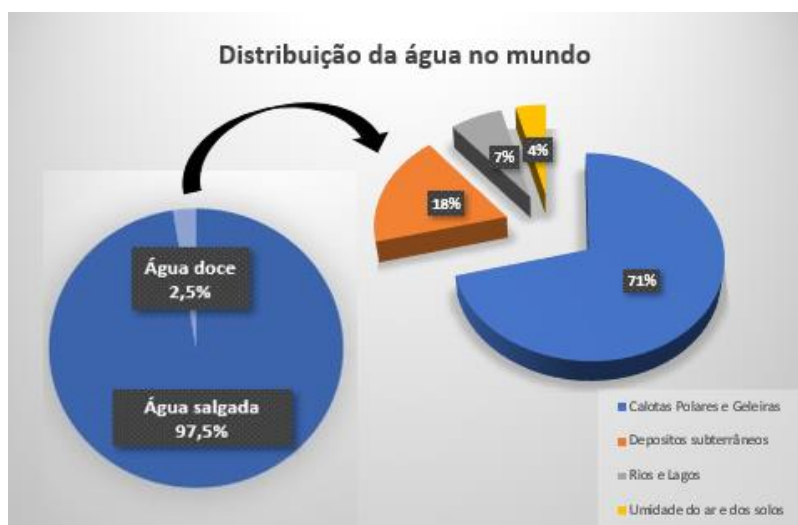
Sendo assim, existem diversos fatores que influenciam a qualidade do tingimento, como a estrutura química do corante, a afinidade entre corante e fibra, temperatura e tempo do processo etc. Outro fator importante é a qualidade dos cilindros do foulard, velocidade, pressão dos cilindros e o pick-up utilizado, que define a forma como o corante será fixado na fibra (FERREIRA, 2019).

3.2. O CONSUMO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA TEXTIL

A água é um recurso natural fundamental para a existência da vida e está presente de forma direta ou indiretamente em todos os segmentos industriais, incluindo o setor têxtil. Na indústria têxtil os recursos hídricos estão em toda a cadeia produtiva, desde a etapa de cultivo das fibras naturais, como o algodão, até a etapa final de acabamento. Além disso, o setor é abundante e reúne diferentes vertentes como de agricultura, química e engenharia. Por esse motivo se faz necessário pensar no desenvolvimento sustentável deste segmento produtivo, principalmente ao considerar a crise hídrica atual do planeta (SILVA; GONÇALVES, 2020).

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), estima-se que cerca de 97,5% da água de todo o globo terrestre é salgada (Figura 9). Dos 2,5% de água doce, aproximadamente 69% são de difícil acesso pelo fato de estar contida nas geleiras, 30% são águas contidas em aquíferos (água subterrânea), e apenas 1% da água doce do mundo encontra-se em rios, riachos e lagoas.

Figura 9 - Porcentagens de água doce na Terra.



Fonte: Elaboração própria. Adaptado de VESENTINI, 2012.

A partir desses dados podemos observar a necessidade de se preservar esse recurso hídrico natural. Segundo Toledo, 2004, no que se refere ao consumo geral da indústria, o setor têxtil utiliza cerca de 15% de toda água industrial do mundo, e a etapa de tingimento e acabamento são as mais poluentes, especialmente se for comparadas com a fiação e a tecelagem (TOLEDO, 2004).

Além disso, a quantidade de efluentes descartados e o nível de poluição, dependem do processo empregado e a relação de banho utilizada nas máquinas para o tingimento do tecido (Quadro 2). Nesse sentido, o setor têxtil que emprega fios apresenta menor carga orgânica e concentração salina do que o departamento de tecido plano e malha (TWARDOKUS, 2004). Porém, de modo geral, existe um uso de aproximadamente 200 L de água para processar cada quilograma de produto têxtil, que na maioria dos casos não são reutilizadas, desperdiçando uma gigantesca reserva de água natural (Alebeid, et. Al., 2019).

Quadro 2 – Consumo de água por setor de atividade.

Tingimento de:	Consumo de água L/kg produzido	Intervalo de variação (L/kg)
Fios acrílicos e nylon	130	80-170
Fios acrílicos, nylon e algodão	180	130-350
Malha de algodão	120	80-160
Malha de algodão e poliéster	110	90-170
Tecido plano de algodão	110	85-130
Tecido plano de seda e viscose	100	80-150

Fonte: TWARDOKUS, 2004.

Desta forma, o desenvolvimento industrial junto ao crescimento populacional e aos longos períodos de seca, tem provocado um dos grandes problemas mundiais na atualidade, o aumento da escassez de água potável, que afeta a sobrevivência dos seres vivos e causam a degradação do meio ambiente e qualidade de vida das comunidades. O crescimento populacional nos grandes centros urbanos tem resultado em excessivas quantidades de resíduos domésticos e industriais, intensificando o processo de poluição dos recursos hídricos. (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Com isso, torna-se perceptível a falta de água potável em vários países e estados do Brasil. Aproximadamente 5000 pessoas morrem por dia em função da ingestão da água poluída e estima-se que existirão em média 1,8 bilhões de pessoas vivendo em escassez absoluta de água (MALATO et. Al., 2009).

Dentre os fatores que favorece a escassez de água, estão a degradação dos recursos hídricos, as mudanças climáticas, os ciclos hidrológicos, o crescimento populacional e a pobreza, com maior intensidade ocorre a degradação da água, que incluem a atividade agrícola e o descarte inapropriado de efluentes domésticos e efluentes industriais, com a presença de materiais orgânicos e inorgânicos não biodegradáveis (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

No cenário industrial brasileiro, o Brasil tem destaque em sua cadeia produtiva têxtil, sendo o quarto maior produtor de malhas e está entre os cinco maiores produtores e consumidores de denim do mundo (ABIT, 2019), somando ao fato do país apresentar um elevado volume de produção de malha e tecidos de algodão. Isto corresponde há uma geração enorme de produtos acabados que precisam ser lavados e necessitam do consumo de água doce altíssimo para que sejam finalizados, gerando um impacto ambiental negativo expressivo. (LEITE et al., 2013).

Durante a fabricação do tecido, a água precisa passar por processos de abrandamento, que tem o objetivo de garantir a homogeneização do tingimento das fibras. Essa etapa faz a remoção de elementos, geralmente cálcio e magnésio, tornando a água dura e a depender do processo é necessário obter uma água deionizada ou destilada. (SHREVE, R.N.; BRINK, 1997). Em muitos casos é preciso retirar contaminantes e alguns metais que são prejudiciais ao processamento à úmido das fibras. No tingimento existe muita complexidade para o tratamento dos efluentes resultantes dessa etapa, já que se tem a presença de diversos corantes e produtos químicos. Somados a outros processos, o segmento têxtil consome um volumoso fluxo de água ao final, provindo de muitas fases da cadeia produtiva (FERREIRA, 2019).

Sendo assim, conectado pela busca do desenvolvimento econômico existe uma preocupação para a melhoria da qualidade de vida do homem moderno, e redução da propagação dos casos de contaminação e destruição ambiental (ZANONI; YAMANAKA, 2016). De acordo com Ferreira (2019), a ABIT declarou extrema preocupação com a crise hídrica instaurada em nosso país em 2015, com os prejuízos incalculáveis produzidos pela

indústria têxtil nesse período. Além disso, a ABIT criticou imensamente o desperdício de água no país (FERREIRA, 2019).

Portanto, para sanar a situação de descarga e contaminação dos efluentes, atualmente questiona-se muito sobre o crescimento da economia do setor vinculado aos aspectos ecológicos. No entanto, é importante de fato unir a sustentabilidade e desenvolvimento econômico, não apenas como um apelo comercial e consumista (FERREIRA, 2019).

3.3. PROPRIEDADES DOS CORANTES TEXTEIS

Em muitos casos os termos corantes, pigmentos e colorantes são confundidos, por isso a definição de cada um se faz bastante necessária já que não são sinônimos. O termo colorante não é tão frequente, sendo utilizados mais comumente no setor de tintas. De acordo com Zanone; Yamanaka (2016), apud Zollinger (1991), todos os corantes e pigmentos na ausência de aditivos são considerados colorantes, pois quando estão presentes no substrato mudam de forma seletiva a transmissão da luz incidente ou a reflexão.

Os corantes e pigmentos são substâncias orgânicas que tem como atributo a coloração de substratos têxteis ou não têxteis, obtidos a partir de fontes naturais ou sintéticas, de origem orgânica ou inorgânica. Estes se diferenciam de acordo com a solubilidade a água e interação com a fibra. Desta forma, os corantes são solúveis ou dispersantes ao solvente e durante o processo de tingimento, existe interação físico-química entre a fibra e o corante. Neste caso, o uso de aditivos pode ser feito para a melhoria do processo, mas os corantes podem ser aplicados diretamente ao substrato, como tecidos, couros etc. através de um meio líquido. Já os pigmentos são insolúveis ao solvente, necessitando do uso de compostos auxiliares, como resinas sintéticas, para que a fixação ao substrato ocorra. (SALEM, 2010; ZANONE; YAMANAKA, 2016)

Outros parâmetros foram adotados para diferenciar os corantes e pigmentos, como os descritos por The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigment Manufacturers (ETAD) e Color Pigment Manufactures Association (CPMA). Segundo as associações, os corantes são substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes que são solúveis e/ou passam por um processo de aplicação que destrói qualquer estrutura

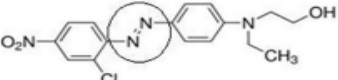
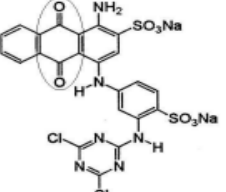
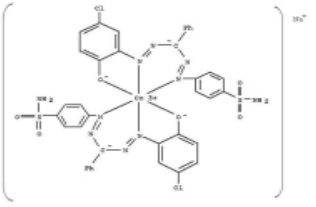
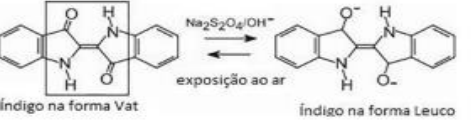
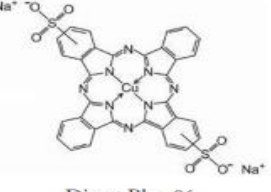
cristalina por absorção, solução e retenção mecânica, ou por ligações químicas iônicas ou covalentes. Já os pigmentos são sólidos orgânicos ou inorgânicos constituído por partículas coloridas, pretas, brancas ou fluorescentes, e geralmente são insolúveis.

3.3.1. Estruturas e classificações

Os corantes empregados na etapa de tingimento geralmente absorvem luz na faixa de comprimento de onda do espectro visível, entre 400 e 700 nm aproximadamente, o que confere a cor quando aplicadas ao tecido (ANDRADE, 2015). Além disso, podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou pelo seu grupo cromóforo. Neste caso, os corantes podem apresentar grupos cromóforos em diversos arranjos, dentre eles estão as classes: acridina, azo, diarilmetano, antraquinona, nitro, xantenos etc. (ZANONI; YAMANAKA, 2016). O Quadro 3, correlaciona o grupo cromóforo com as respectivas classes de corantes, estruturas químicas e principais propriedades.

O Cromóforo corresponde a estrutura responsável pela coloração apresentada pelo corante. Além dele, existem outros grupamentos moleculares, como o dos auxocromos e antiauxocromos que contribuem na variedade de cores dadas ao corante, estes são responsáveis por definir a intensidade ou brilho das cores. Os grupos auxocromos, também são conhecidos como doadores de elétrons e podem causar deslocamento batocrômico das bandas de absorção do corante, ou seja, uma alteração da posição da banda espectral no espectro de absorção de uma molécula para um comprimento de onda mais longo. Podem ainda modificar uma estrutura com potencial para ser um cromóforo em uma molécula colorida com absorção seletiva da radiação eletromagnética na região do visível. Já os grupos antiauxocromos são receptores de elétrons e contribuem também no deslocamento da absorção do espectro visível do corante. Desta forma, a junção desses grupos é conhecida como cromogênio (ZANONI; YAMANAKA, 2016; MORAES, 2010).

Quadro 3 - Classificação dos corantes baseada na estrutura molecular

Cromóforo	Estrutura química (exemplos de corantes)	Principais classes	Principais propriedades
Azo	 Disperse Red 13	reativos, ácidos, dispersos, diretos, básicos, catiônicos, pré-metalizados, azoicos	ampla variedade de cores, resistência à exposição luminosa, brilho, boa relação custo-benefício
Antraquinona	 Reactive Blue 4	reativos, dispersos, ácidos, básicos, pré-metalizados, à Tina	brilho, estabilidade, resistência à exposição luminosa, ampla variedade de cores, baixo custo-benefício em função da baixa fixação
Metalizados	 Acid Black 180	ácidos, diretos e reativos	resistência à exposição luminosa, resistência à lavagem, pouco brilho, maior toxicidade, cores com tonalidades mais fortes
Indigoide	 Índigo na forma Vat Índigo na forma Leuco	ácidos, à Tina	baixa solubilidade, tonalidades sólidas, resistência à exposição luminosa e ao calor, alta fixação, baixa resistência à lavagem
Ftalocianinas	 Direct Blue 86	reativos, diretos, ácidos, básicos	resistência ao calor e exposição luminosa, brilho e boa fixação, boa relação custo-benefício, cores intensas

Fonte: ZANONI; YAMANAKA, 2016.

Dentre esses corantes citados no Quadro 3, os de grupamentos azos são os mais empregados comercialmente para colorir diferentes materiais, como cosméticos, tintas e tecidos. Eles apresentam cerca de 60 a 70% do total de corantes empregados no mundo (SANTANA, 2010), isso se deve ao fato de possuírem propriedades como a ampla variedade de cores, brilho, resistência a exposição luminosa e boa relação custo-benefício.

Outra classificação é dada de acordo com o uso e método de aplicação, que leva em conta a afinidade do corante aos tipos de fibras têxteis. No Quadro 4 são descritas as principais classes de corantes empregadas e as fibras que apresentam afinidade correspondentes a cada classe abordada (FERREIRA, 2019).

Quadro 4 – Classes de corantes e as respectivas fibras.

Corante ácido	Corante reativo	Corante direto	Corante sulforoso	Corante á cuba	Corante básico	Corante disperso
Fibras proteicas, poliamida.	Fibras celulósicas e proteicas.	Fibras celulósicas.			Fibra acrílica.	Poliéster, poliamida, fibra acrílica e acetatos de celulose.

Fonte: FERREIRA, 2019.

Os corantes também possuem propriedades físico-químicas diversas que são fundamentais para a fixação nos diferentes tipos de fibras empregados. Essa classificação está diretamente relacionada ao tipo de fibra empregada. As fibras são classificadas em naturais ou não naturais. Sendo as fibras naturais, de origem vegetais, como algodão, sisal e o linho, de fontes animais, a lã, couro e seda, ou minerais, como o amianto. As não naturais podem ser classificadas como artificiais, provindo do tratamento químico da celulose (como por exemplo, viscose e acetato) ou sintéticas (poliamida, poliéster e acrílico). Cada tipo de fibra é tingindo por um corante diferente. De acordo com essa interação com a fibra, os corantes podem ser classificados comercialmente como ácidos, reativos, diretos, sulfurosos, à cuba, básicos, dispersos, entre outros (Quadro 5) (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Quadro 5 – Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de aplicação.

Classe	Substrato	Tipos de interação
Reativos	Algodão, lã, seda e poliamida	Sítios reativos do corante reage com os grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influencia do calor e pH
Diretos	Algodão, viscose, seda e poliamida	Tingimento por adsorção via interações de VanderWals
Azóicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	Corantes insolúveis em água formados sobre os poros de fibra entre um agente de acoplamento solúvel com afinidade pela fibra e um sal de diazônio também solúvel.
Dispersos	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida.	Tingimento sob a forma de fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicadas com alta temperatura e pressão usualmente com auxílio de agentes dispersantes ou processo de termofixação.
Ácidos ou aniônicos	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado.	A fixação do corante à fibra acontece em meio neutro ou ácido através dos sítios aniônicos do corante com os sítios cationicos da fibra via interação iônica, VanderWalls ou pontes de

		Hidrogênio.
À tina	Algodão, viscose e lã	Insolúveis em água são reduzidos à forma leuco solúvel com ditionito de sódio em meio alcalino. Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à fibra.
À cuba	Algodão e viscose	Devido à falta de solubilidade são reduzidos à forma solúvel com ditionito de sódio em banho alcalino com outros agentes (eletrólitos e sulfeto de hidrógeno ou de sódio).
Pré-metalizados	Lã e couro	Possui pouca ou nenhuma afinidade com a fibra, porém se fixa a ela com adição de um mordente, produto químico que se combina com o corante e a fibra.
Branqueadores Opticos	Aplicado a todas as fibras	Estes corantes são aplicados na forma de dispersão ou suspensão.
Catiônicos	Lã, seda, algodão, couro e fibras acrílicas. Pouca afinidade com fibras celulósicas	A fixação do corante à fibra acontece através dos sítios catiônicos (positivos) do corante com os sítios aniônicos (negativos) da

		fibra via interação iônica, VanderWalls ou pontes de hidrogênio.
--	--	--

Fonte: ZANONI; YAMANAKA, 2016.

Além dessa classificação, os corantes também se diferenciam de acordo com a forma de interação com a fibra (ligação de hidrogênio, forças intermoleculares, impregnação e oxidação, ligação iônica e covalente) e pelas propriedades químico-físicas (aniônico, catiônico, solúvel em água, insolúvel) (FERREIRA, 2019). Ainda, existe uma estimativa que 700 mil toneladas de corantes são produzidas no mundo atualmente, sendo a classe dos corantes reativos, a maior quantidade de corantes produzida. (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

3.3.2. Tingimentos com corantes reativos

Os corantes reativos são conhecidos por serem compostos coloridos e hidrossolúveis (FERREIRA, 2019). De acordo com Salem (2010), um corante reativo é formado a partir de três tipo de grupos funcionais:

- Grupo cromóforo: compreende por uma unidade de grupamento azo, nitro ou antraquinona e é responsável pela cor;
- Grupos solubilizantes: são grupos sulfônicos, responsáveis pela solubilidade do corante, assim como as propriedades de migração, substantividade e lavabilidade, como exemplo se tem o grupo sulfônico: $-SO_3H$;
- Grupo(s) Reativo(s): Responsáveis por caracterizar os corantes reativos e são os grupamentos livres, que tendem a reagir com grupos, como as hidroxilas ($-OH$) presentes nas fibras celulósicas.

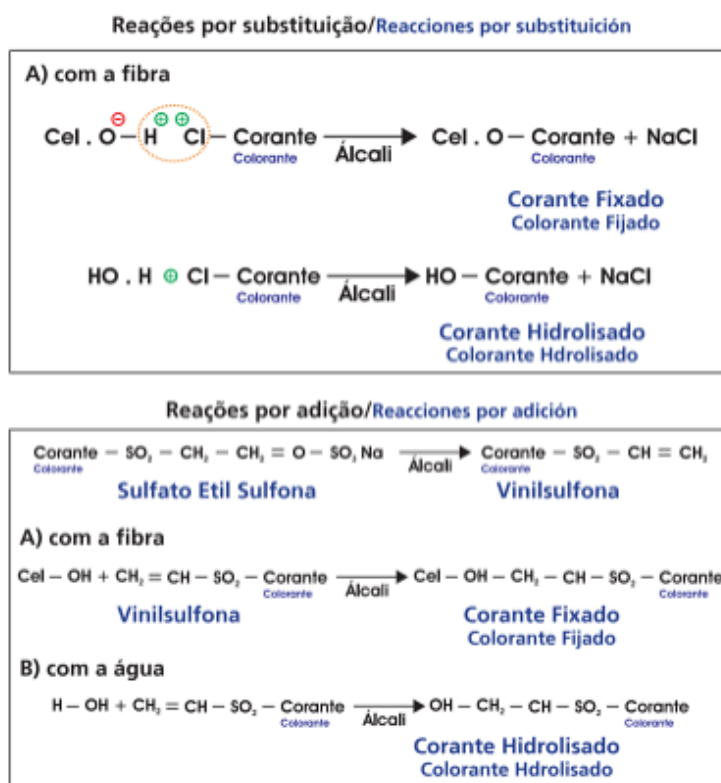
Ainda, segundo Ferreira (2019, apud Salem) para que ocorra a reação dos grupos reativos com a celulose é importante ter a ionização da celulose, que ocorre conforme o aumento da alcalinidade da solução de tingimento. Desta forma, a necessidade do uso dos álcalis para o tingimento, além de ionizar a celulose auxilia na neutralização do ácido, formado na reação.

A reatividade de um corante é função do seu grupo reativo, e essa reatividade é diferente para cada corante empregado e tingimento. A reatividade é analisada a partir da velocidade da reação em relação a concentração de álcali e da temperatura. Assim, maior a temperatura ou concentração alcalina, as quais o corante precisa para reagir, menor a reatividade. Geralmente os corantes que apresentam menor reatividade são chamados de corantes a frio, tendo temperaturas do tingimento por esgotamento variando entre 30 e 80 °C, e os corantes reativos a quente são os de maior reatividade e tingidos por esgotamento em temperaturas acima de 80°C.

Sendo assim, em ambiente alcalino existem duas reações, sendo uma desejável e outra indesejável, que é formado a partir da interação com a água. Estas reações acontecem de dois modos: Por substituição ou adição (Figura 10).

O processo de substituição, ocorre quando o grupo reativo tem um ou mais átomos de Cloro ou Flúor. Nesses casos, se tem alguns tipos de corantes como diclorotriazina, tricloro pirimidina etc. E por adição, tem o corante vinilsulfônico.

Figura 10 - Reações por substituição e adição dos corantes reativos.



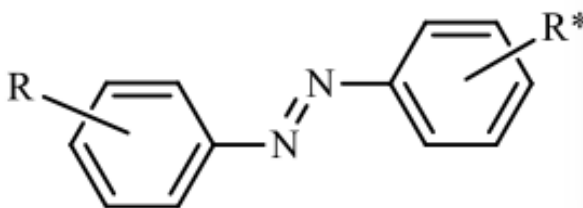
Fonte: SALEM, 2010.

Além disso, no tingimento realizado com corantes reativos algumas condições melhoram o rendimento da reação com a fibra e com isso, diminuem a reação com a água. Neste caso, o corante que reage com a água é um corante hidrolisado e precisa ser retirado posteriormente do processo, por ensaboamento e lavagem. E a velocidade das reações está ligada a temperatura do tingimento e concentração do álcali (pH) (SALEM, 2010).

3.3.3. Corantes Azo

Dentre os corantes reativos estão os Azos, que possuem o grupo cromóforo (Radical- $N=N$ -Radical) (FERREIRA, 2019). Esse grupamento ($-N=N-$) se conecta a um carbono hidrolisado sp^2 , conforme apresentado na Figura 10 e podem se ligar a grupos alifáticos ou grupos aromáticos heterocíclicos, como cloro ($-Cl$), hidroxilo ($-OH$) e carbóximo ($-COOH$), mas geralmente os radicais que se ligam à grupos aromáticos, como anéis benzeno ou naftaleno. (ZANONI; YAMANAKA, 2019; PINTO, 2014).

Figura 11 - Estrutura básica do grupo cromóforo Azo.



Fonte: PINTO, 2014.

Neste caso, nos compostos monoazo o grupamento ($X-N=N-Y$) indica normalmente, que o radical X representa os grupos que recebem elétrons, e Y os grupos doadores de elétrons. Sendo assim, essa estrutura permite o deslocamento dos elétrons que realizam transições na faixa do Ultravioleta- Visível, absorvendo a luz na zona do visível. De acordo com Zanoni e Yamaka (2019), dependendo da quantidade de grupamentos azo, os corantes podem ser nomeados de monoazo (Laranja Ácido 7, Laranja G, vermelho de metilo etc.), diazo (Congo Red), triazo (Reactive Red 120, Naphthol Azul, preto etc.), triazo e poliazo, sendo menos utilizados nas indústrias.

Além disso, como foi citado anteriormente, os cromóforos empregam cor ao corante. Assim, a depender dos tipos de ligação entre as moléculas são produzidas cores diferentes. As ligações dos grupos azos são consideradas as mais ativas, podendo ser oxidadas pelo radical hidroxila ou pela parte positiva ou pode ser reduzida por elétrons na banda de condução. Desta forma, a clivagem do grupamento azo orienta à descoloração dos corantes. No entanto, algumas modificações no substituinte podem gerar ou alterar a cor também (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

O grande emprego dos corantes azo, se deve a facilidade de formar uma estrutura altamente conjugada que proporciona uma larga faixa de espectros de cores utilizadas pela indústria têxtil. Apesar do grupo azo empregar ao corante características desejáveis, há uma tendência mundial para a diminuição do seu uso, por conta da sua toxicidade. Atualmente, a sua utilização em alguns países, inclusive, é proibida, devido a biotransformação destes corantes que possuem grupamentos azoaromáticos (GUARATINI; ZANONI, 2000). Esse processo de biotransformação se trata de uma biodegradação anaeróbia dos corantes azo, formando como subproduto aminas aromáticas e outros subprodutos com potencial carcinogênico, resultante da clivagem redutiva das ligações azo. (SILVA, 2018).

3.4. IMPACTOS DOS CORANTES NO MEIO AMBIENTE

Dentre todos os rejeitos existentes, há um destaque para os efluentes líquidos provindos das atividades industriais. Esses efluentes tem a presença de compostos de diferentes classes, podendo ser recalcitrantes, tóxicos e/ou mutagênicos mesmo estando em baixas concentrações (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Dentre eles, estão os corantes, que são fundamentais para o processo de coloração do tecido.

No processo de tingimento, a água é o principal meio de impregnação do corante na fibra e desta forma, é preciso considerar a interação da fibra com o solvente. As interações que se procedem dependem da natureza química da fibra, assim como de outras variáveis do sistema. Neste caso, as fibras que contêm átomos ou grupos de átomos capazes de gerar fortes interações com as moléculas de água tem caráter hidrofílico e possuem uma maior capacidade de absorção de água, e com isso um maior inchamento, já aquelas que não possuem uma boa interação, tem um caráter hidrofóbico e realizam pouca absorção de água, estas são

permeáveis apenas em relação aos corantes não-iônicos de baixa solubilidade (ANDRADE, 2015). Ainda, essa interação da fibra com a água reflete na perda substancial de corantes nas etapas de tingimento, aqueles que não apresentam uma boa interação tem perdas ainda maiores. Geralmente, as estimativas de perda variam de 5% a 50% em massa, a depender do tipo de fibra escolhidas e dos corantes (Tabela 4). No caso dos corantes, eles podem se classificar conforme a sua estrutura molecular e o tipo de coloração da fibra. Dependendo do tipo de fixação, eles podem ser classificados em ácidos, pré-metálicos, diretos, básicos, dispersos, reativos, enxofre, à cuba ou corantes vat. e azóicos (SANTANA, 2010).

Tabela 4 – Classificação de corantes têxteis, suas associações com as fibras e suas perdas em efluentes.

Tipo de Corante	Características	Tipos de fixação e fibras de aplicação	Estimativa de perda em efluentes (%)
Ácido	Aniônicos, altamente solúvel, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas, Nylon e lã	05 a 20
Pré-metálicos	Aniônico, baixa solubilidade, bem resistente à lavagem	Ligações iônicas, Nylon e lã	2 a 10
Diretos	Aniônico, altamente solúvel, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas, algodão e viscose	5 a 30
Básicos	Catiônico, altamente solúvel	Ligações iônicas, fibras acrílicas	0 a 5
Dispersos	Dispersão coloidal, pouquíssimo soluvel, bem resistente à lavagem	Impregnação coloidal e adsorção, poliéster, Nylon, fibras acrílicas, acetato de celulose.	0 a 10
Reativos	Aniônico, altamente solúvel, bem resistente à lavagem	Ligações covalentes, algodão, viscose e lã	10 a 50
Enxofre	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	<u>Precipitação</u> in situ do corante na fibra, algodão e viscose	10 a 40
Vat ou à cuba	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	Precipitação in situ do corante na fibra, algodão e viscose	5 a 20
Azóico	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	<u>Precipitação</u> in situ do corante na fibra, algodão e viscose	2 a 3

Fonte: SANTANA, 2010.

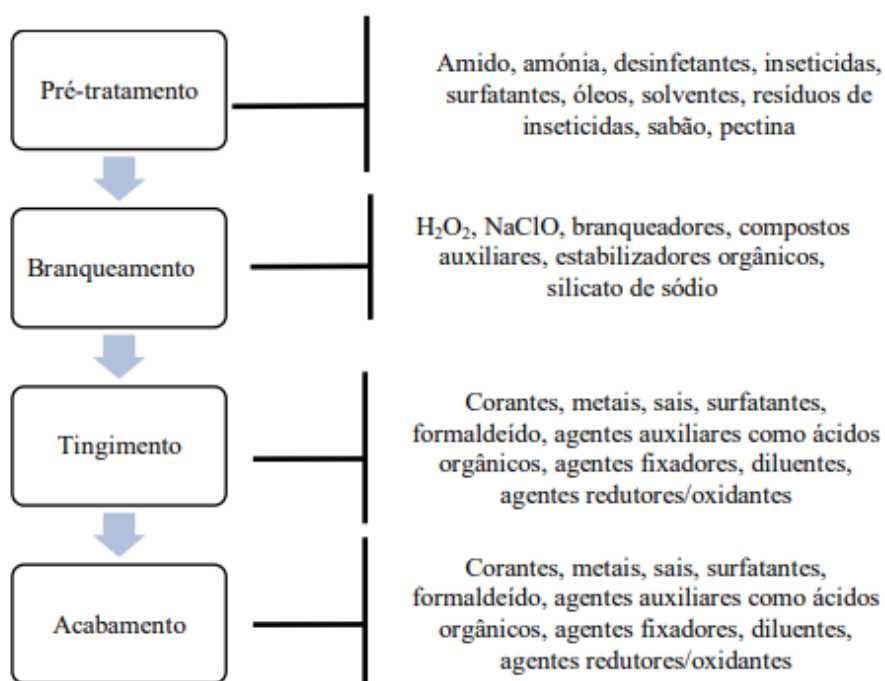
As perdas de corantes ao solvente, podem ser resultantes de fatores como: baixa sorção dos corantes às fibras, o tamanho das partículas dos corantes empregados e condições experimentais não otimizadas, como tempo e temperatura. Em razão dessas perdas, existe uma grande quantidade de corantes têxteis lançadas nos efluentes industriais a nível mundial. Dentre as classes de corantes, os azoicos estão entre os corantes sintéticos mais utilizados na coloração de tecidos, por serem resistentes à biodegradação aeróbica. Devido a presença de

grupos sulfonados e ligações azo ($-N=N-$), esses corantes são estranhos aos organismos vivos e apresentam difícil degradação (ANDRADE, 2015; SANTANA, 2010).

Deste modo, esses efluentes de carga poluidora são gerados em consequência do alto consumo de água, corantes não fixados e compostos químicos com determinada taxa de toxicidade. O tratamento não adequado desses resíduos líquidos industriais resulta em efluentes com coloração intensa (Guaratine e Zanoni, 2000), que além de esteticamente desagradável, pode causar uma diminuição na penetração da luz solar, prejudicando os processos de fotossíntese, e como um ciclo interligado, consequentemente isso provoca uma redução na concentração de oxigênio dissolvido, elevando a DBO e tornando a qualidade da água nociva a fauna e flora (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Sendo assim, apesar da indústria têxtil representar uma ampla atividade econômica, suas operações como pré-tratamento, branqueamento, tingimento e acabamento, geram diversas descargas de efluentes poluidores ao meio aquático (PINTO, 2014) (Figura 11).

Figura 12 - Esquema dos processos envolvidos no tratamento das fibras têxteis e os poluentes maioritários de cada passo.



Fonte: PINTO, 2014.

Na etapa de pré-tratamento, adicionam-se agentes para reduzir a quebra das fibras durante o processo de fiação e tecelagem. Após, existe uma limpeza das fibras, retirando-se impurezas e substâncias químicas que possam interferir no processo de tingimento. Posteriormente, ocorre o processo de branqueamento, nesta fase são utilizados compostos químicos como hipoclorito de sódio (NaOCl) e peróxido de hidrogénio (H₂O₂) para eliminar a cor indesejável e intrínseca das fibras. No processo de tingimento, é adicionado cor às fibras, utiliza-se nessa etapa alta concentração de sais, surfactantes e outros produtos como agentes redutores/oxidantes e diluentes. O último estágio é o de acabamento que corresponde a geração de maiores volumes de efluentes produzidos (PINTO, 2014). O rejeito final da cadeia têxtil sofre também com mudanças conforme a operação, tipos de corante e produtos empregados, que mudam de acordo com a sazonalidade, seguindo a tendência do mercado da moda. Como consequência, gera-se efluentes de grande complexidade e variedade química (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

De acordo com Ferreira (2019 apud, ABNT), a indústria têxtil gera rejeitos classificados em “Classe I e II”, que se referem a resíduos perigosos e não inertes. Entretanto, destaca que os efluentes líquidos se encontram como os de maiores volumes e impactos.

Sendo assim, se faz necessário um tratamento químico e biológico adequado para a corrente de fluidos provindos da indústria têxtil antes da descarga destes no meio ambiente. O conhecimento da composição de cada efluente produzido para realização do tratamento, deveria ser estudado antes do seu descarte. Entretanto, em razão da diversidade de componentes e outros fatores já citados, como a existência da variação de novas cores pelo setor da moda, se torna mais difícil a análise da água e cálculo de seus efeitos para o ecossistema. Desta forma, muitos métodos de tratamento são ineficazes, pouco eficientes e caros. Por este motivo, existem diferentes estudos inovadores de processos para a remoção e remediação dos problemas aludidos. (ZANONI; YAMANAKA, 2016; ANDRADE, 2015).

3.5. TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO EM MEIO NÃO-AQUOSO

Analisando este cenário atual do país e do mundo, em que a água está se tornando um recurso escasso em relação à demanda, e os custos com abastecimento de água e descarte de efluentes aumentaram e há uma tendência para que continuem a aumentar nos próximos anos

é necessário optar por uma mudança de pensamento mais sustentável da água e preservação do meio ambiente. Dentro desse contexto a indústria têxtil é uma indústria intensiva no uso de recursos hídricos e tem grande geração de efluentes a partir do processamento de têxteis, no qual se destaca a etapa tingimento. Como a demanda global por água está aumentando dia após dia, a indústria têxtil precisa adotar métodos que pensem na minimização de descargas de resíduos. Portanto, estudos recentes para a elaboração de métodos alternativos de tingimento têxtil estão sendo realizados com a busca de tecnologias de tingimento que não utilizem água na etapa de beneficiamento têxtil. Este trabalho, tem como foco as tecnologias de tingimento por meio de líquidos iônicos próticos, tingimento com dióxido de carbono supercrítico, tingimento com micelas reversas e tingimento de Túnel de Infusão Ativo (ATI).

3.5.1. TECNOLOGIA DE TINGIMENTO COM LÍQUIDOS IÔNICOS

a) Definição de Líquidos Iônicos

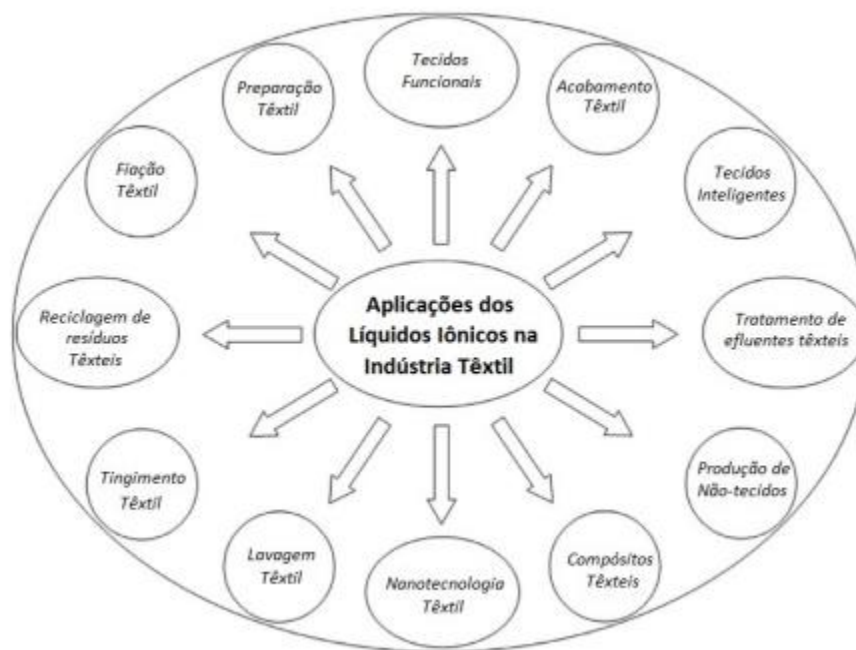
De acordo com Andrade (2015), os líquidos iônicos são caracterizados como sais orgânicos, não voláteis, sendo sintetizados a partir de uma base e um ácido de Brønsted, em proporções estequiométricas. Segundo Ribeiro (2013, apud Zhu et al., 2009) os Líquidos Iônicos são considerados como “solventes verdes”. Isso se deve as características como baixa volatilidade, boa estabilidade química e térmica, não inflamável, capacidade de reciclo, altas condutividade iônica, capacidade calorífica e condutividade térmica. Por conta desses fatores o seu emprego vem crescendo de forma rápida. Entretanto, necessita-se de mais estudos em aspectos a níveis de toxicidade do composto.

Outra definição, se trata de os líquidos iônicos serem exclusivamente de íons assimétricos e univalentes, de acordo com Barros (2021), o que evita o empacotamento cristalino denso e diminui o ponto de fusão, tornando-os líquidos à temperatura ambiente.

Desta forma, a elaboração de estudos para líquidos iônicos estão sendo largamente empregados nos processos das indústrias que necessitam de capacidade ajustáveis de hidrofobicidade e de dissolução para processos de extração e separação de gases, também são utilizados como fluidos de transferência de calor, lubrificantes, membranas, plastificantes etc. Ainda, são utilizados em diversos segmentos, como em bioprocessos, nanotecnologia, fármacos, entre outros, assim como, na indústria têxtil (ANDRADE, 2015; ZHAO, 2006).

Nesse sentido, existem trabalhos atuais sobre o potencial dos LIs aplicados nos processos têxteis, em diversas etapas. (Figura 12) (BARROS, 2021).

Figura 13 – Aplicações dos Líquidos Iônicos na Indústria Têxtil.

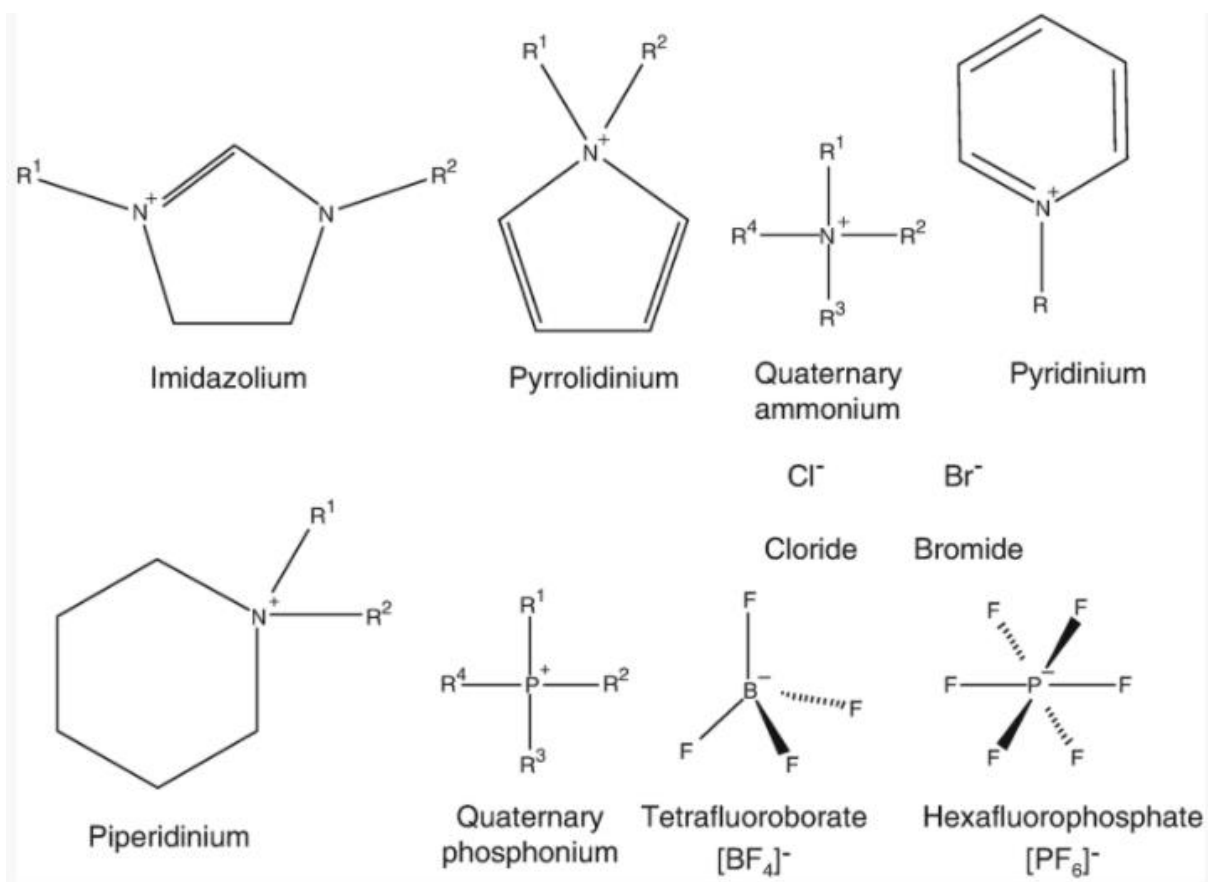


Fonte: VELOSO, 2020.

Neste caso, os líquidos iônicos são sais orgânicos líquidos em condições normais de pressão e temperatura, compostos de íons que se ligam geralmente, por atração eletrostática ou coulômbica. Esses compostos são obtidos a partir da conexão de cátions orgânicos contendo um átomo de enxofre, nitrogênio ou fósforo, com cargas positivas e uma ampla variedade de ânions inorgânicos e orgânicos (VELOSO, 2020).

Os cátions comumente usados para a síntese de ILs vêm de íons amônio, sulfônio, imidazólio, triazólio, piridínio, fosfônio, pirazolio e guanidínio, com diferentes substituintes, e os ânions que são geralmente utilizados são apresentados na Figura 13, que descreve alguns cátions e ânions mais usuais para a síntese de ILs.

Devido à diferentes substituintes serem ligados ao composto para promover a formação dos ILs, permite que eles sejam desenvolvidos de acordo com as propriedades físicas e químicas desejadas. Deste modo, eles podem ser solúveis ou não solúveis em água etc.

Figura 14 - Cátions e ânions usados para a síntese de Líquidos Iônicos

Fonte: VELOSO, 2020.

b) Líquidos Iônicos Próticos e Apróticos

De acordo com Andrade (2015), os líquidos iônicos podem ser classificados como líquidos iônicos apróticos (LIAs) e líquidos iônicos próticos (LIPs) ou sais de Brönsted. Esses dois tipos de líquidos, se diferenciam a partir da estrutura química dos compostos e do método de produção. Recentemente, há maiores investigações e um maior interesse nos LIPs para aplicações industriais, por sua menor toxicidade.

Além disso, segundo Barros (2021), pode-se encontrar na literatura três mecanismos para o uso dos LIs no processo de tingimento dos tecidos:

- Aprimoramento da capacidade de impregnação da cor nas fibras têxteis, em que utilizados o pré-tratamento de fibra têxtil com líquido iônico e posteriormente, o tingimento convencional do tecido (método chamado de Ioncell);

- Auxiliar no banho de tingimento. A fim de substituir os aditivos químicos tóxicos que costumam ser empregados pelo tingimento convencional. Nesse sentido, os líquidos iônicos e aditivos químicos atuam diretamente na fibra têxtil, promovendo um aumento na capacidade de coloração;

- Método inovador na área têxtil, já que promove a substituição total da água e aditivos nos processos de tingimento por LIs reutilizáveis, resultando em efeitos ambientais positivos, como a redução do consumo da água e efluentes líquidos poluentes.

3.5.2. TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO NÃO-AQUOSO COM LÍQUIDOS SUPERCRTICOS

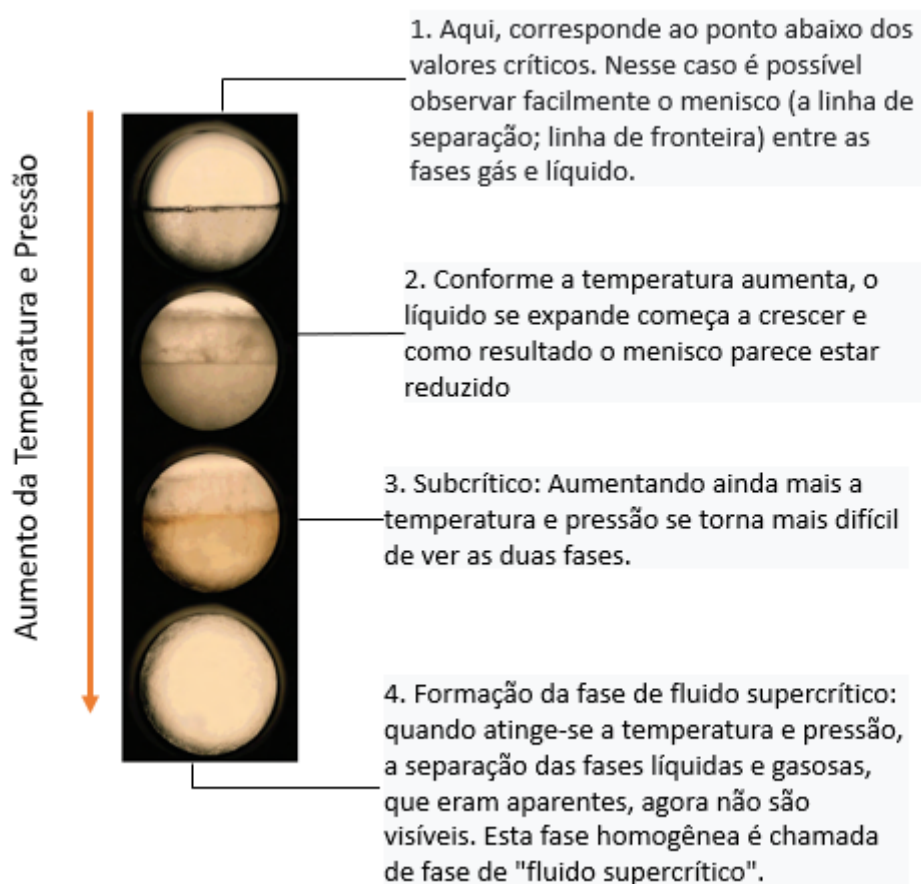
O tingimento com fluido supercrítico (SFD) é estudado desde os anos de 1980, ano em que foi efetuado pela primeira vez esse tipo de tingimento. Realizado pelo pesquisador e professor Schollmeyer e seu grupo de pesquisa em Krefeld (Alemanha) no final da década de 80. Desde então, diversas pesquisas e experimentos, de escala de laboratório para escala piloto, foram produzidas (BANCHERO, 2012). O tingimento com fluido supercrítico é uma alternativa interessante ao processo aquoso convencional devido aos seus benefícios ambientais e por isso, existem muitos estudos que mostram vantagens com o uso dessa tecnologia (Liman, et. Al., 2005; Kunita, et. Al., (2005); Corazza, 2004)

O poder de dissolução de fluidos supercríticos foi encontrado em muitas aplicações como a dissolução de moléculas orgânicas e para extrair produtos naturais, remover a lanolina da lã crua e para aplicações cromatográficas. Muitos cientistas usaram fluidos supercríticos como meio de transporte para corantes insolúveis em água para tingir sintético e fibras naturais. (SHANMUGASUNDARAM; LAKSHMANAN; RAGHAVEDRAN; 2017)

Um fluido supercrítico corresponde à uma substância em condições de temperatura e pressão superior ao de ponto crítico, caracterizado por ser um ponto no qual as fases líquidas e gasosas de uma substância se tornam muito próximas, de forma que sejam impossíveis de distinguir, ou seja, a fronteira entre o líquido e estado gasoso não é mais visível (Figura 14)

(MIAH, FERDOUS, AZAD, 2013). Além disso, esse fluido tem propriedades físico-químicas intermediárias entre um gás e um líquido (SANTOS, 2005).

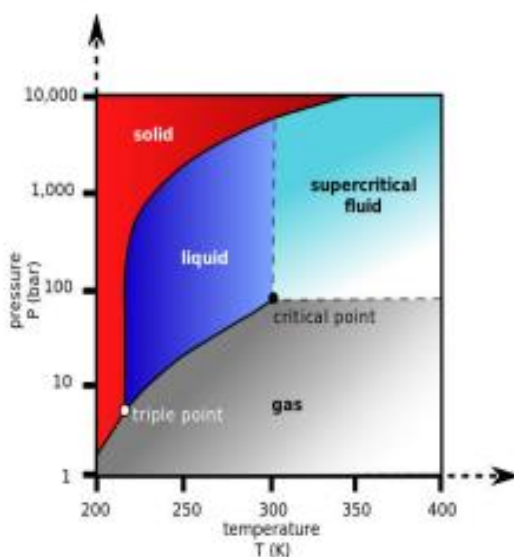
Figura 15 – Estágios do fluido supercrítico.



Fonte: Autora. Adaptado de Boyama, 2013.

Normalmente nesse processo é empregado o dióxido de carbono (CO_2), por seu ponto crítico ($T_c = 31,1^\circ \text{C}$, $P_c = 73,7 \text{ bar}$) ser menor do que a de muitos outros fluidos, sendo mais fáceis de alcançar essa condição, do que as de outras substâncias, o que o torna interessante para uso industrial. Os pontos críticos de temperatura e pressão estão apresentados na Figura 15 (SANTOS, 2005).

Figura 16 – Digrama de fases para um fluído supercrítico.



Fonte: MIAH; FERDOUS; AZAD, 2013.

A Figura 15 apresenta um diagrama de fases que contém as diferentes fases (gás, líquido e sólido). Nesse sentido, o estado físico do CO_2 depende da pressão e da temperatura que são exercidos no sistema. Também, pode ser observado que quando o dióxido de carbono é aquecido acima de 310 K (aproximadamente 130°C) e pressurizado acima de 74 bar (altas condições de temperatura e pressão), este torna-se um fluido supercrítico, comportamento que segundo MIAH; FERDOUS; AZAD (2013), apresenta-se como um líquido expandido ou um gás fortemente comprimido. Ainda, acima do ponto crítico, o dióxido de carbono possui propriedades de ambos os estados físicos, líquido e gás. Desta forma, o CO_2 supercrítico, resulta em densidades semelhantes às do líquido, dispondo de uma boa propriedade para dissolver moléculas como corantes hidrofóbicos, e baixas viscosidades; além de apresentar difusão semelhante à dos gases, o que pode gerar tempos de tingimento mais curtos em comparação com a água.

Apesar de possuir compostos que exibem propriedades críticas próximos ao dióxido de carbono, como o monóxido de nitrogênio e clorotrifluorometano, é empregado o CO_2 por ser inflamável, não corrosivo e não explosivo, é um composto barato, fácil, disponível, quimicamente inerte. O CO_2 apresenta valores de temperatura e pressão críticos parcialmente mais fácil de trabalhar, e principalmente são considerados ecofriendlys, por gerarem uma menor emissão de carbono e serem recicláveis. Desta forma, ele é visto como a melhor

escolha para aplicações têxteis devido a essas propriedades (ODABASOGLU; AVINÇ; YAVAS, 2013).

a) Processo de Tingimento

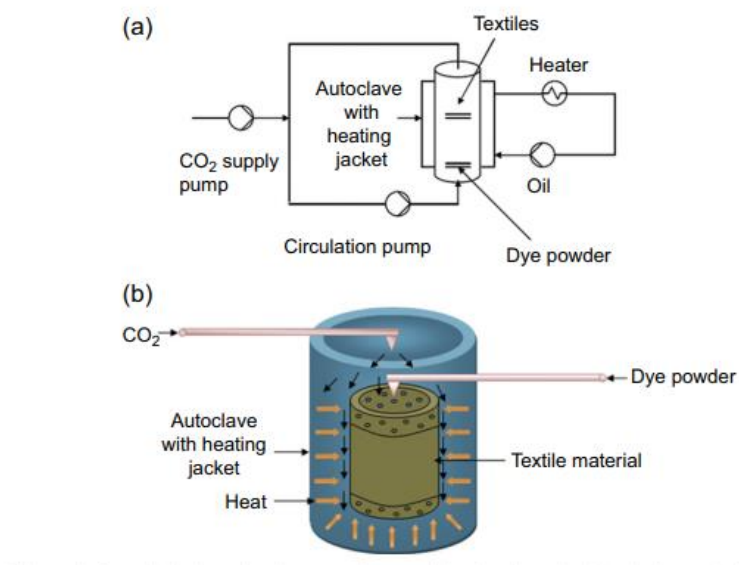
Para o processo (SFD) é empregado um corante disperso que é dissolvido no fluido supercrítico, o corante penetra no polímero e a sua absorção ocorre por meio de quatro etapas:

- Dissolução do corante em Dióxido de Carbono Supercrítico: Nessa etapa é necessário que o corante seja solúvel ao fluido supercrítico;
- Penetração do corante nas fibras (sorção);
- Adsorção de corante na superfície da fibra;
- Difusão de moléculas de corante nas moléculas de fibra

O CO₂ dissolvido no polímero aumenta as difusividades de aditivos na matriz polimérica devido seu efeito de plastificação, que promove um amolecimento de plásticos. O SFD tem um controle essencialmente por difusão. Além disso, fatores como temperatura, pressão, tempo de impregnação, agitação e quantidade de corante influenciam a transferência de massa (VARGA, et. Al., 2016).

Para o tingimento do substrato têxtil, inicialmente o material deve ser envolto em torno de um tubo de aço inoxidável perfurado, como é representado na Figura 16. Após, ele deve ser montado dentro da autoclave em torno do agitador. No fundo do recipiente deve ser colocado o pó de corante e o aparelho é selado e limpo com Dióxido de Carbono gasoso e pré-aquecido. Ao se atingir a temperatura de 3100K, o CO₂ passar a ser comprimido isotermicamente a uma determinada pressão escolhida e agitação constante. Durante um período de tingimento de 50 a 70 minutos, a pressão é conservada acima de 74 bar. Em seguida, os corantes junto ao CO₂ em excesso são separados e reciclados. Ao final da etapa de tingimento, os corantes não fixados, chamados de residuais, são removidos por enxágue com acetona, se for necessário, para remover o corante residual. O gás de dióxido de carbono pode ser recuperado na forma de pó (MIAH, FERDOUS, AZAD, 2013).

Figura 17 – Diagrama esquemático de um sistema de tingimento com CO₂ supercrítico.

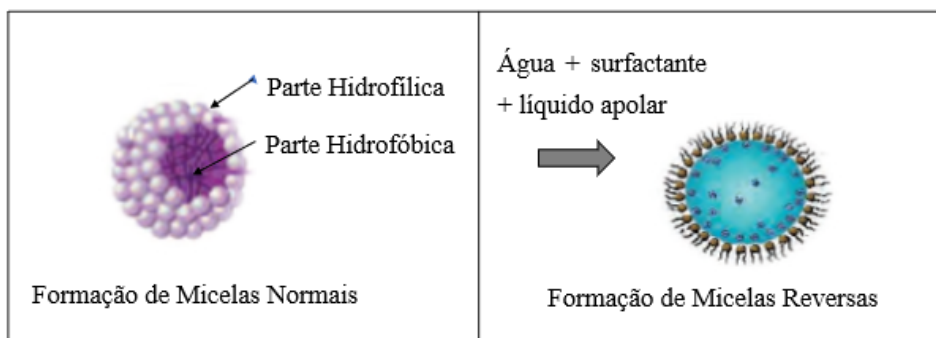


Fonte: LAKSHMANAN; RAGHAVENDRAN, 2017.

3.5.3. TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO NÃO-AQUOSO COM MICELAS REVERSAS

Segundo ODABASOGLU; AVINÇ; YAVAS (2013), as Micelas são substâncias tensoativas agregadas, associados em solução ou solução coloidal, e constituem-se por partes hidrofílicas e hidrofóbicas. Sendo as hidrofílicas localizadas no lado externo da Micela, e as hidrofóbicas envolvem o lado interno. Se o lado interno for preenchido, as Micelas são chamadas de “normais”, já no caso das “Micelas reversas”, os grupos hidrofílicos se reúnem ao redor da água que está confinado dentro das Micelas e as partes hidrofóbicas são liberadas. Essas configurações são mostradas na Figura 17.

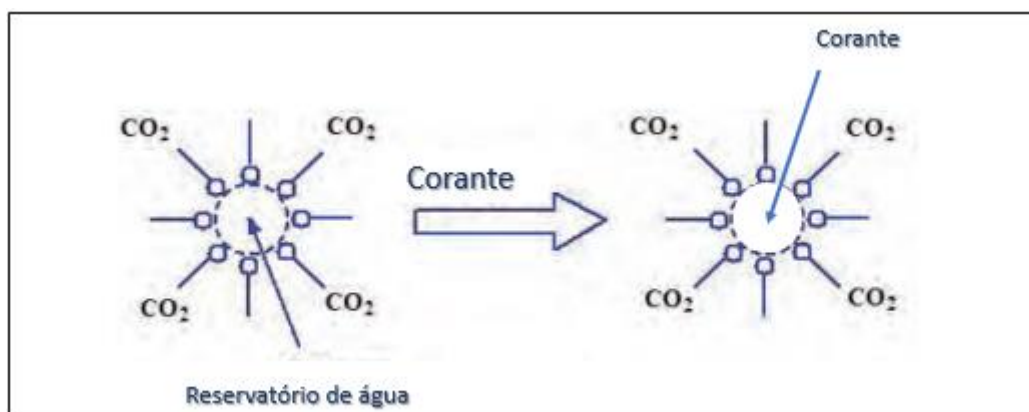
Figura 18 – Diferença entre as moléculas de Micelas normais e Reversas.



Fonte: Elaboração Própria. Adaptado de ODABASOGLU; AVINÇ; YAVAS, 2013.

As Micelas reversas são substâncias que podem dissolver pequenas quantidades de água em um meio fluido supercrítico. Além disso, em ambientes não aquosos os diferentes tipos de corantes podem ser dissolvidos pela parte interna, que contém água confinada, localizada no centro da Micela (Figura 18). Levando em consideração o tamanho, as Micelas Reversas são estruturas que tem tamanhos de nanopartículas (<8 nm) (ODABASOGLU; AVINÇ; YAVAS, 2013; ALEBEID; HASSAN; PEI, 2021).

Figura 19 – Interações entre os corantes e a estrutura das Micelas Reversas.

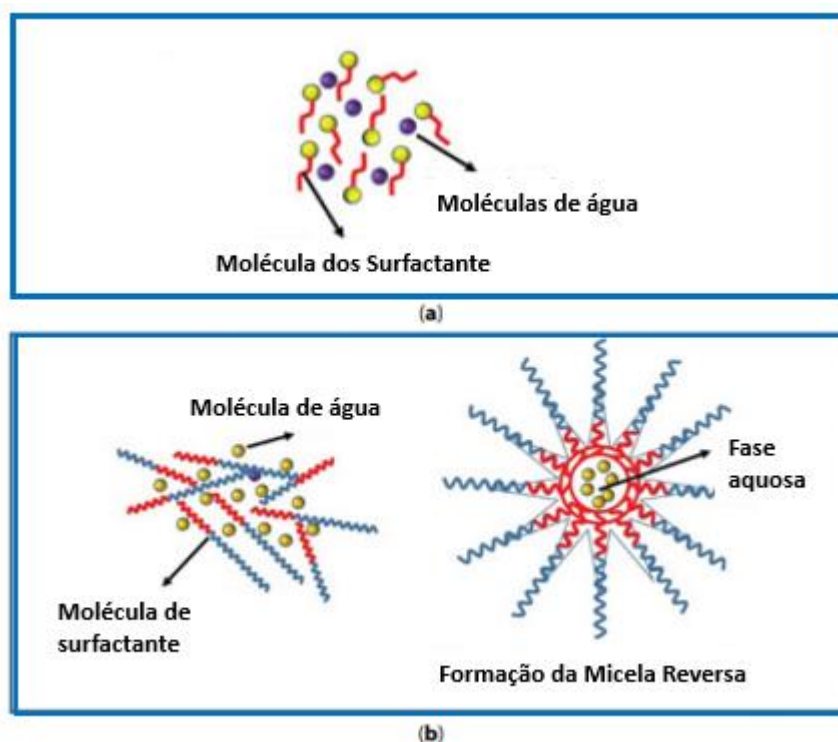


Fonte: ODABASOGLU; AVINÇ; YAVAS, 2013.

As Micelas reversas envolvem agregados de tensoativo, corante e água, no qual as caudas hidrofóbicas, que são repelidas pela água, vão para fora do núcleo micelar. As moléculas polares costumam ser solubilizadas na região interior, por meio da água que se encontra na parte interna da Miscela, a “cabeça” hidrofílica do surfactante interage com a água a partir de ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo e interações íon-dipolo, promovendo um ambiente com alta estabilidade em um meio não aquoso, como um solvente orgânico.

Na tecnologia de Miscela Reversa, geralmente o solvente orgânico é utilizado para promover a separação das micelas de um núcleo aquoso (fase aquosa). Deste modo, ocorre o encapsulamento das moléculas de corante que são atraídas pela cabeça polar do grupo surfactante presentes nas Micelas Reversas, a partir de interações eletrostática entre surfactante e os corantes aniônicos empregados. Nesse caso, essa separação de corantes depende muito da interação entre o surfactante e as moléculas de corante (Figura 19) (ALEBEID; HASSAN; PEI, 2021).

Figura 20 – Diagrama: (a) As micelas; (b) Formação das micelas reversas.



Fonte: Elaboração Própria. Adpatado de ALEBEID; HASSAN; PEI, 2021.

3.5.4. TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO NÃO-AQUOSO DE TÚNEL DE INFUSÃO ATIVA

A tecnologia *Active Tunnel Infusion* (ATI) trata-se de um processo inovador, que propõe a substituição de tingimentos convencionais úmidos, resultando em uma redução na quantidade de efluentes líquidos, que contém aditivos e corantes, e apresentam potenciais de toxicidade ao meio ambiente. Essa tecnologia é uma proposta da empresa AM4U, sediada nos Estados Unidos e o seu princípio baseia-se no tingimento a partir da energia que é armazenada pela fibra. De acordo com a proposta, a fibra possui energia suficiente para promover a própria coloração, tendo o princípio de infusão de partículas em sólidos poliméricos, e a partir dos emissores de frequência harmônica da fibra (fótons e calor) é possível ativar a porção amorfa das fibras para gerar ondas ativas que resultam na aderência do corante à superfície da fibra. Deste modo, quando a frequência diminui, os tuneis se contraem, fixando o corante à fibra. (APPAREL RESOURCES, 2018).

De acordo com Bruno (2017), para esse processo, a intensidade da frequência determina a profundidade da coloração, o que permite que os processos de tintura e impressão ocorram nos dois lados do tecido. Ao final do tingimento, o produto resultante é resistente ao desbotamento com NaClO e não sofre os efeitos de esmaecimento da cor por estiramento do tecido, como ocorre nos processos de tingimento por sublimação, já que nesse método, apenas as partes projetadas para receber tingimento, estamparia e etiquetagem são atingidas, tudo em uma única máquina, utilizando um passo único, a partir de programações rápidas, evitando ordens enviadas para que diversos beneficiadores, estamparias e tinturarias, não necessitando assim reservem espaços em suas produções em grande escala, com isso, evita-se também desperdícios de matérias.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. DADOS APRESENTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as discussões, a partir das análises de dados e resultados práticos encontrados por autores das literaturas que propõem o desenvolvimento das tecnologias de tingimento em meio não aquoso. A partir desses dados, foi possível realizar um comparativo entre as técnicas propostas, abordando os aspectos ambientais e informações da toxicidade de cada processo. Esses dados foram reunidos e discutidos e serão abordados nesse capítulo.

4.1.1. DADOS OBTIDOS PARA ANÁLISE DE TOXICIDADE

4.1.1.1. Tecnologia de Tingimento em Líquidos Iônicos

Considerando a utilização de PILs em processos industriais de importação e exportação, é necessário seguir normas de órgãos reguladores, como o Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos (REACH), que atua na União Europeia desde 2010, e exige que os fabricantes e usuários de produtos químicos registrem informações de caracterização físico-química para novos materiais, bem como análises de ecotoxicidade e

possíveis impactos na saúde humana. Se torna fundamental conhecer mais sobre as tecnologias (VELOSO, 2020).

Para o tingimento em meio não aquoso com a aplicação de Líquidos Iônicos, podem ser utilizados os líquidos iônicos próticos ou apróticos. A diferença entre essas duas categorias é o seu método de produção e estrutura química. (ANDRADE, 2015). Segundo Peric (2021), comparando os Líquidos Iônicos Próticos (LPs) em relação aos Líquidos Iônicos Apróticos (LAs), os LPs apresentam boa estabilidade térmica e química, pressão de vapor desprezível e geralmente possuem um custo de produção bem menor. Os LPs geralmente possuem como cátions as aminas e como ânions os ácidos orgânicos e tem em sua estrutura química a ausência de grupos moleculares ou estruturas complexas potencialmente perigosas. Além disso, possuem substâncias que são biodegradáveis na água e no solo. No entanto, apesar de serem descritos por terem um bom desempenho técnico, a aplicação dos Líquidos Iônicos Próticos no processo de tingimento é recente, e por isso é importante a análise do potencial de risco desse composto para que eles possam ser utilizados com segurança. Atualmente, estudos incluindo a citotoxicidade, toxicidade e ecotoxicidade microbiana ainda estão sendo desenvolvidos. Uma variedade de organismos foram considerada para determinar a toxicidade dos LIs, como algas e linhas de células humanas (BARROS, 2021). Sendo assim, os resultados do presente trabalho serão baseados a partir dos estudos apresentados a seguir.

Peric (2013) realizou uma análise comparativa com os Líquidos Iônicos Apróticos clássicos e avaliou riscos dos Líquidos Iônicos Próticos ao meio ambiente. No estudo foram utilizados dois grupos de ILs para análise: ILs próticos (derivados de aminas alifáticas e ácidos orgânicos) e ILs apróticos (cloretos de imidazólio e piridínio substituídos). Para essas investigações, foram feitos testes para determinação da toxicidade aquática e biodegradabilidade da água, empregando bactéria *Vibrio fischeri*, alga verde *Pseudokirchneriella subcapitata* e plantas *Lemna minor*. Testes adicionais também foram realizados com uma enzima (para inibição da acetilcolinesterase) e Células IPC-81 isolada de leucemia de ratos (citotoxicidade), que provou ser útil para determinar os riscos toxicológicos agudos de ILs.

Os PILs analisados foram: 2-hidroxi-etanolamina (2-HEAF), butanoato de 2-hidroxi-etanolamina (2-HEAB), 2-hidroxi-dietanolamina (2-HDEAF), Acetato de 2-hidroxi-dietanolamina (2-HDEAA), 2-hidroxi-dietanolpropionato de amina (2-HDEAPr),

butanoato de 2-hidroxitrietanolamina(2-HDEAB), 2- hidroxidietanolaminaisobutanoato (2-HDEAiB), 2-hidroxidietanolaminapentanoato (2-HDEAPe), 2-hidroxitrietanolamina butanoato (2-HTEAB) e Pentanoato de 2-hidroxitrietanolamina (2-HTEAPe) e alguns dos AILs usados com mais frequência 1-butil-3-metilimidazóliocloreto([BMIM] Cl),1-metil-3-octilimidazóliocloreto ([OMIM] Cl) e cloreto de N-butilpiridínio ([BPy] Cl). Estes foram obtidos a partir da síntese de compostos de amina (monoetanolamina, dietanolamina e trietanolamina) e os ácidos correspondentes (fórmico, acético, ácido n-propiónico, n-butírico, isobutírico e n-pentanóico). As fórmulas estruturais de PILs analisadas são mostradas no Quadro 6.

Quadro 6 – Estruturas e abreviações dos Líquidos Iônicos Próticos.

	Monoethanolamine	Diethanolamine	Triethanolamine
Formic acid	 2-HEAF	 2-HDEAF	
Acetic acid		 2-HDEAA	
Propionic acid		 2-HDEAPr	
Butiric acid	 2-HEAB	 2-HDEAB	 2-HTEAB
Isobutiric acid		 2-HDEAiB	
Pentanoic acid		 2-HDEAPe	 2-HTEAPe

Fonte: PERIC, 2013.

Além disso, foram realizados os seguintes testes para a análise de toxicidade e biodegradabilidade dos LIs:

- **Teste de inibição de luminescência bacteriana**

Esse teste foi realizado a fim de determinar a toxicidade do composto. Essa característica de luminescência está diretamente ligada à respiração celular, um nível baixo indica toxicidade bacteriana.

Sendo assim, a toxicidade dos líquidos iônicos foi determinada por um bioensaio de acordo com o procedimento ISO 11348-3 para o teste baseado na diminuição da luminescência das bactérias marinhas *V. Fischeri* (cepa NRRL B-11177), após exposição a uma substância tóxica. Além disso foram empregados NaCl e soluções de ILs diluídas.

Foram realizados testes de inibição de crescimento de algas estando em conformidade com os procedimentos estabelecidos de acordo com a Revisão do documento 201 da OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development). O documento da OECD normatiza os procedimentos necessários para identificar e caracterizar os perigos potenciais dos produtos químicos (OECD Library, 2021). Desta forma, foi empregado a alga verde unicelular *P. Subcapitata* e realizado testes em quadruplicatas para cada concentração de PILs.

- **Teste de inibição de crescimento com lâmina d'água**

O ensaio de toxicidade crônica de algas convencional foi feito em conformidade com os procedimentos estabelecidos pela OECD 201. Para este ensaio, a alga verde límbica unicelular *P. subcapitata* foi usado e LIPs de diferentes concentrações.

- **Ensaio de inibição da acetilcolinesterase**

Para esse ensaio, foram realizadas inibições de crescimento com *Lemna minor* a partir do seu cultivo em frascos Erlenmeyer abertos em meio Steinberg esterilizado, bastante adequado para o crescimento de *L. minor*, em uma câmara climática iluminada com uma temperatura constante e utilizadas soluções de LIPs com concentrações diferentes.

- **Ensaio de inibição da acetilcolinesterase**

A inibição de acetilcolinesterase (AChE) foi medida usando um colorimétrico com base na redução do corante 5,5-ditio-bis- (2-ácido nitrobenzoico) (DTNB) pela porção tiocolina formada enzimaticamente a partir do substrato AChE iodeto de acetiltiocolina.

- **Ensaio de viabilidade celular com células IPC-81**

A citotoxicidade de ILs foi determinada usando o reagente WST-1 (reagente de sal monossódico de 2- (4-iodofenil) -3- (4-nitrofenil) -5- (2,4-sulfofenil) 2H-tetrazólio). Para essa

etapa células de leucemia do rato IPC-81 linha de células foram incubadas utilizando esse reagente.

- **Biodegradabilidade em água**

A determinação da biodegradabilidade potencial de ILs na água foi feito de acordo com a diretriz 301 da OCDE em manométrico respirômetros que permitem a determinação do consumo de oxigênio da amostra. A porcentagem de biodegradação foi obtida através de uma relação entre BOD (Demanda Bioquímica de Oxigênio) com ThOD (Demanda teórica de oxigênio).

No caso dos AILs, as amostras foram analisadas via HPLC. A análise a partir de um cromatógrafo foi feita a fim de determinar possíveis diminuições na concentração de fração catiônica de ILs durante o teste, como consequência de um eventual processo de degradação primária. A diretriz 301 da OCDE define a biodegradação primária como a alternativa ação da estrutura química de uma substância, provocada por ação biológica, resultando na perda de uma propriedade específica da substância. A porcentagem de degradação primária de cada amostra foi calculada referindo-se à concentração inicial.

- **Análise estatística**

As análises dos resultados foram realizadas a partir do parâmetro EC 50, que é muito usada na regulação ambiental e na maioria das literaturas e a escolha do modelo baseou-se nos melhores ajustes.

O valor de EC₅₀ representa a concentração efetiva resultando em 50% de redução do crescimento ou da atividade reprodutiva dos organismos expostos em relação ao controle. A faixa de EC₅₀ de 100 a 1000 mg de L⁻¹ significa a ausência de toxicidade, a faixa de 10–100 mg L⁻¹ corresponde a uma toxicidade moderada, 1–10 mg L⁻¹ indica a toxicidade leve, 0,1–1 mg L⁻¹ refere-se a alta toxicidade, 0,01–0,1 mgL⁻¹ extremamente tóxico e EC₅₀ menor que 0,01 mgL⁻¹ são identificados como xenobióticos super tóxicos (J. FLIEGER; M. FLIEGER, 2020).

Logo, para a literatura de Peric (2013), os testes adicionais com enzima (acetilcolinesterase) e células de ratos com leucemia (IPC-81) forneceram uma avaliação mais aprofundada da toxicidade e a análise dos ILs próticos apresentou valores de EC 50 > 100 mg

L^{-1} na maioria das amostras, o que indica um potencial alto de biodegradabilidade. Comparando com os valores de EC 50 para ILs apróticos, obtém-se um valor bem maior do potencial de biodegradabilidade. Os valores apresentados indicaram que os ILs próticos apresentaram baixo valor de toxicidade, tendo um grande potencial para a substituição de solventes orgânicos tóxicos.

Peric (2014), analisou a toxicidade do solo empregando ILs próticos e ILs apróticos. Para isso, foram utilizadas três espécies de plantas terrestres (*Allium cepa*, *Lolium perenne* e *Raphanus sativus*) e microrganismos do solo envolvidos na transformação de carbono e nitrogênio. Os ILs Próticos não apresentaram efeito tóxico na maioria das análises, e realizando uma comparação com os ILs apróticos, os valores de CE 50 também foram bem maiores do que os ILs apróticos. Ainda, os ILs próticos parecem ter um potencial para biodegradação no solo, enquanto ILs apróticos exibem efeitos inibitórios para a microbiota transformadora de carbono. Esses dados comprovam que os Líquidos Iônicos próticos em comparação aos apróticos são mais seguros e apresentam uma menor capacidade de toxicidade ao solo e meio ambiente.

Reid, et. Al. (2018), investigou a toxicidade bacteriana e fúngica de 24 líquidos iônicos apróticos e prótico, derivados de *N*, *N*- dimetiletanolamônio (PILs) com acetato, hexanoato e essa análise foi realizada em vitro. Os ânions d, l- mandelato e 3-etoxipropionato foram preparados e caracterizados. No estudo, pouca diferença foi encontrada nos dados de toxicidade dos LIs próticos e LIs apróticos com cadeias mais curtas terminando em grupos funcionais de hidroxila. No entanto, houve um aumento das atividades antimicrobianas com grupos funcionais de cadeia longa de éter (cátion). A variação da funcionalidade do ânion teve uma influência menor efeito nas toxicidades microbianas comparado aos cátions. Isso indica que a toxicidade é dependente da fração catiônica.

Arunkumar, et. Al (2020), analisou 10 PILs consistindo em etil-, etanol-, dietanol- ecátions trietanolamônio emparelhados com ânions nitrato, formato, acetato e glicolato e foram utilizadas também, células de queratinócitos de pele humana (HaCaT). Os valores de toxicidade foram quantificados por EC50 de cada um desses PILs em relação às células HaCat, fazendo a comparação dos Líquidos Iônicos com sais tradicionais e solventes (DMSO - Dimetilsulfóxido, Cloreto de Colina, Nitrato de potássio, acetato de sódio e etanol). Para o ensaio, a toxicidade foi considerada altamente dependente da combinação dos cátions e

ânions, ficando evidente que os PILs podem ser ajustados a depender do valor que se espera da toxicidade (ARUNKUMAR et. Al, 2020).

4.1.1.2. Tecnologia de tingimento com CO₂ Supercrítico

Não há indícios de poluição dessa tecnologia, a natureza do CO₂ supercrítico é volátil, sendo um composto não tóxico, inclusive existem estudos em que fluidos supercríticos são utilizados em diversos processos como extração de produtos naturais (Hirata e Ishikawa, 1987), extração de café (Zosel e Ger, 1970) e do tabaco (Philip morris, 1971), processos que necessitam de um alto controle de qualidade e níveis de toxicidade.

4.1.1.3. Tecnologia de Tingimento com Micelas Reversas

Não há relatos de toxicidade no meio, porém mesmo ela sendo citada como uma tecnologia de tingimento em meio não aquoso, ela utiliza água em seu processo. Neste caso, Xie et. Al. (2011), descreveu uma economia de água correspondente à 60% e 50% de vapor no processo de tingimento.

4.1.1.4. Tecnologia de Tingimento por Infusão de Túnel Ativo (ATI)

Não há informações de toxicidade e biodegradação nesse processo.

4.1.2. DADOS DE QUALIDADE DO TINGIMENTO TÊXTIL

As condições escolhidas para o processo de tingimento, assim como tipo de fibra, corantes e produtos auxiliares, são importantes para o resultado do produto, e influenciam na coloração final. As análises de qualidade na indústria têxtil são orientadas e controladas por normas pré-estabelecidas, que se baseiam em um padrão de ensaios físicos, avaliando diferentes itens na qualidade da fixação do corante no tecido. Para atingir a qualidade no tingimento são importantes as características, como:

- Maior afinidade, garantindo a retenção e durabilidade do corante à fibra;

- Grau de uniformidade satisfatório na cor do tecido tingido (homogeneização da cor).
- Grau de resistência elevado aos diversos agentes físicos e químicos que podem causar alterações na qualidade do tingimento (solidez).
- Economia na utilização de pequenas quantidades de corante capazes de tingir um volume elevado de tecido.

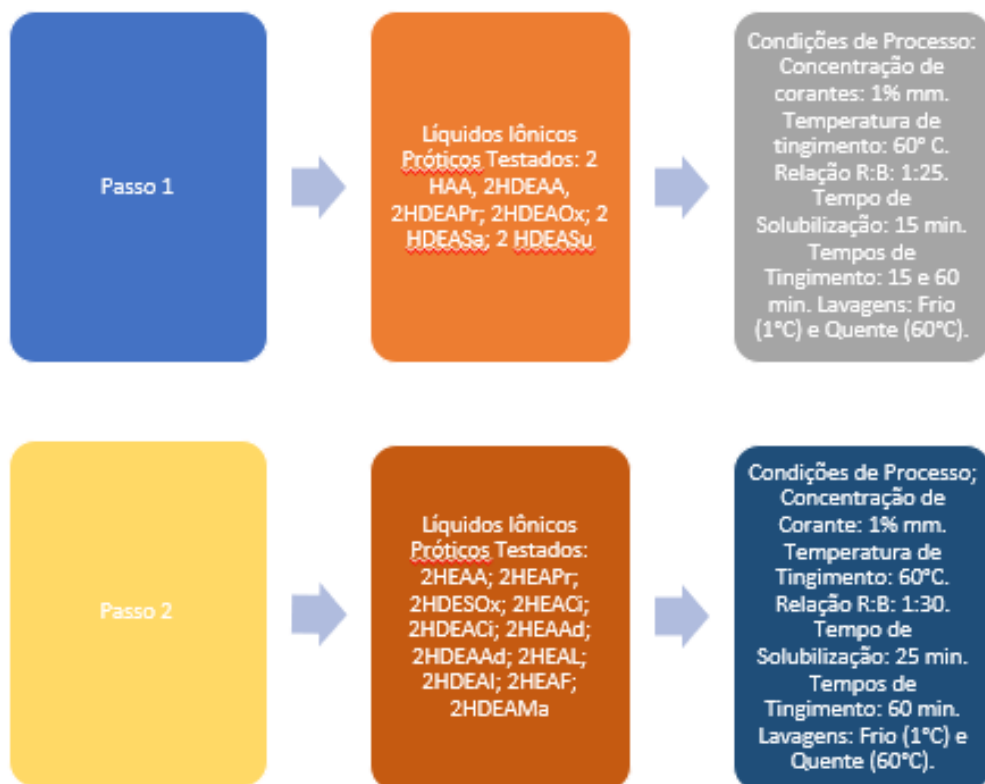
Apesar dos avanços obtidos no controle da qualidade do tingimento de materiais têxteis, muitos são os motivos que levam a falta de uniformidade. Espera-se uma produção de alta qualidade quando os parâmetros estão sob controle. No entanto, falhas causadas devido à escolha do material têxtil, à preparação incorreta ou incompleta, o solvente e vapor utilizados no processo, ao equipamento, à má seleção ou má aplicação dos corantes e aos erros humanos geralmente são os responsáveis pelos problemas no processo de tingimento têxtil (SANCHEZ, 2004). Desta forma, são propostos alguns estudos para analisar a qualidade dos tingimentos realizados através das tecnologias em meio não aquoso.

4.1.2.1. Tecnologia de Tingimento com Líquidos Iônicos Próticos

Andrade (2015), avaliou as fibras tingidas a partir do tingimento em meio não aquoso com Líquidos Iônicos Próticos. Os testes de tingimento foram realizados de acordo com dois passos e foram empregues diferentes condições de solubilização do corante em líquido iônico (Relação R:B e tempo de solubilização TS sob contínua agitação mecânica). A Figura 20 detalha o passo a passo que foi realizado, para a melhor visualização do processo.

Para os testes de análise da qualidade de tingimento foram empregadas no estudo, diversas condições de tempo de solubilização, temperaturas, tempo de lavagem e tempo de contato para transferência de corante, um total de 15 tipos de Líquidos Iônicos Próticos.

Figura 21 – Descrição dos passos 1 e 2 que foram realizados para o estudo.



Fonte: Elaboração Própria, 2021.

Os resultados dos testes de tingimento de fibra de algodão foram analisados, de acordo a normas ABNT, em termos de força colorística, resistência da fibra à tração e à fricção e gramatura. Os dados experimentais obtidos permitiram resultados relevantes:

Em termos gerais, os líquidos iônicos testados, apresentaram bom desempenho no processo de beneficiamento de tecido de algodão com o corante reativo testado (Yellow Sidercron), semelhantes as condições empregadas em meio aquoso. Os tingimentos efetuados nas condições de processo do Passo 2 apresentaram melhor resultado em relação a força colorística (K/S). Nestas condições, nos casos de tecidos lavados a frio, mostraram maiores intensidades colorísticas os tingidos em 2- HEAF, 2-HEAPR e 2-HEAAd, respectivamente, superando estes os maiores valores de K/S alcançados para os tecidos tingidos em meio aquoso. No caso dos tecidos tingidos a quente, apresentaram melhores resultados que tecidos tingidos em água os tingidos em 2-HEAF, 2- HEAA, 2-HEAPr, 2-HEAAd, 2-HEAL, 2-HDEAAd, -HDEACi, 2-HEACi, 2-HDEAOx e 2-HDEAMa, nesta ordem. Esses resultados,

apontam para a maior capacidade dos LIPs indicados, em relação à água, na fixação de corante na fibra aplicando maiores temperaturas. Além disso, notou-se que quando os tecidos são submetidos à lavagem em altas temperaturas, o corante não fixado é mais facilmente extraído do tecido.

Foram necessários tempo reduzidos e número de etapas de lavagem pequenas, necessários para remoção da totalidade de líquido iônico prótico e corante residuais do tecido. Este fato comprova as baixíssimas quantidades de água necessárias para o processo de eliminação de líquido iônico prótico e corante residuais, comprovando o caráter sustentável do procedimento e economia no processo.

A lavagem do tecido é feita preferivelmente em temperatura baixa, para retirar o líquido iônico prótico sem prejudicar a fixação do corante, o que representa uma importante economia de energia a nível industrial. Verificou-se também que os tempos maiores de solubilização e contato na etapa de mistura do tecido ao meio de tingimento, melhoram a qualidade final do produto. Este fato não necessariamente obriga a altos tempos de residência do tecido no reator de tingimento, podendo o preparo do meio iônico ser feito em uma etapa de solubilização preliminar.

Os testes de resistência do tecido à tração indicaram um ganho de resistência a deformação (representado pelo Alongamento %) nos tecidos lavados a frio e tingidos durante 60 minutos em 2-HDEAA e 2-HDEASa (Passo 1), e em 2-HEAF, 2-HEAL, 2-HDEAL, 2-HEAAd e 2-HDEACi (Passo 2), percebido tanto em relação ao tecido não tingido, quanto ao tingido em água nas mesmas condições.

Os testes de resistência à fricção confirmaram a hipótese de maior fixação do corante na fibra para os tecidos tingidos durante 60 minutos e lavados a frio. O tecido de prova utilizado nos ensaios de amostras tingidas durante 15 minutos e lavados a quente apresentaram uma pequena perda de refletância, indicando que houve desbotamento após fricção do tecido. Contudo, esta perda, indicada nas análises espectrométrica não apresentou valores significativos, e não foi percebido visualmente nenhuma mancha no tecido de prova. Neste caso, todos os tecidos tingidos nos Passos 1 e 2, tanto em meio iônico quanto aquoso, apresentaram solidez da cor à fricção.

Os testes de gramatura indicaram maior ganho de massa por unidade de área em tecidos tingidos durante 60 minutos, pelos líquidos iônicos 2-HEAF, 2-HEAPr, 2-HEAL, 2-

HDEASu, 2-HDEAL, 2-HDEAMa, 2-HEACi e 2-HDEACi, em relação aos tecidos tingidos em água nas mesmas condições. A gramatura é um fator importante na escolha do tecido e agrega valor na venda desse produto têxtil. Sendo assim, essa retenção de corante ao material indica também o valor agregado a peça tingida com os LIPs.

Barros (2021), realizou testes de tingimento aplicando dois tipos de corantes polifuncionais reativos, o Amarelo Drimaren CL – 2R (Clariant®) e Vermelho Imcozin DSR (Grupo NS®). As fibras têxteis utilizadas foram o algodão pronto para tingimento, e o tecido plano composto por 6 classes de fibras distintas, sendo este classificado como Tecido Multifibra: Diacetato, Algodão (celulósica), Poliamida “Nylon 6.6”, Poliéster “Dacron 54”, Acrílica “Orlon 75” e Lã (proteica). Quando necessário, utilizou-se um cationizador CATIOFIX, de fórmula (S)-(-)-(3-Cloro-2-hidroxipropil) trimetil amônio cloreto. Para os testes, foram utilizados diferentes líquidos iônicos próticos em um total de 14 LIPs.

O procedimento experimental foi dividido em etapas, no primeiro utilizou-se apenas líquidos iônicos próticos no banho. Adicionalmente, múltiplas fibras do tecido foram tingidas para avaliação da qualidade do tingimento em cada uma delas. Além disso, um grupo foi submetido a cationização e o outro não, em ambos utilizaram as mesmas condições de solubilização do corante em líquido iônico, mesma relação (R:B) e tempo de solubilização (TS) sob agitação contínua (Quadro 6).

Quadro 6 - Processos de beneficiamento realizados.

Características	LIP como único solvente	LIP como aditivo	LIP como aditivo
Fibra Têxtil	Multifibra	Algodão	Multifibra
Corante	Reativo Amarelo e Drimaren	Reativo Vermelho e Imcozin	Reativo Vermelho e Imcozin
Cationização	Sim	Não	Sim
Solvente	LIP	Água	Água
Aditivo	Não	LIP	LIP

Fonte: Elaboração própria. Adaptado de BARROS (2021).

A partir dos testes, Barros (2021), concluiu que a baixa temperatura e o curto tempo de banho auxiliam as moléculas de corante a se fixarem na fibra, pois os testes de solidez sobre os tecidos cationizados indicaram que o corante de fato foi fixado nas fibras. Foi possível notar a diferença entre as fibras de origem sintética e fibras de origem natural, de modo que os

artigos costumam empregar as fibras naturais, por possuir um melhor desempenho. Nesse caso, existe a vantagem da solubilidade do LIP em água e por serem facilmente separados em meio aquoso, esse composto produz um efeito de intumescimento e produtos químicos auxiliares podem tornar-se desnecessários no tingimento de tecidos.

4.1.2.2. Tecnologia de Tingimento com CO₂ Supercrítico

Nos últimos dez anos a tecnologia com fluidos supercríticos tem se desenvolvido muito no Brasil (SANTOS, 2005), por esse motivo, encontra-se na literatura quantidade considerável de informações a respeito da qualidade do tingimento feito com Dióxido de Carbono supercrítico em comparação a técnica anterior.

a) Aplicação de CO₂ supercrítico em tecido sintético

O tingimento de fibras sintéticas é diferente das fibras naturais já que são mais compactas e apresentam alta cristalinidade, reduzindo assim a acessibilidade das moléculas de corante nas regiões amorfas dentro da fibra. O resultado do tingimento em fibras sintéticas depende principalmente da ação de plastificação do CO₂ supercrítico (scCO₂) nas moléculas polímeros. Este fator aumenta a mobilidade da cadeia do polímero e melhora a migração de em polímeros semicristalinos, assim facilita a permeação e difusão de moléculas de corante na fibra. Tendo como exemplo os tecidos de poliéster, que geralmente são tingidos com corantes dispersos, esses tipos de moléculas de corante têm uma solubilidade extremamente baixa em água. Portanto, são necessários produtos químicos auxiliares, como agentes dispersantes, surfactantes para a dispersão estável durante todo o processo de tingimento. No entanto, após o tingimento, os corantes não utilizados e auxiliares não são adsorvidos no poliéster, e permanecem no licor provocando poluição ambiental.

Pesquisas recentes estão sendo realizadas para o tingimento de tecidos sintéticos com dispersão as tinturas no scCO₂. Baseando-se no artigo de Alebeid; Hassan; Pei (2021), ao se realizar uma análise no efeito das condições do processo de tingimento, como concentração, temperatura de tingimento, pressão e tempo, e as propriedades de tingimento, e posterior comparação com processamento de tingimento convencional, é possível observar que os produtos químicos e auxiliares, como agentes de dispersão, não têm efeito significativo sobre

as propriedades dos corantes. Também foi constatado que os valores de força de cor (K/S) dos tecidos tingidos, aumentam o teor de corante de 2 para 6% em peso do tecido.

Investigando o efeito da pressão de tingimento e da temperatura de tingimento sobre o valor K/S e rendimento de cor, os resultados mostraram que quando a pressão se encontra em torno de 20 MPa e o aumento da temperatura se encontra acima de 110 ° C, o rendimento da cor é aumentado, e a força da cor do tecido tingido melhora de forma notável. Além disso, ao otimizar a temperatura de tingimento e pressões de tingimento para 120 ° C e 15 MPa, respectivamente as propriedades de estabilidade da cor e força da cor (K/S) do tecido tingido em scCO₂ foram maiores do que os de tingimento aquoso convencionais. O efeito das condições do processo de tingimento de scCO₂ na morfologia de fibras, cristalinidade e estrutura química foram investigadas. Análises indicaram que a exposição ao scCO₂ não poderia causar nenhuma alteração na estrutura química do tecido de poliéster, não havendo alteração de tamanho no grau de cristalinidade dos polímeros de poliéster. No entanto, o tingimento em scCO₂ em temperaturas mais altas podem causar mudanças na morfologia da superfície devido aumento da migração de oligômero. Os resultados sugeriram que o gás CO₂ no estado supercrítico é absorvido pela fibra do polímero, aumentando a migração do oligômero do polímero deste para a superfície, levando à alteração no índice de cristalinidade.

Esses parâmetros de cristalinidade, superfície morfológica, propriedades de absorção óptica e propriedades químicas térmicas de corantes dispersos foram avaliados com temperatura de CO₂ aumentando de 120 para 150 ° C. A partir do espectro FT-IR de corante disperso foi observado uma pequena mudança nas intensidades das bandas infravermelhas após o tratamento com scCO₂ e a estabilidade térmica do corante diminuiu com o aumento da temperatura do CO₂. Além disso, observou-se que pequenas quantidades de solventes polares ou apolares podem causar uma melhoria na solubilidade das moléculas de corante em scCO₂. A presença de vários álcoois (metanol, etanol etc.) sob a condição de 25 MPa e 120 ° C, aumenta o inchaço do poliéster em comparação com o CO₂ puro, isso confere ótimos resultados de propriedades de tingimento. Banchero *et al.* verificou que a absorção de corante aumentou gradualmente por adição de metanol como co-solvente, resultando no aumento da concentração de corante nas fibras e a solubilidade das moléculas de corante em CO₂ supercrítico.

Outras propriedades também foram analisadas como a adsorção de tingimento de CO₂ supercrítico de fibras de poliéster, a taxa de absorção de corante e o comportamento de adsorção de corante dispersos. Observou-se que a difusão do corante dentro da fibra de poliéster poderia ocorrer em temperaturas abaixo do necessário para o tingimento em banho-maria. Ainda, um novo corante Hidrazona (R₂C=NNR₂) foi adicionado para a melhora da atividade antibacteriana no tingimento de fibras de poliéster com scCO₂. O resultado provou que o valor K/S foi maior do que aqueles da abordagem de tingimento de base aquosa, sem utilizar pré-tratamento de tecido e produtos químicos auxiliares. Os tecidos de poliéster tingidos mostraram-se com afinidade à antioxidantes, proteção UV (ultravioleta) e atividades antimicrobianas, com razoável rapidez à fricção e lavagem.

b) Aplicação de CO₂ supercrítico em tecido natural

Infelizmente, os corantes sintéticos convencionais para tecidos têxteis naturais possuem grupos funcionais de ácido sulfônico que são difíceis de serem dissolvidos em scCO₂, devido a sua baixa permissividade. Além disso, hidroxila e grupos amino de moléculas de soluto são caracterizados por reduzirem a solubilidade em scCO₂. Assim, grupos hidroxila na fibra de algodão e grupos amino na fibra de lã, tem efeito negativo sobre o inchaço dos tecidos. Devido a estas razões, o tingimento de scCO₂ é restrito para o tingimento de fibras têxteis sintéticas que usam corantes dispersos solúveis em scCO₂.

A fibra de algodão possui muitos grupos hidroxila (-OH), a reatividade de hidrogênio com as moléculas de corante é significativamente menor do que aqueles dos grupos funcionais amino (-NH₂) em tecido de seda, por isso as interações de corante e fibra ocorrem de forma diferente.

Sendo assim, a tingibilidade das fibras naturais como seda, lã e tecido de algodão no meio de tingimento scCO₂ é conhecido por ser um grande desafio. Para realizar o tingimento de fibras naturais com a tecnologia scCO₂, corantes solúveis em água, como corantes ácidos e reativos são sintetizados para scCO₂. O corante projetado é conhecido como corantes dispersos reativo, eles têm a capacidade de formar fortes ligações químicas covalentes com os grupos amina ou hidroxila que existem nas fibras naturais, resultando em excelente fixação do corante na fibra. Além disso, melhorias na força colorística e na eficiência de corantes de fixação no tecido de algodão seco e úmido foram obtidas aplicando catalisadores em

diferentes condições de tingimento, foi observado que a existência do grupo funcional ($-\text{NO}_2$) nos cromóforos dos corantes pode ser responsável por aumentar a afinidade do corante com o tecido de algodão devido à melhor reatividade.

Tecidos de lã e seda foram coloridos com corantes reativos anexadas à grupos diclorotriazina ou vinil sulfona em scCO_2 . O tingimento foi feito com várias quantidades de água no recipiente de tingimento, para um conteúdo de água ideal. O resultado mostrou que a reação com corantes reativos dispersos e grupos funcionais amino em tecidos têxteis de seda e lã submetidos a scCO_2 , resultou na melhoria das propriedades de tingibilidade e a água exibiu um impacto positivo sobre as propriedades de coloração e fixação de corante para seda, lã. Este resultado, confirma a afinidade das fibras naturais e a água.

Segundo Santos (2005), literatura citada por Andrade, também relata o emprego de CO_2 supercrítico em malhas PET, a quantidade de corante antraquinona incorporado no material têxtil modificado foi maior do que dos corante azo. Esses corantes, são da classe dos corantes reativos, sendo assim, possuem baixa polaridade e são pouco solúveis em água, estes são capazes de penetrar nas regiões amorfas da estrutura do PET para colorir o material. No entanto, o tingimento do PET com corantes dispersos apresenta alguns inconvenientes que dificultam o processo como: a baixa solubilidade em água dos corantes dispersos (5- 30 mg/l), faz com estes tenham de ser aplicados com agentes dispersantes; o PET absorve apenas 4% de umidade e não intumescer na água; o PET comparado a outras fibras sintéticas, é uma das mais compactas e cristalinas. Portanto, esses fatores somados, obrigam o uso de grandes quantidades de água e essa característica de cristalinidade necessita do uso de sistemas de alta temperatura e pressão, para atingirem velocidades de tingimento aceitáveis para aplicação industrial.

c) Solubilidade de corantes em fluidos supercríticos

A solubilidade de diferentes corantes em scCO_2 é um desafio no processamento supercrítico, pois geralmente os corantes são preparados especialmente para tingimento à base de água, exibindo solubilidade extremamente baixa em scCO_2 . A solubilidade desempenha um papel vital na seleção do corante, no design de processos, combinação de cores e melhoria da eficiência do tingimento têxtil.

Nesse sentido, existem muitos estudos desenvolvidos por vários pesquisadores diferentes para aumentarem a solubilidade das moléculas de corante no solvente hidrofóbico. A estratégia mais poderosa e importante é misturar uma pequena quantidade de co-solvente no meio scCO_2 . Esta abordagem mostrou ser uma leitura estratégica e eficiente para melhorar notavelmente a solubilidade de alguns e/ou moléculas complexas estruturais dos solutos do corante. (ALEBEID; HASSAN; PEI, 2021)

4.1.2.3. Tecnologias de Tingimento com Micelas Reversas

As micelas são bastante empregadas para o processo de tingimento de Dióxido de Carbono Supercrítico. Nesse caso, como os corantes usados para tingir têxteis são geralmente hidrofílicos, evita que o corante se dissolva em CO_2 supercrítico. Isso é um problema, que tem como causa, a baixa polaridade entre esse fluido supercrítico e o corante, e o Dioxido de Carbono não interage com corantes com alta polaridade. Como uma resolução à esse problema são formadas microemulsões do CO_2 supercrítico, corante e água. No processo é utilizado água como a fase dispersa em Dióxido de carbono nas microemulsões, e as moléculas de surfactante são acomodadas unidas por meio das forças eletrostáticas e de Van der Waals (ODABASOGLU; AVINÇ; YAVAS, 2013). Em Micelas Reversas, são muito empregados no lugar dos surfactantes, os grupos fluorados, siloxano ou a combinação desses dois monômeros ou polímeros contendo essa junção, como por exemplo: perfluoropoliéter e pentaetilenoglicol n-octilo. Devido à baixa solubilidade dos surfactantes em CO_2 , muitos deles, inclusive, não se dissolvem em água.

Desta forma, existem estudos que comprovam o tingimento de fibras de proteínas, como lã e seda utilizando esse mecanismo, para tons escuros de tecido (ALEBEID; HASSAN; PEI, 2021).

Os corantes reativos reagem com a molécula de água através da formação de ligação de hidrogênio, resultando em propriedades fracas de solidez do tecido de algodão. Além disso, a hidrofília de ambos (corante e água) geram consequências sobre o rendimento do tingimento. Os corantes reativos não são bem dissolvidos em CO_2 supercrítico, portanto, o tingimento ao tecido natural não tem sido muito desenvolvido. Além disso, equipamentos de alta pressão com ferramentas de exigência de segurança estrita precisa ser usadas no tingimento desse fluido, aumentando o custo de produção. Os métodos de micelas reversas

são considerados uma das soluções mais favoráveis para minimizar a geração de impactos do solvente aplicado nos processos de tingimento, pois o método permite o melhor contato entre corante e fibra a partir do aumento da afinidade entre eles.

Alebeid; Hassan; Pei (2021), avaliou o tingimento não aquoso do tecido de algodão a partir de micela reversas, usando um hidrocarboneto clorado como solvente, CO₂ supercrítico. No entanto, a baixa uniformidade foi a principal restrição associada com esses sistemas de tingimento por causa do inchaço inadequado do tecido de algodão e solubilidade amplamente limitada do corante reativo. Os corantes solúveis em água exibiram excelente dispersão em um solvente polar não aquoso empregando as micelas reversas. O sistema de micela reversa foi analisado pela primeira vez com aplicação de bis-2-etil hexilsulfosuccinato de sódio (Aerosol-OT) como um surfactante aniônico. Porém, esse teste resultou em um microambiente instável durante o processo de tingimento, sendo provado que o grupo funcional da cabeça polar do grupo funcional do surfactante no reservatório interior de água, podem desempenhar um papel vital como um tingimento auxiliares, e a capacidade de adsorção de corante em tecido têxtil é muito afetado pela carga das moléculas de surfactante. A polaridade do surfactante pode impactar negativamente na polaridade do reservatório de água.

Sawada *et al.* (2004), avaliaram as propriedades de profundidade e solidez da cor de tecido tingido de lã e seda com corante ácido, corante reativo e corante direto e concluiu que as propriedades de adsorção de corante aniônico em tecido de seda no sistema de micela reversa é comparável a um sistema de tingimento aquoso. Além disso, as propriedades de tingimento de tecido de lã com tintas aniônicas provaram ser inferior ao de tecido de seda por causa do baixo inchaço das fibras. Os corantes reativos apresentaram grande capacidade de adsorção na superfície da fibra em comparação com outros corantes.

Alebeid (2021, apud Xie et al., 2011), comprovou as propriedades de tingimento do tecido tingido a partir das micelas com o corante reativo em uma baixa proporção de licor (LR), semelhante às amostras tradicionalmente tingidas. As propriedades de fixação, reatividade, exaustão do corante, solidez a lavagem, ao suor e fricção a úmido (perda de corantes e pigmentos do tecido para o solvente) foram comparáveis ao tecido tradicionalmente tingido. Além disso, o sistema de micela reversa pode economizar 60% de eletrólito e 50% de vapor durante o processo de tingimento. Tensioativo não iônico (Triton X-

100) com estrutura de hidrocarboneto aromático foi aplicada para auxiliar o tingimento de tecido no sistema de micela reversa.

4.1.2.4. Tecnologia de Tingimento com Infusão de Túnel Ativo (ATI)

Para essa tecnologia é muito importante os multiplicadores de energia. Esses multiplicadores aumentam a frequência interna da fibra, a partir de emissores ajustados na frequência harmônica da fibra (capaz de promover a ressonância), ativam a porção amorfa da fibra a fim de formar túneis com ondulações ativas que absorvem o corante que se encontra na superfície da fibra, resultando assim em uma melhoria na qualidade do corante empregado. Nesse caso, quando a emissão de frequência é reduzida, os túneis são contraídos promovendo a selagem da cor à fibra. Outro ponto, é que os tecidos são constituídos por polímeros contêm regiões amorfas e cristalinas. Sendo assim, a relação de densidade e elasticidade das regiões entre essas estruturas determinam a eficácia do processo de Tunelamento Ativo.

Como essa técnica é bastante recente, ainda não há estudos realizados que informe a qualidade do tecido tingimento nesse processo e nem as condições empregadas. A tecnologia de Tingimento em ATI, constitui apenas à uma proposta que está sendo desenvolvida para a substituição do tingimento convencional.

4.1.3. COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS EM MEIO NÃO-AQUOSO

Com base nos dados e análises obtidos por meio de levantamentos bibliográficos, foi possível comparar as técnicas que utilizam tingimento em meio não-aquoso, de acordo com suas vantagens e desvantagens do processo empregado com base em estudos desenvolvidos (Quadro 8).

Quadro 8 – Comparação com as vantagens e desvantagens das tecnologias em meio não – aquoso.

COMPARAÇÃO ENTRE AS TECNOLOGIAS				
	Líquidos Iônicos Próticos	Líquidos Supercríticos – scCO ₂	Micelas Reversas	Infusão em Túnel Ativo

Vantagens	- Tempo de tingimento mais curto; - Excelente estabilidade térmica e química, podendo ser utilizado facilmente em temperaturas e pressões ambientes; - Não infláveis e não voláteis; - Fácil manipulação; - Baixo custo; - Caráter biodegradável.	- Redução no tempo de tingimento; - É reciclável; - Diminuição nas emissões totais de dióxido de carbono; - Não precisa de água e etapa de secagem para a etapa de tingimento; - Economia de energia, água e produtos químicos;	- Economia de água de 60%, economia de 50% de vapor e 60% de eletrólito; - Proporciona maior interações entre corante e fibra controladas a partir da polaridade do corante e surfactante.	- É bastante versátil, permitindo a troca de cor em cada peça têxtil; - Propõe o tingimento apenas das partes projetadas. Promovendo o tingimento, estamparia e etiquetagem em uma única máquina, em um único passo
Desvantagens	- Custo alto dos líquidos iônicos e a complexidade na sua tecnologia de fabricação; - Dificuldade de recuperação e reutilização em processos industriais; - Informação limitada sobre propriedades físico-químicas e toxicidade potencial.	- As máquinas devem ser resistentes à alta pressão (encarece a operação); - Aplicável comercialmente para tingir poliéster e poliamida, não favorável para fibras naturais; - Corantes reativos usados para fibras de algodão não se dissolvem em scCO₂.	- Emprega água; - A estabilidade do processo precisa ser melhorada.	- Não há informações quanto ao custo do processo, qualidade do tingimento dessa tecnologia.

Fonte: Autora, 2021.

Todas as tecnologias citadas vêm sendo desenvolvidas e apresentam um grande potencial como alternativa aos processos tradicionais de tingimento. A empresa DyeCoo por exemplo, produz fibras de algodão, seda e lã tingidas com corantes reativos em processo de CO₂ supercrítico. Em seus experimentos de tingimento, eles obtiveram quase 100% de fixação do corante com tingimento em dióxido de carbono supercrítico, enquanto que os sistemas convencionais de aquarela apresentou entre 50-80%. (ALEBEID; HASSAN; PEI, 2021). Além disso, o processo de tunel de Infusão Ativo foram empregados pela Nike e Adidas.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO

5.1. CONCLUSÕES

A partir do presente trabalho, foi possível notar que a indústria têxtil constitui um setor importantíssimo para a economia do país e do mundo, possuindo uma cadeia produtiva longa, que inclui as etapas de fabricação e beneficiamento até a distribuição. Entretanto, percebe-se que o setor têxtil apresenta um elevado consumo hídrico e gera significativa quantidade de resíduos líquidos todo ano.

Também se observa que o tingimento em meio aquoso utiliza altas temperaturas para a coloração dos substratos têxteis, e emprega geralmente corantes reativos da classe dos azos, que podem formar subprodutos com níveis significativos de toxicidade, como as aminas aromática e compostos carcinogênicos e mutagênicos. Sendo assim, as tecnologias de tingimento em meio não aquoso apresentadas no trabalho são excelentes alternativas para os processos de tingimento tradicionais empregados.

Por meio dos testes descritos neste trabalho, foi possível verificar que os processos que utilizam líquidos iônicos próticos e o CO₂ supercrítico, possuem estudos mais desenvolvidos e detalhados e por isso uma maior confiabilidade. Constata-se que a tecnologia que utiliza líquidos iônicos se mostrou promissora em relação aos níveis de toxicidade (baixo valor de toxicidade) e potencial de biodegradação ao solo ($EC_{50} > 100$). O tingimento também pode ser realizado em baixas temperaturas e um curto tempo. Já os processos que utilizam CO₂ supercrítico obtiveram um bom rendimento para as fibras sintéticas, com o emprego de

pressões e temperaturas mais altas (120°C e 15 Mpa) apresentaram as propriedades de estabilidade e força da cor (K/S) do tecido tingido maiores do que os de tingimento aquoso convencional.

Foi possível constatar também que a tecnologia de tingimento através de Micelas Reversas aumentou a eficiência do tingimento a partir da afinidade entre corante e fibra, porém esse método apresentou problemas de instabilidade.

Conclui-se então, que os processos se mostraram promissores, pois em determinadas condições de temperatura, tipo de fibra empregada e outros fatores, alcançaram resultados positivos, e até mesmo superiores aos dos processos de tingimento já empregados atualmente. No entanto, essas tecnologias necessitam de mais estudos em relação aos níveis de toxicidade e desenvolvimento de suas operações, assim como o de Infusão de Túnel Ativo, que é uma proposta inovadora e já empregada à nível comercial. No entanto, ainda se tem poucas informações sobre os valores de rendimento e qualidade do tecido final.

5.2. SUGESTÕES

- Análise da viabilidade técnica e econômica da substituição do tingimento convencional por processos de tingimento sem água considerando cenários reais, apontando também as diferenças entre os processos citados: Líquidos Iônicos Próticos, Líquidos Supercríticos – scCO₂, Micelas Reversas e Infusão de Túnel ativo;
- Realizar um estudo sobre pegada hídrica considerando todo o ciclo de vida do produto para que se possa mensurar em números os reais benefícios para o meio ambiente e para a sociedade;
- Pesquisar de forma mais aprofundada o potencial de toxicidade de alguns solventes utilizados e possíveis substitutos que sejam mais amigáveis ao meio ambiente, assim como novas rotas de recuperação de tais solventes.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Perfil do Setor**. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 22 nov. 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2017: relatório pleno**. relatório pleno / Agência Nacional de Águas, p. 169, 2017.
- ALCÂNTARA R. M.; DALTIM, D. **A química do processamento têxtil**. Química nova, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 320-330, out./1995. Disponível em: http://submission.quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n3/v19_n3_17.pdf. Acesso em: 20 out. 2021.
- ALEBEID, O.K., Pei, L., Zhou, W. et al. **Sustainable wool fibers dyeing using henna extract in non-aqueous medium**. Environ Chem Lett 18, 489–494 (2020). Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-019-00949-y>. Acesso em: 30/11/2021.
- ANDRADE, Rebecca da Silva. **Tingimento têxtil aplicando Líquidos Iônicos Próticos**. Disponível em: http://www.pei.ufba.br/sites/pei.ufba.br/files/rebecca_da_silva_andrade.pdf. Acesso em: 23 nov. 2021.
- APPAREL RESOURCES. **This technology uses ‘no water and chemical’ to dye fabrics**. Disponível em: <https://apparelresources.com/technology-news/manufacturing-tech/technology-uses-no-water-chemical-dye-fabrics/>. Acesso em: 30 nov. 2021.
- ARAÚJO, Mário; MELO, E. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1984. 2 v.
- ARUNKUMAR, Radhika et. al. **Cytotoxicity of protic ionic liquids towards the HaCat cell line derived from human skin**. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732220323813>. Acesso em: 30 nov. 2021.
- AZAD, Dr. Mir Mohamad. **Textiles Material Dyeing with Supercritical Carbon Dioxide (CO₂) without using Water**. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/321070571_Textiles_Material_Dyeing_with_Supercritical_Carbon_Dioxide_CO_2_without_using_Water. Acesso em: 30 nov. 2021.
- BANCHERO; Mauro. **Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles: a review**. Society of dyers and colorists, Biblioteca Wiley Online, v. 129, n. 1, p. 2-17, nov./2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/cote.12005>. Acesso em: 30 nov. 2021.
- BARROS, Safira Moura. **Otimização do processo de tingimento de fibras naturais e sintéticas utilizando líquidos iônicos próticos**. Disponível em: https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/33525/1/Tese_Safira_Final_capa_imprimir.pdf. Acesso em: 19 nov. 2021.
- BENEVIDES, Milena Mueller Pereira. **Simulação do processo de produção: Um estudo de caso na indústria têxtil**. Disponível em:

<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/218374/TCC%20Milena%20Benevides%20Vers%C3%A3o%20Final.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28 nov. 2021.

BNB. Setor Têxtil - Produção, Comércio Internacional e Perspectivas para Brasil, Nordeste, Ceará e Pernambuco em 2021. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/954/1/2021_CDS_185.pdf. Acesso em: 27 nov. 2021.

BNDES. **Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação.** Disponível em: https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/Set2905.pdf. Acesso em: 26 nov. 2021.

BRUNO, Flávio da Silva. **A quarta revolução industrial.** Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/a-quarta-revolucao-industrial>. Acesso em: 30 nov. 2021.

COLUR INDEX. **Definitions of a dye and a pigment.** Disponível em: <https://colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment>. Acesso em: 20 nov. 2021.

FCEM. **Segmentos têxteis: conheça os 4 principais do mercado brasileiro.** 2019. Disponível em: <https://fcem.com.br/noticias/segmento-textil-os-4-principais-do-mercado-brasileiro/>. Acesso em: 20 nov. 2021.

FEBRATEX. **Como reduzir os custos e aumentar a produção têxtil?** Disponível em: <https://fcem.com.br/noticias/como-reduzir-os-custos-e-aumentar-a-producao-textil/>. Acesso em: 22 nov. 2021.

FEBRATEX. **Desafios da indústria têxtil e comunicação visual no pós-pandemia.** Disponível em: <https://fcem.com.br/noticias/desafios-da-industria-textil-e-comunicacao-visual-no-pos-pandemia/>. Acesso em: 22 nov. 2021.

FERREIRA, Ieda Letícia de Souza. **Tingimento de tecido de algodão com corantes reativos utilizando água do mar.** Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/27057/1/Tingimentotecidoalgod%C3%A3o_Ferreira_2019.pdf. Acesso em: 22 nov. 2021.

FLIEGER, Jolanta; FLIEGER, Micha. **Ionic Liquids Toxicity - Benefits and Threats.** Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/21/17/6267/htm#B44-ijms-21-06267>. Acesso em: 30 nov. 2021

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Textile dyes.** Química Nova, v.23, p71-8, 2000.

HIRATA, M., ISHIKAWA, T. (Eds.), 1987. The Theory and Practice in Supercritical Technology. NTS, Tóquio.

LANGE, Catia Rosana. **Estudo das condições operacionais no processo de tingimento de fibra mista acrílico/algodão em bobina cruzada.** Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/87736/212405.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 12 nov. 2021.

LAKSHMANAN, Shanmugasundaram O.; RAGHAVENDRAN, Guruprasad. **Low water-consumption technologies for textile production.** Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081020418000093>. Acesso em: 30 nov. 2021.

LEITE, A. S. et al. Custos Ecológicos e sustentabilidade em recursos hídricos na indústria têxtil. *Revista de Ciências Gerenciais*, v. 17, n. 26, p. 103–111, 2013.

MALATO, S. et.al. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends**. *Catalysis Today*, v. 147, n.1, p.1-59, set. 2009.

ODABASOGLU, et. al. **Textil ve Muhendis**. Disponível em: <https://docplayer.biz.tr/19621199-Tekstil-ve-muhendis-journal-of-textiles-and-engineer-http-www-tekstilvemuhendis-org-tr.html>. Acesso em: 30 nov. 2021.

OECD Library. **Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico**. Disponível em: <https://www.oecd-ilibrary.org/>. Acesso em: 30 nov. 2021.

PERIC et. al. **(Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids**. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/255176904_Ecotoxicity_and_biodegradability_of_s_elected_protic_and_aprotic_ionic_liquids. Acesso em: 30 nov. 2021.

PHILIP MORRIS Inc, 1971. NY, Patente US 21 43 388

PINTO, BRUNA PATRÍCIA VILAS BOAS. **Biodegradação Enzimática de Aminas Aromáticas Tóxicas**. Disponível em: <https://repositorio.ipl.pt/bitstream/10400.21/4390/1/Disserta%c3%a7%c3%a3o.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2021.

RATHER, L. J.; HAJI, M. S., AMINODDIN. **Recent Advances in Non-Aqueous Dyeing Systems**. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119818915.ch2>. Acesso em: 30 nov. 2021.

REID, J. E.S. **Green profiling of aprotic versus protic ionic liquids: Synthesis and microbial toxicity of analogous structures**. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352554117300487>. Acesso em: 30 nov. 2021.

RIBEIRO, F.R.G.A et. el. **Alternativa Sustentável de Tingimento Têxtil com Líquido Iônico**. Disponível em: http://www.advancesincleanerproduction.net/fourth/files/sessoes/5A/6/ribeiro_et_al_work_01.pdf. Acesso em: 27 nov. 2021.

SALEM, Vidal. **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. 5. ed. São Paulo: edgard Blücher Ltda., 2009. p. 41-45.

SANTANA, C.O. M., **Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio de processos oxidativos avançados O₃-H₂O/UV e foto-Fenton**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SHREVE, R.N.; BRINK, J. A. **Indústrias de processos químicos**. [s.l.: s.n.].

SILVA, Bianca de Oliveira; GONÇAVES, Daiane Inácio. **Processo de tratamento de água residual oriunda da indústria têxtil.** Disponível em: <http://appavl.psxistemas.com.br:882/pergamumweb/vinculos/000029/00002924.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2021.

SILVA, Rhayssa de Brito. **Comportamento cinético da degradação de corantes azo e aminas aromáticas sob diferentes condições redox.** Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/32129>. Acesso em: 14 out. 2021.

SINVESPAR. **Tingimento sem água.** Disponível em: <http://www.sinvespar.com.br/noticia/260/tingimento-sem-agua-parte-1>. Acesso em: 30 nov. 2021.

TWARDOKUS, R. G. **Reuso de Água no Processo de Tingimento da Indústria Têxtil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química– Universidade Federal de Santa Catarina). Florianópolis, 2004.

VARGA, Dániel et. al. **Supercritical fluid dyeing of polycarbonate in carbon dioxide.** Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0896844616301310>. Acesso em: 30 nov. 2021.

VELOSO, G.B. R. **Líquidos iônicos como “solventes verdes”: eles são seguros?** Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-44995-7_1#citeas. Acesso em: 23 nov. 2021.

VESENTINI, José William. **Geografia: o mundo em transição.** São Paulo: Editora Ática, 2012.

XIE, K. *et al.*, **Micelle dyeing with low liquor ratio for reactive dyes using dialkyl maleic acid ester surfactants.** *Journal of Cleaner Production*, 19, 332-336, 2011.

ZANONI, M. V. B; YAMANAKA, Hideko. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. p. 12-36.

ZANONI, MARIA V. BOLDRIN. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** Disponível em: <https://wordpress.ft.unicamp.br/laeg/wp-content/uploads/sites/33/2017/10/Corantes.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2021.

ZHAO, D.B, LIAO, Y.C., ZHANG, Z.D., **Toxicity of ionic liquids, Clean-soil, Air, Water**, v. 35, p. 42-48, 2007.

ZOSEL, K., 1970. Patente 20 05 293 (Studiengesellschaft Kohle GmbH), Afiliation.



Datas e horários baseados no fuso horário (GMT -3:00) em Brasília, Brasil
Sincronizado com o NTP.br e Observatório Nacional (ON)
Certificado de assinatura gerado em 10/12/2021 às 22:32:10 (GMT -3:00)

Trabalho Final de Curso - Stephanie Barrozo. 2021 (2).pdf

 ID única do documento: #7deeb3c4-21eb-4791-a82d-abccc150a5d1

Hash do documento original (SHA256): dd3f8a1db320239141e8e902e31b7e8d6f758d323b1242731c2680516fbbdd341

Este Log é exclusivo ao documento número #7deeb3c4-21eb-4791-a82d-abccc150a5d1 e deve ser considerado parte do mesmo, com os efeitos prescritos nos Termos de Uso.

Assinaturas (4)

- ✓ **Letícia Quinello (Participante)**
Assinou em 10/12/2021 às 22:41:33 (GMT -3:00)
- ✓ **Elisa Esteves (Participante)**
Assinou em 12/12/2021 às 20:00:22 (GMT -3:00)
- ✓ **André Luiz Simões (Participante)**
Assinou em 11/12/2021 às 07:42:12 (GMT -3:00)
- ✓ **Rafael Araújo (Participante)**
Assinou em 10/12/2021 às 22:38:44 (GMT -3:00)

Histórico completo

Data e hora

10/12/2021 às 22:32:12
(GMT -3:00)

10/12/2021 às 22:38:44
(GMT -3:00)

Evento

Stephanie Barrozo Neres solicitou as assinaturas.

Rafael Araújo (Autenticação: e-mail RSAraujo@cetiqt.senai.br; IP: 177.192.21.168) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10º, §2.



Data e hora

Evento

11/12/2021 às 07:42:12
(GMT -3:00)

André Luiz Simões (Autenticação: e-mail Alsimoos@cetiqt.senai.br; IP: 177.192.9.80) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.

12/12/2021 às 20:00:22
(GMT -3:00)

Documento assinado por todos os participantes.

10/12/2021 às 22:41:33
(GMT -3:00)

Letícia Quinello (Autenticação: e-mail Lquinello@cetiqt.senai.br; IP: 187.67.33.36) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.

12/12/2021 às 20:00:22
(GMT -3:00)

Elisa Esteves (Autenticação: e-mail elisa.esteves@poli.ufrj.br; IP: 201.17.126.226) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.