

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA TÊXTIL
ENGENHARIA TÊXTIL**

RAFAELA STEFANI GABARDO

**MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE TECIDO DE POLIÉSTER PARA O
TINGIMENTO COM O CORANTE C.I. DISPERSO AMARELO 211**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2020

RAFAELA STEFANI GABARDO

**MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE TECIDO DE POLIÉSTER PARA O
TINGIMENTO COM O CORANTE C.I. DISPERSO AMARELO 211**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Têxtil, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fabrício Maestá
Bezerra

Coorientadora: Prof. Dra. Dayane Samara
de Carvalho Coltre

APUCARANA

2020

AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa da minha vida que se conclui e eu só tenho a agradecer. Agradecer a Deus por ter me ajudado até aqui e me dado forças para continuar. Agradeço a minha família pelo apoio e paciência, em especial minha mãe que com todo amor e carinho sempre me acolhia com uma palavra de conforto. Ao meu tio por me incentivar mesmo quando tudo parecia impossível.

Agradeço a bolsa de apoio à execução de trabalhos de conclusão de cursos – TCC do edital 2/2019 - PROGRAD/PROREC fornecida pela UTFPR. Agradeço aos meus amigos que sempre me apoiaram, aos que passaram todas as dificuldades comigo, dos quais foram um fator determinante de não desistência da universidade. Agradeço aos órgãos da UTFPR dos quais fiz parte, em especial a COTTON que me fez crescer pessoalmente e profissionalmente. Agradeço a Golden Technology pela disponibilidade dos laboratórios e equipamentos, aos amigos que fiz em São José dos Campos por me guiarem e estarem sempre dispostos a ajudar.

Por fim, não menos importante agradeço aos meus professores por todo conhecimento passado, e toda disposição em ajudar não somente em assuntos acadêmicos, mas também ajudando a me tornar uma pessoa melhor. Agradeço em especial ao meu orientador e coorientadora por toda paciência e pela oportunidade de ter desenvolvido este trabalho sob sua supervisão, por serem atenciosos em todo o processo de elaboração desta pesquisa.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Apucarana
COENT – Coordenação do curso superior em Engenharia Têxtil



TERMO DE APROVAÇÃO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - TCC

MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE TECIDO DE POLIÉSTER PARA O TINGIMENTO COM O CORANTE C.I. DISPERSO AMARELO 211

Por

RAFAELA STEFANI GABARDO

Monografia apresentada às 09 horas do dia 09 de novembro de 2020, como requisito parcial, para conclusão do Curso de Engenharia Têxtil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação e conferidas, bem como achadas conforme, as alterações indicadas pela Banca Examinadora, o trabalho de conclusão de curso foi considerado APROVADO.

PROFESSOR(A) FABRICIO MAESTÁ BEZERRA – ORIENTADORA

PROFESSOR (A) SAMIRA DA SILVA MENDES – EXAMINADOR(A)

PROFESSOR(A) CAROLINE APOLONI CIONEK – EXAMINADOR(A)

Quanto mais nos elevamos, menores parecemos
aos olhos daqueles que não sabem voar
(Friedrich Nietzsche).

GABARDO, Rafaela Stefani. **Modificação de superfície de tecido de poliéster para o tingimento com o corante C.I. disperso amarelo 211**. 2020. 64 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Têxtil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2020.

RESUMO

A modificação de superfície de tecidos é um processo que confere ao substrato têxtil características exigidas no seu uso final ou como uma otimização de processos. A fibra de poliéster (PES) é a fibra mais consumida no mundo. No entanto, o poliéster apresenta baixa absorção de água se tornando altamente hidrofóbico, o que dificulta processos de beneficiamento a úmido sobre esse material, como é o caso do tingimento. A modificação de superfície com ozônio em fibras de poliéster aparece como um tratamento oxidativo capaz de melhorar a hidrofiliade do PES trazendo benefícios ao processo de forma que atue na redução de insumos, como corante, redução de água e de tempo de processo, além de contribuir na diminuição de poluentes no efluente têxtil. Dentro desse contexto, realizou-se tingimentos em tecido de poliéster tratados com ozônio e sem tratamento com o corante C.I. Amarelo Disperso 211. Com o intuito de avaliar o tratamento de superfície, realizou-se caracterizações com FTIR-AT, Raman e MEV e foi possível constatar que o ozônio introduziu grupos hidroxilas na superfície da fibra. Outro ponto importante analisado foi que a modificação com O_3 ocasionou o aumento da quantidade de corante adsorvido pela fibra, o que pode ajudar na diminuição de corante utilizado durante o processo de tingimento. Além disso, verificou-se que o material têxtil apresentou maior solidez a fricção, melhorias de capilaridade e maior quantidade de corante adsorvida. Com isso, pode-se comprovar que a modificação do tecido de poliéster com ozônio contribui com a redução de corante no processo de tingimento e no residual, efluente, assim como em suas características.

Palavras-chave: Tingimento. Modificação de superfície. Ozônio. Poliéster.

GABARDO, Rafaela Stefani. *Modification of polyester fabric surface for dyeing with dye C.I disperse yellow 211*. 2020. 64 p. Completion of course work (Bachelor of Textile Engineering) - Federal Technology University - Parana. Apucarana, 2020.

ABSTRACT

The modification of the surface of fabrics is a process that gives the textile substrate the characteristics required in its final use or as an optimization of processes. Polyester fiber (PES) is the most consumed fiber in the world. However, polyester has low water absorption, becoming highly hydrophobic, which makes wet processing processes on this material difficult, such as dyeing. Surface modification with ozone in polyester fibers appears as an oxidative treatment capable of improving the hydrophilicity of PES bringing benefits to the process in a way that reduces inputs, such as dye, water and process time reduction, in addition to contributing in the reduction of pollutants in the textile effluent. Within this context, dyeing was performed on polyester fabric treated with ozone and without treatment with CI Yellow Dispersed 211. For this purpose, characterizations were carried out with FTIR-AT, Raman and SEM and it was possible to verify that ozone introduced hydroxyl groups on the fiber surface. Another important point analyzed was that the modification with O₃ caused an increase in the amount of dye adsorbed by the fiber, which can help in reducing the dye used during the dyeing process. In addition, it was found that the textile material showed greater friction strength, improvements in capillarity and greater amount of adsorbed dye. With this, it can be proved that the modification of the polyester fabric with ozone contributes to the reduction of dye in the dyeing process and in the residual, effluent, as well as in its characteristics.

Keywords: Dyeing. Surface modification. Ozone. Polyester.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Classificação das fibras têxteis.	7
Figura 2: Formação do poliéster.....	8
Figura 3: Reação de oxidação da fibra de poliéster e produção de grupos carboxilatos.	11
Figura 4: Mecanismo de tingimento da fibra de PES com corante disperso.	13
Figura 5: Etapas do processo de tingimento, cinética e termodinâmica.....	14
Figura 6 : Fases de adsorção.....	15
Figura 7: Espaço topográfico colorístico, Sistema CIE Lab.....	19
Figura 8: Diagrama de tolerância CMC com os elipsóides.....	20
Figura 9: Gráfico de tingimento de poliéster com corante dispersivo.	24
Figura 10: Gráfico de lavagem reductiva.	25
Figura 11: Espectrograma na região do infravermelho ($600 - 2000\text{cm}^{-1}$) do tecido de poliéster sem tratamento (preto), com tratamento de ozônio: 20 minutos (azul), 30 minutos (verde) e 45 minutos (vermelho).	31
Figura 12: Espectro Raman realizado nas amostras do tecido de poliéster com e sem	33
Figura 13: Comparação da conversão de grupos funcionais não aromáticos em carboxilato: (a) Espectroscopia Raman e (b) intensidade das bandas.....	34
Figura 14: Mecanismo de tingimento do corante C.I. Disperso Amarelo 211 e a fibra de poliéster tratada e sem tratamento.....	36
Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura tecido de poliéster tinto com corante C.I. Disperso Amarelo 211 após lavagem reductiva: (a) sem tratamento e (b) tratado com 20' ozônio.	39
Figura 16: Perfil de adsorção do corante disperso DY211 em tecido de poliéster tratado e sem tratamento.	42
Figura 17: Ajuste dos modelos cinéticos para a amostra sem tratamento.	43
Figura 18: Ajuste dos modelos cinéticos para a amostra com tratamento.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Corantes têxteis, suas características, tipo de fixação e aplicação em material têxtil.	17
Tabela 2: Ficha Técnica do tecido de poliéster.	300
Tabela 3: Teste de capilaridade do tecido de poliéster sem tratamento (1), com tratamento de ozônio: 20 minutos (2), 30 minutos (3) e 45 minutos (4).	355
Tabela 4: Avaliação colorística dos tecidos de poliéster tratados com ozônio em relação ao tecido sem tratamento.	377
Tabela 5: Correção do banho de tingimento.	3838
Tabela 6: Solidez a fricção do tecido de poliéster sem tratamento (1), com tratamento de ozônio: 20 minutos (2), 30 minutos (3) e 45 minutos (4).	411
Tabela 7: Parâmetros dos modelos cinéticos para a amostra sem tratamento.	455
Tabela 8: Parâmetros dos modelos cinéticos para a amostra sem tratamento.	455

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR	Reflexão total atenuada
C.I.	<i>Color Index</i>
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
PES	Poliéster
PA	Poliamida
PFO	<i>Pseud- first order</i>
PSO	<i>Pseudo-second order</i>
SPM	Sobre Peso Material
TG	Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	4
1.1 JUSTIFICATIVA	5
1.2 OBJETIVOS GERAIS	6
1.2.1 Objetivos Específicos.....	6
2 REFERENCIAL TEÓRICO	7
2.1 FIBRAS	7
2.1.1 Poliéster	8
2.2 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE	10
2.2.1 Modificação de superfície com ozônio	10
2.3 TINGIMENTO	12
2.3.1 Teoria Geral do Tingimento	14
2.3.2 Corantes	16
2.3.3 Corante disperso.....	17
2.4 COLORIMETRIA.....	19
2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	21
3 METODOLOGIA	22
3.1 MATERIAIS.....	22
3.2 MÉTODOS.....	22
3.2.1 Caracterização física do material.....	22
3.2.2 Modificação de superfície com o ozônio	22
3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)23	
3.2.4 Espectroscopia Raman.....	23
3.2.5 Tingimento têxtil.....	23
3.2.5.1 Lavagem Redutiva	24
3.2.6 Análise de cor	25
3.2.6.1 Análise tintorial.....	26
3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
3.2.8 Teste de solidez da cor a fricção	27
3.2.9 Teste de capilaridade.....	28
3.2.10 Cinética de tingimento	28
3.2.10.1 Tingimento <i>Smart Liquor</i>	28
3.2.10.2 Ajuste Cinético de tingimento	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL TÊXTIL.....	30
4.2 AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ARTIGO TÊXTIL	30
4.2.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	30
4.2.2 Análise por espectroscopia RAMAN.....	32
4.2.3 Análise da capilaridade.....	34

4.3 AVALIAÇÃO DO TINGIMENTO TÊXTIL.....	35
4.3.1 Análise colorimétrica.....	37
4.3.2 Microspia eletrônica de varredura.....	39
4.3.3 Avaliação da resistência do tingimento por fricção	41
4.3.4 Cinética de tingimento	42
5 CONCLUSÃO.....	46
REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

Na atual situação ambiental brasileira, um assunto recorrente é a proteção ao meio ambiente, seja por modismo ou por real conscientização da população (UNESCO, 2019). Os resíduos gerados pelas atividades industriais ocasionam sérios prejuízos ao meio ambiente e os mais afetados são os corpos hídricos. Dentre os resíduos gerados o maior descarte ocorre pelas indústrias têxteis, que se identificam por depositarem uma alta carga de compostos químicos orgânicos nos efluentes (ALMEIDA *et al*, 2012) .

Dentro desse setor, pode-se destacar a prática do tingimento como um dos mais contaminantes do mundo (NEIVA, 2019) e é no processo de tingimento de fibras sintéticas, que na maioria das vezes, ocorre a maior contaminação dos corpos hídricos devido a alta carga de contaminantes depositada. Esses rejeitos contém corantes que não são totalmente eliminados nos processos de tratamento dos efluentes (DRUMOND CHEQUER *et al.*, 2011). O setor têxtil também se caracteriza pela alta concorrência que é incentivada por fatores econômicos, de consumismos e de globalização. Devido a isto, o ramo têxtil sempre busca por melhorias a fim de reduzir seus gastos e custos, mantendo a qualidade do produto e contribuindo para a sustentabilidade (SOUZA; OLIVEIRA, 2016).

Em busca de novas tecnologias para melhorar o processo de tingimento, a utilização do gás ozônio (O₃) surgiu como uma alternativa na modificação de superfície na qual tem capacidade de melhorar a molhabilidade da fibra de poliéster, que se encontra dentre as fibras sintéticas mais consumidas do mundo, fazendo com que o uso de corantes e de água sejam reduzidos (BURKINSHAW; LIU; SALIHU, 2019).

A utilização do gás ozônio como oxidante também apresenta vantagens devido a economia de energia, tempo e água além da redução de cargas depositadas nos efluentes (EREN; ANIS, 2009b).

Dessa forma, este trabalho visa avaliar a influência do gás ozônio na modificação de superfície do poliéster no tingimento com corante disperso a partir de testes de análise de cor, teste de solidez da cor a fricção, testes de capilaridade, espectroscopia na região da infravermelho, espectroscopia Raman, MEV e análise cinética.

1.1 JUSTIFICATIVA

O poliéster é uma das fibras têxteis mais consumidas no mundo, sendo obtida por meio da reação de polimerização do ácido tereftálico e o etileno glicol. Esta fibra tem características hidrofóbicas, ou seja, apresenta baixa interação com a água. Por esse motivo, o processo de tingimento do poliéster requer altas temperaturas e uma grande utilização de corantes.

Devido a utilização de água e a presença de aditivos químicos nesse processo ser alta, é possível concluir também que o impacto ambiental causado pelo processo de tingimento com a utilização excessiva de corantes poluidores ou *carriers*, é grande. O atual método de tingimento do poliéster ocorre em altas temperaturas, uma vez que em baixas temperaturas não há a formação dos microporos necessários para as moléculas de corante adentrarem na fibra.

O corante utilizado para o tingimento do PES pertence a classe de corantes dispersos ou dispersivos, no qual não criam nenhuma tipo de interação química com a fibra. Esses corantes, geralmente, apresentam baixa massa molecular, o que facilita a adsorção nos microporos da fibra já que esta apresenta alto grau de hidrofobicidade.

Uma alternativa para melhorar a hidrofiliidade do poliéster é por meio de modificação de superfície utilizando o gás ozônio. O poliéster possui uma estrutura química que torna a interação com a água mais difícil e com a aplicação de O₃ pode ocorrer uma oxidação da estrutura molecular e inserção de grupos -OH na superfície do tecido, o que conseqüentemente, faz com que o processo de tingimento possa acontecer com uma menor utilização de corante, diminuição da utilização de água além do impacto ambiental ser reduzido.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar o efeito do gás ozônio na modificação de superfície do poliéster considerando o comportamento do corante C.I. Disperso Amarelo 211 no tingimento deste substrato.

1.2.1 Objetivos Específicos

Foram objetivos específicos desse trabalho:

- Aplicar o gás ozônio como pré-tratamento em tecido de poliéster;
- Avaliar o efeito da modificação por meio do FTIR-ATR, espectroscopia Raman e MEV;
- Tingir o artigo de PES (com e sem modificação) nos métodos convencionais com o corante C.I. Amarelo disperso 211;
- Avaliar a influência da modificação de superfície no tingimento utilizando técnicas colorimétricas, teste de capilaridade e teste de solidez da cor a fricção;
- Fazer o ajuste dos dados experimentais a partir dos modelos cinético de *pseudo-primeira* ordem, *pseudo-segunda* ordem e *Weber e Moris*.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

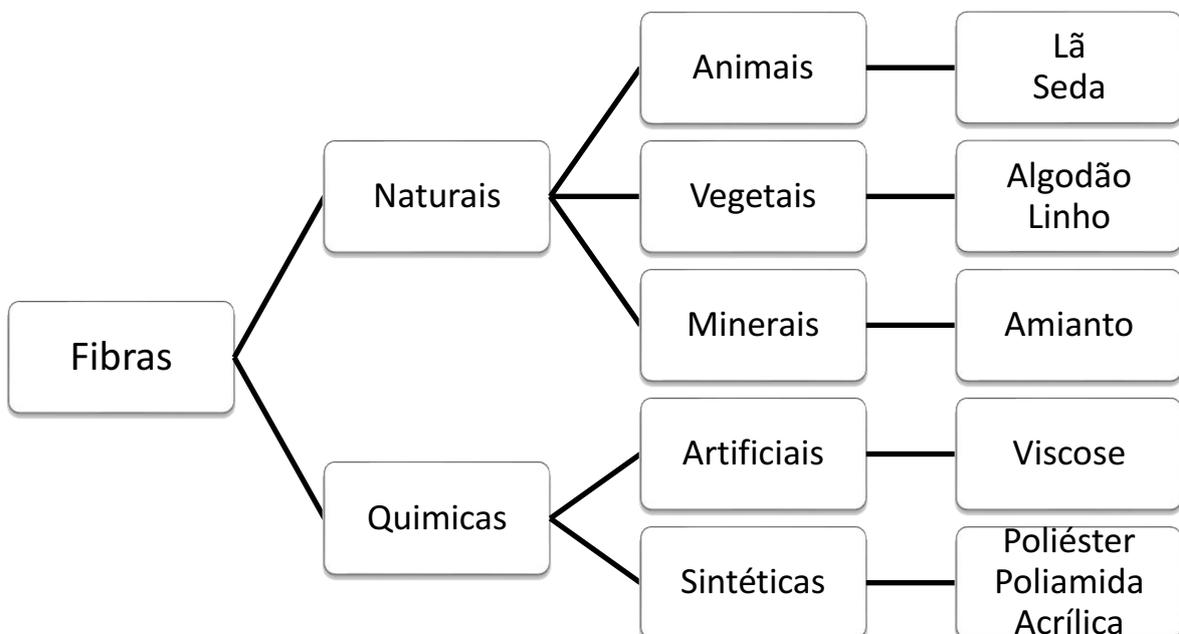
2.1 FIBRAS

De acordo com o Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (CONMETRO) (2001) a definição de fibra ou filamento têxtil é:

Toda matéria natural de origem vegetal, animal ou mineral, material químico artificial ou sintético, que pela alta relação entre comprimento e seu diâmetro, e ainda, por suas características de flexibilidade, suavidade, alongamento e finura, o torne apto a aplicações têxteis.

As fibras são a origem dos artigos têxteis as quais são transformadas em fios e, sucessivamente, em tecidos planos, malhas ou até mesmo em não tecidos. As fibras têxteis de forma geral podem ser classificadas em: fibras naturais e fibras químicas (OLIVEIRA, 1997). A classificação das fibras é apresentada na Figura 1.

Figura 1: Classificação das fibras têxteis.



Fonte: Adaptado de SALEM (2010).

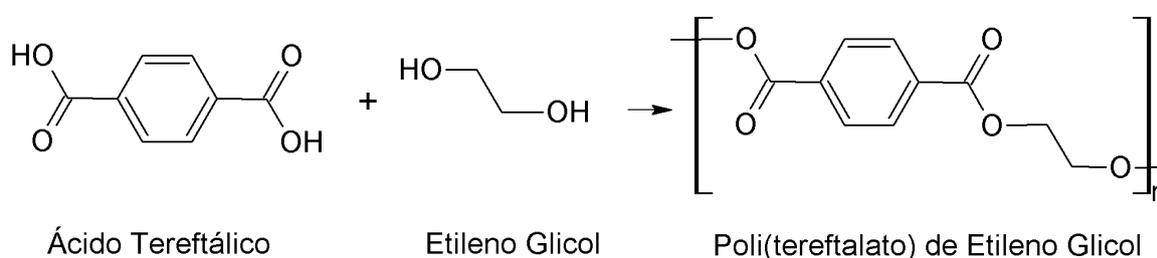
As fibras naturais são aquelas retiradas da natureza, possuindo origem animal, vegetal ou mineral. Elas apresentam um maior conforto, são flexíveis, com boa resistência e durabilidade. Já as fibras químicas são divididas em sintéticas, que são obtidas a partir de produtos químicos como matéria-prima, sem participação de nenhum tipo de composto natural, e as artificiais, que possuem em sua composição polímeros naturais, porém, elas passam por procedimentos químicos para se tornarem fibras (HOUCK, 2009).

As fibras sintéticas apresentam baixa hidrofiliidade por possuírem alta orientação molecular e uma composição que apresenta grupos apolares e, sendo a água polar, ambas não possuem afinidade química (FEITOR, 2010). Dentre as fibras sintéticas pode-se destacar a fibra de poliéster devido seu consumo e possibilidade de aplicação em vários campos.

2.1.1 Poliéster

As fibras de PES apresentam baixa hidrofiliidade pois são formadas por anéis benzênicos, grupos funcionais não aromáticos (-CH₂-) e grupos carboxílicos (-COO-) (ALBRECHT *et al.*, 2003). Devido a presença destes grupos e o arranjo macromolecular a fibra de poliéster se encontra dentre as fibras sintéticas mais compactas e cristalinas (FITÉ, 1995). A Figura 2 apresenta a formação dos PES.

Figura 2: Formação do poliéster.



Fonte: Adaptado de Udale, 2015.

Como pode ser observado na Figura 1, o poliéster é uma fibra química sintética e, de acordo, com Udale (2015), foi desenvolvido para o mercado consumidor em forma de fibras pela empresa DuPont® após a segunda guerra mundial. O poliéster é considerado a fibra sintética mais consumida no mundo, podendo integrar diferentes tipos de produtos que se desdobram pela cadeia têxtil (BURKINSHAW; LIU; SALIHU, 2019).

O poliéster surgiu no mercado como uma fibra conveniente que atendia vários requisitos da vida diária, abrangendo roupas, artigos de decoração, computadores e isolamento elétrico. Na indústria do vestuário, o poliéster é um dos tecidos mais duráveis utilizados, além de ser leve, resistente, fácil de lavar e de secar (PONGSATHIT *et al.*, 2019). Yang *et al.* (2010) destacam que o fato do poliéster não absorver umidade o torna uma fibra que pode ser aplicada em tecidos para repelência a água, aumentando ainda mais as vantagens do produto.

A grande utilização do PES no mercado se dá devido as suas propriedades, como: alta resistência, durabilidade, condições de lavagem e resiliência. Seu consumo aumenta gradativamente devido sua ótima resistência a solidez a úmido e a seco, a alta resistência a luz e resistência a interperies porém apresenta uma retenção da água que varia entre 2 – 5% (VASCONCELOS, 2005).

Apesar de suas características hidrofóbicas serem excelentes para determinados fins, por outro lado, esta é uma das fibras que mais utilizam água no processo de tingimento. A não interação entre o poliéster e o banho de tingimento, além da difícil solubilidade do corante utilizado para tingir essa fibra, faz com que o volume de água contaminada por aditivos químicos no processo de tinturaria seja elevada (BEZERRA, 2015).

Existem alguns estudos que buscam por melhorias para essas características de hidrofildade. Uma alternativa seriam as modificações de superfície que podem ser aplicadas aos tecidos de PES com o intuito de melhorar a hidrofildade desses materiais. Essa modificação de superfície pode acontecer pela aplicação de filmes de plasma, gás ozônio, peróxido de hidrogênio, modificações enzimáticas entre outros, com a finalidade de diminuir custos, reduzir o uso de corantes e ainda apresentar um impacto positivo na questão ambiental (GUPTA *et al.*, 2000).

2.2 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE

De acordo com Mather e Wardman (2011), dentro da cadeia produtiva têxtil existem diversos processos para conferir ao substrato têxtil as características exigidas no seu uso final sendo que o tratamento têxtil pode ser definido como uma etapa que concede esse diferencial ao tecido.

Os processos para tratamento de têxteis podem ser divididos em: químicos, físicos e biológicos. Os tratamentos físicos normalmente envolvem uma modificação da aparência visual e táctil do têxtil ou de estabilidade dimensional. No caso dos químicos, ocorre uma aplicação de aditivos sobre o têxtil no qual pode ocorrer mudanças nas suas características intrínsecas de acordo com o objetivo requerido do substrato final (SENAI, 2015). E por fim, os tratamentos biológicos podem modificar a superfície, como o biopolimento, realizado por ações de enzimas ou utilização de biopolímeros, como as ciclodextrinas (ANDREAS *et al.*, 2010).

Os tratamentos químicos ocorrem por meio de reações ou produtos químicos que em contato com a fibra promovem um produto diferenciado com aplicações específicas. Existem diferentes tipos de tratamentos químicos que promovem modificação inerente na superfície como: amaciamento; repelência à água e ao óleo; antimicrobiano; para aumentar a hidrofiliabilidade ou que melhoram o desempenho do tecido nos processos posteriores, denominado preparação (GUIMARÃES, 2014).

No caso da preparação, o objetivo é a modificação superficial do tecido, que possibilita a relação entre acabamentos ou a criação de compósitos a partir da aplicação de substâncias químicas que reagem com a fibra (DAI *et al.*, 2011), como por exemplo tornar a superfície rugosa de um tecido de PES para melhorar sua hidrofiliabilidade (JANG; JEONG, 2006).

Segundo Fattahi *et al.* (2012) em um estudo realizado com a aplicação de gás ozônio para modificação de superfície, constatou que o artigo de PES aumentou o grau de retenção de água a partir da oxidação do PES pelo ozônio.

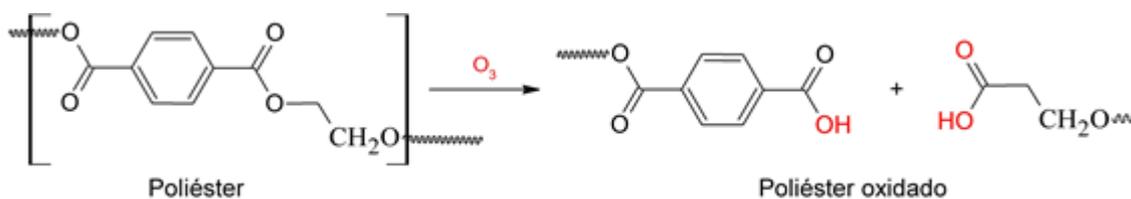
2.2.1 Modificação de superfície com ozônio

Dentre a variedade de métodos de tratamentos de modificação de superfície, as espécies gasosas são amplamente utilizadas para melhorar a molhabilidade da

superfície, a adesão, a adsorção, a reatividade química e a sensibilidade a luz. Assim, a utilização de gases como o ozônio é uma nova técnica de tratamento de superfície e que não agride o meio ambiente (RAHMATINEJAD *et al.*, 2016).

O ozônio, possuindo características de um poderoso oxidante quando decomposto por luz Ultra-Violeta (UV), apresenta vantagens em relação aos oxidantes convencionais. Ele pode ser aplicado em fase aquosa ou gasosa e dependendo das condições do local de aplicação pode ser facilmente decomposto e produzir radicais OH (CHOI *et al.*, 2001) como mostrado na Figura 3. O ozônio possui a capacidade de branquear ou oxidar certos grupos por possuir uma excelente capacidade oxidante, na qual tem o poder de interagir com vários produtos orgânicos e também substâncias inorgânicas na água devido a alguns intermediários ou subprodutos, como por exemplo radicais hidroxila (HE *et al.*, 2019).

Figura 3: Reação de oxidação da fibra de poliéster e produção de grupos carboxilatos.



Fonte: Autora (2020).

O tratamento com o gás ozônio é uma nova alternativa de melhoria para o processo de tingimento de fibras de PES com corante disperso, sendo que a possibilidade das propriedades de molhabilidade do PES aumentarem após o tratamento superficial é vista como um diferencial desse processo, pois dessa forma, existe uma diminuição da quantidade de água e corante utilizado (EREN; ANIS, 2009).

Segundo Wakida *et al.* (2004), os tratamentos com o gás ozônio causam uma alteração não apenas na superfície da fibra, mas também na estrutura interna, como nas regiões amorfas e cristalinas, modificando-as e assim obtendo uma melhor performance na diminuição de água no processo de tingimento.

Quando da modificação de superfície por meio da oxidação por ozônio os autores Eren *et al.* (2013), constataram que o tratamento com ozônio tem as vantagens de menor consumo de água, menor consumo de energia, menor uso de produtos químicos, portanto, menor impacto ambiental e menor tempo de tratamento

quando comparados a processos oxidativos utilizando produtos químicos convencionais. A mesma resposta ao tratamento foi encontrada no trabalho de Santos (2016), quando concluiu que o processo proposto pode ser viável para as indústrias têxteis que buscam a redução no consumo de água, energia e tempo de processo, pois ocorre em condições brandas e com redução de aditivos químicos.

2.3 TINGIMENTO

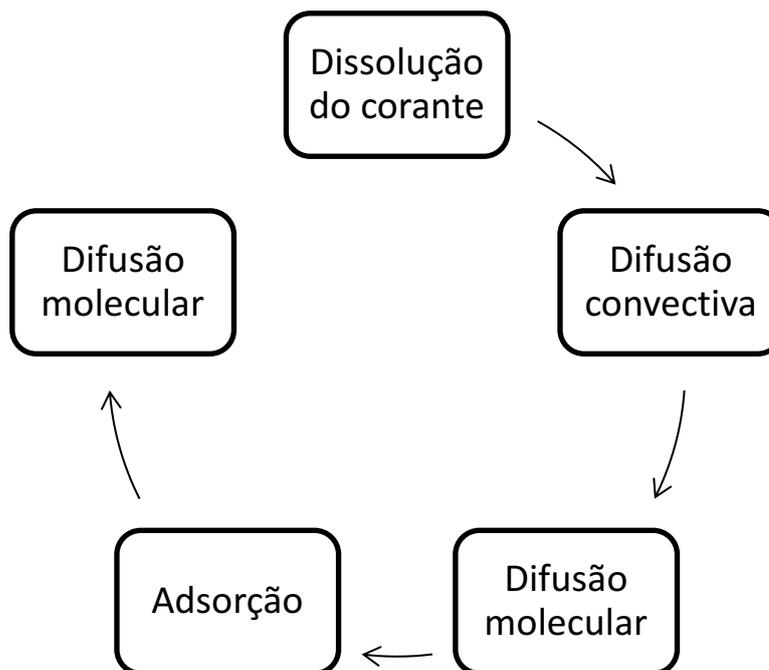
Tingimento é um processo que tem como finalidade conferir cor sobre a fibra por meio da fixação de corantes sobre a mesma. É uma técnica antiga praticada desde os primórdios como uma forma de arte que a partir do século XIX passou a ser considerada uma tecnologia avançada, denominado processo físico-químico. Esse processo pode ser caracterizado pela atração que existe entre corante-fibra, uma vez que esta, promove o deslocamento do corante por meio do banho para a superfície da fibra. A intensidade da atração (corante-fibra) depende da afinidade química existente entre estes, sendo essa, a responsável pelas características de solidez do produto final (LANGE, 2004).

Na utilização de corantes não solúveis, como não existe uma atração forte entre corante-fibra, ocorre uma ancoragem mecânica, ou seja, as partículas ficam sobre a superfície da fibra. Já no tingimento com corantes solúveis, as partículas de corantes interagem com a fibra e, este fenômeno está relacionado com as etapas cinética e o equilíbrio físico-químico do processo (GUARATINI; ZANONI, 2000). Dessa forma, a escolha dos produtos utilizados no tingimento como: os corantes, os auxiliares e produtos químicos devem ser respeitados de acordo com o equipamento a ser utilizado e o material têxtil a ser tinto para que ao final do processo seja possível conseguir o fim estético e a solidez desejada, além da relação entre o custo e o benefício (BEZERRA, 2015).

No caso do tingimento de fibras hidrofílicas, a utilização de corante com molécula grande é possível, uma vez que as fibras ao absorverem a água incham favorecendo a difusão do corante por sua estrutura. Já para as fibras hidrofóbicas se faz necessário o uso de corantes que possuam baixa massa molecular, para que possa ser adsorvido pelos microporos das fibras e se realize o tingimento (LANGE, 2004).

Como o PES é uma fibra hidrofóbica, o corante a ser utilizado para esse tingimento deve ter baixa massa molecular, para que possa ser adsorvido. Dessa forma, corantes dispersos são os utilizados nesse processo. O mecanismo de tingimento deste sistema pode ser resumido conforme a Figura 4:

Figura 4: Mecanismo de tingimento da fibra de PES com corante disperso.



Fonte: Adaptado de Santos, 2005.

O mecanismo de tingimento deste sistema pode ser resumido da seguinte forma: a princípio ocorre a dissolução do corante, seguida da difusão convectiva do corante presente no banho para a superfície da fibra. Após ocorre a difusão molecular em que existe um movimento aleatório que leva à mistura completa das moléculas, adsorção, e por fim, a difusão molecular no interior da fibra. Os maiores problemas de tingimento ocorrem na fase de dissolução do corante, pois o produto pode apresentar má igualização, devido a baixa absorção da fibra de PES (SANTOS, 2005).

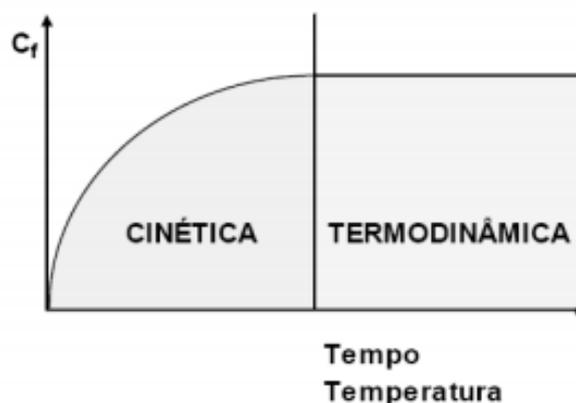
O processo de adsorção do corante pela fibra é um procedimento complexo devido sua estrutura cristalina com cadeias bem orientadas, o que exige maior energia para tingi-las. Com base nisso, o tingimento do PES deve ocorrer sob pressão a uma temperatura de 130°C, ou com *carriers* em temperaturas inferiores. Uma vez

que os corantes dispersos possuem baixa solubilidade em água fria, o aumento da temperatura proporciona um aumento da solubilidade (NAVARRO, 2007).

2.3.1 Teoria Geral do Tingimento

A teoria geral do tingimento corresponde aos estudos da fase cinética e de equilíbrio químico, também denominada de fase termodinâmica. A Figura 5 mostra uma relação gráfica destas duas fases.

Figura 5: Etapas do processo de tingimento, cinética e termodinâmica.

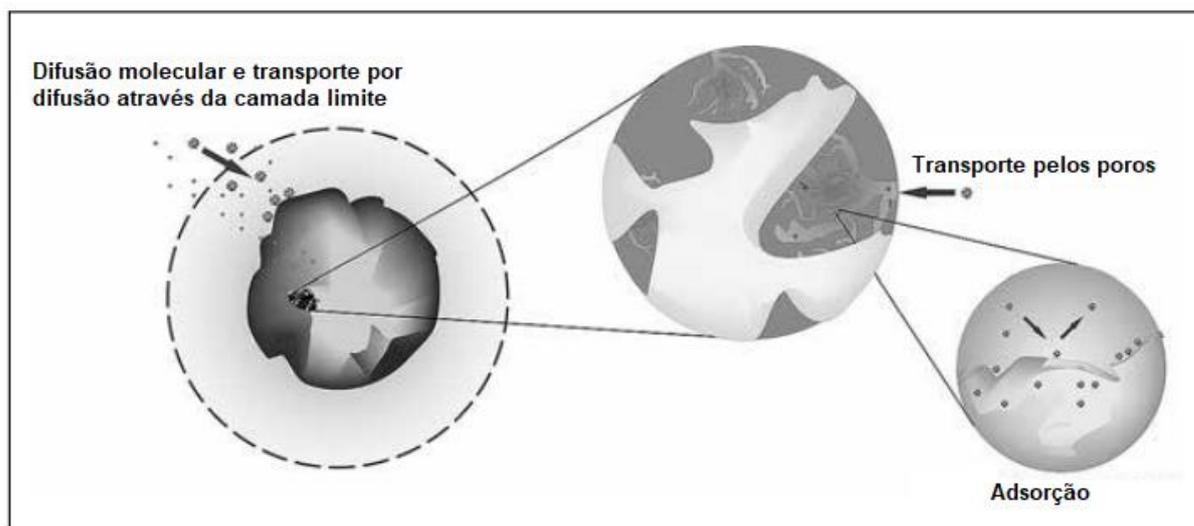


Fonte: Adaptado de SALEM, 2010.

A fase cinética é responsável por determinar a velocidade de deslocamento do corante para a superfície da fibra. A partir dela também é possível determinar a velocidade com que ocorre a difusão e a adsorção do corante, assim como, as influências da concentração de corante e eletrólitos, pH, temperatura e relação de banho sobre estas velocidades (SALEM, 2000). Na fase cinética ocorre a maior parte dos problemas de tingimento devido à alta velocidade de adsorção do corante. Desse modo, o fator determinante para um tingimento igualizado e bem difundido reside no controle da velocidade de adsorção do corante pela fibra (PICCOLI, 2009).

Mediante o estudo da cinética de adsorção é possível determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio entre a concentração de corante na solução e na amostra de tecido, durante o processo de tingimento (SILVA, 2013). Segundo Weber e Smith (1987) a cinética de adsorção ocorre em etapas sucessivas que são ilustradas na Figura 6.

Figura 6 : Fases de adsorção.



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al* (2014).

Segundo Duarte-Neto *et al.* (2014), o fenômeno de adsorção geralmente apresenta uma cinética complexa, podendo apresentar mecanismo de adsorção de corantes na interface sólido-líquido em quatro etapas:

1. **difusão molecular:** envolve o movimento do material a ser adsorvido (adsorvato) por meio da solução líquida para a camada-limite ou filme de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;
2. **transporte por difusão por meio da camada limite:** corresponde ao transporte do adsorvato por difusão por meio da camada limite até a superfície externa do adsorvente (difusão externa à partícula);
3. **transporte pelos poros:** envolve o transporte do adsorvato pelos poros da partícula de adsorvente, por uma combinação de difusão molecular no líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna à partícula); é importante levar em conta a estrutura da fibra nesse passo para a passagem do adsorvato.
4. **adsorção:** interação do adsorvato em um sítio disponível na superfície do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação ou complexação.

A cinética de tingimento deve ser criteriosamente representada em forma de uma curva que deve expressar o tempo de tingimento em função da quantidade

adsorvida de corante no substrato em determinados tempos até atingir o equilíbrio, denominado de exaustão ou tempo de equilíbrio. Existe uma variada gama de modelos para ajustar curvas cinéticas de tingimento a partir dos dados encontrados. Os principais modelos são: (i) modelo cinético de *pseudo-primeira* ordem; (ii) o modelo cinético de *pseudo-segunda* ordem; e o por vezes usado o (iii) modelo de difusão intrapartícula (SANTOS, 2015)

Após a fase cinética, o tingimento entra em equilíbrio com o corante remanescente no banho. Neste estado, a relação corante/substrato/banho é expressa por uma constante de equilíbrio “K”, podendo ser expresso graficamente por linhas isotermas de adsorção, comumente se aplicam os modelos: *Nernst*, *Langmuir* e *Freundlich* para sistemas têxteis (MENDONÇA *et al.*, 2016). Assim, as isotermas indicam a quantidade de adsorvato que o adsorvente pode acumular (GUPTA e SUHAS, 2009; RUTHVEN, 1984). Na fase termodinâmica, são analisados os fatores que favorecem a fixação do corante no substrato, sendo denominados de afinidade.

2.3.2 Corantes

No ramo tintoreiro, as substâncias químicas que podem conferir cor a um substrato são chamadas de corantes ou pigmentos, distinguindo-se um do outro por sua solubilidade em meio aquoso. Os pigmentos apresentam insolubilidade quando em contato com a água enquanto os corantes se tornam solúveis (BURKINSHAW, 2016).

Para Salem (2010), os corantes são compostos orgânicos que possuem propriedades nas quais são capazes de conferir cor aos substratos têxteis ou não-têxteis, de forma que sejam relativamente resistentes a incidência de luz e a tratamentos a úmido. Para que o processo de coloração seja efetivo, é necessário que o corante possua boas propriedades e boa interação com os substratos a serem tintos de forma que haja uniformidade na coloração e resistência aos elementos externos.

Para atingir essa boa uniformidade muitas vezes são utilizados outros produtos, denominados fixadores, para que a resistência do corante seja garantida (BURKINSHAW, 2016). Desta forma, segundo Veloso (2012), não existe um corante que seja capaz de tingir todas as fibras e nem uma fibra que possa ser tinta por todos

os corantes. Assim, tipos diferentes de fibras necessitam do uso de corantes de diferentes classes que possuem diferentes características.

Esses corantes podem ser agrupados de acordo com: as forças de interações químicas; com sua estrutura molecular e pelo método de aplicação, sendo esse último grupo a forma mais utilizada na área têxtil (GUARATINI e ZANONI, 2000). Pela maneira de aplicação é possível encontrar os seguintes corantes: disperso, direto, a cuba, reativo, enxofre entre outros (BEZERRA, 2015). A classificação pelo método de aplicação é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Corantes têxteis, suas características, tipo de fixação e aplicação em material têxtil.

Corante	Característica	Tipo de fixação	Fibras
Ácido	Aniônico, altamente solúvel, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas	Poliamida e lã
Azóico	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	Precipitação <i>in situ</i> do corante na fibra	Fibras celulósicas
Básicos	Catiônico, altamente solúvel	Ligações iônicas	Poliacrílica
Cuba	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	Precipitação <i>in situ</i> do corante na fibra	Fibras celulósicas
Diretos	Aniônico, altamente solúvel, pouco resistente a lavagem	Ligações iônicas	Fibras celulósicas e poliamídicas
Disperso	Dispersão coloidal, muito pouco solúvel, resistente à lavagem	Impregnação coloidal e adsorção	Poliéster, poliamida, poliacrílica e acetato de celulose
Enxofre	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	Precipitação <i>in situ</i> do corante na fibra	Fibras celulósicas
Pré-metálicos	Aniônico, baixa solúvel, bem resistente à lavagem	Ligações iônicas	Poliamida e lã
Reativos	Aniônico, altamente solúvel, bem resistente à lavagem	Ligações covalentes	Fibras celulósicas e lã

Fonte: Adaptado de Salem *et al.* (2005); Guaratini e Zanoni (2000) ; Trotman (1975); Bezerra (2015).

Como mostrado na Tabela 1, a fibra de PES pode ser tinta com corante do tipo disperso no qual possui baixa massa molecular, o que é benéfico para tingimento desta fibra.

2.3.3 Corante disperso

Corantes dispersos são conhecidos por serem parcialmente solúveis em água e por possuírem afinidade apenas por fibras hidrófobas (SALEM, 2010). Esses

corantes são utilizados na indústria têxtil com a finalidade de transmitir cor para as fibras químicas, como por exemplo o poliéster, acrílico e acetato (AHMED *et al.*, 2019).

Tais corantes são aplicados por meio de uma dispersão aquosa fina, em que partículas minúsculas com tamanhos de aproximadamente 0,5 μm constituem uma solução coloidal de tingimento (CEGARRA e VALLDEPERAS, 1981). Para que essa dispersão seja estável se faz necessário a adição de agentes dispersantes devido a possibilidade de aglomeração das partículas, o que pode ocasionar defeitos no substrato depois de tinto (DOLSAN, 2004).

Guarantini e Zanoni (2000) apontam algumas principais características do corante dispersos, sendo que entre elas está que estes corantes são não-iônicos (apolares), possuem em sua estrutura química cromóforos do tipo azo ou antraquinônica, sua solubilidade é baixa em água fria e mediante ao calor seco sublimam, passando do estado sólido para o gasoso.

Esse corante é utilizado para o tingimento de fibras de PES e tal processo possui problemas ambientais na medida em que, após o tingimento, o material tingido é tratado com uma solução aquosa alcalina/redutora para remover o excesso de corante disperso (BURKINSHAW, 2016). Além disso, carrega nos efluentes resquícios de corantes, produtos auxiliares e demais tipos de contaminantes utilizados durante o processo. O corante insolúvel juntamente com outros produtos químicos, são descartados em a água e apesar de existirem tentativas ao longo dos anos para reduzir o impacto ambiental, o processo continua sendo amplamente utilizado (BURKINSHAW; LIU; SALIHU, 2019).

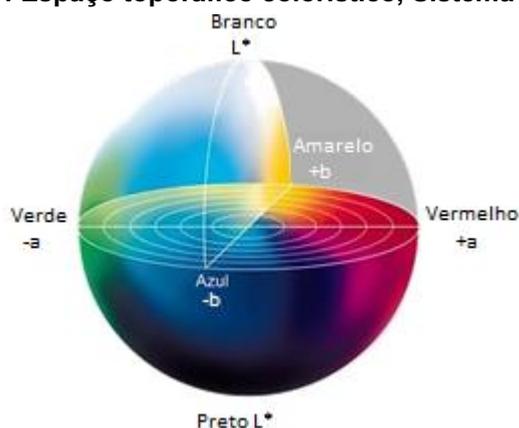
Além disso, no tingimento de PES podem ser utilizados *carriers* que atuam como transportadores do corante. Eles envolvem a fibra e diminuem a temperatura de transição vítrea (T_g) do substrato resultando numa maior mobilidade segmentar da cadeia (BURKINSHAW, 2016). Os *carriers* são prejudiciais ambientalmente já que geralmente são fenóis, hidrocarbonetos clorados, álcoois aromáticos e carbonato ésteres (CEGARRA e VALLDEPERAS, 1981). Essas moléculas sintéticas permanecem no efluente têxtil e são altamente tóxicas e cancerígenas (ZHAO; WU; MA, 2018). A não utilização de *carriers* no processo de tingimento do PES, requer altas temperaturas e maior tempo de processo (AMIGO, 2018).

2.4 COLORIMETRIA

Independente do tipo de processo de tingimento, a cor, durabilidade e reprodutibilidade do processo são fatores fundamentais para que o produto possa ser comercializado. Dessa forma, a colorimetria é utilizada como uma das principais ferramentas na avaliação do processo de tingimento. Segundo Salem (2010), a colorimetria pode ser definida como a técnica que consiste na medição de cor. É a interação da luz com os materiais que, como sensação, é percebida pelo olho e interpretada pelo cérebro.

Para que exista um padrão nos sistemas de colorimetria, a Comissão Internacional de Iluminação, o CIE (*Commission Internationale de l'Éclairage*), elaborou modelos de cores independentes e que servem como parâmetros para diversos estudos relacionados à colorimetria. A Figura 7 mostra o espaço CIE $L^*a^*b^*$.

Figura 7: Espaço topográfico colorístico, Sistema CIE Lab.



Fonte: LOPES, 2009.

O sistema de cores CIE $L^*a^*b^*$ é constituído por 3 parâmetros que definem a cor: L^* , a^* e b^* . O L^* é referente à luminosidade do objeto, variando entre o branco e o preto. Em que, o valor 0 é atribuído ao preto absoluto e o valor de 100 para o branco total. O parâmetro a^* é a medida do croma no eixo vermelho-verde e o b^* é a medida do croma no eixo amarelo-azul. Dessa forma, uma cor pode ser definida como um vetor no espaço CIE lab, em que as componentes deste vetor são valores $L^*a^*b^*$ (MORENVAL, 2007).

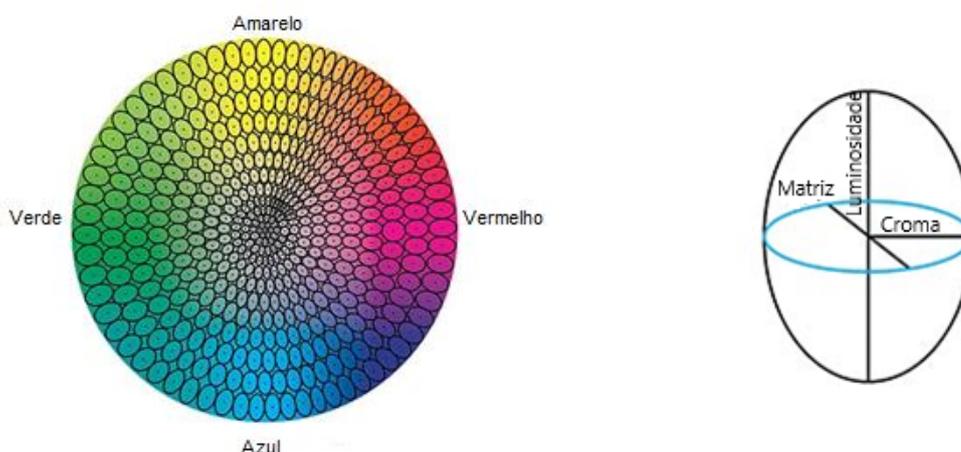
Dentre essa variedade de cores se faz necessário analisar a diferença de cor entre elas, por mais que exista pouca variação a olho nu. As diferenças de cor são definidas pela comparação numérica entre a amostra e o padrão. Ela indica as

diferenças absolutas nas coordenadas de cor entre a amostra e o padrão, sendo que este valor pode ser calculado por meio da resultante entre estes dois vetores, amostra e padrão. Esse sistema de diferença de cor se faz necessário para que exista um padrão a ser seguido para evitar reprocessos, aumento de custos e insatisfação de clientes (BERTOLINI, 2010).

Outros sistemas para o cálculo da diferença de cor entre a amostra e o padrão também podem ser utilizados além da resultante entre os vetores, como o CMC (*Colour Measurement Committee*), o CIE₉₄ e o CIE₀₀. Dentre estes, o sistema CMC é o preferido por alguns profissionais da indústria, pois se correlaciona melhor com a forma como o olho humano percebe a cor (FERREIRA, 2017).

O cálculo CMC define um elipsoide em torno da cor padrão no qual representa o intervalo da cor permitida e, automaticamente, varia em tamanho e forma dependendo da posição da cor no espaço de cores (LOVIBOND, 2019). A Figura 8 mostra o diagrama de tolerância CMC.

Figura 8: Diagrama de tolerância CMC com os elipsóides.



Fonte: Morenval (2007).

Outro ponto importante com relação a diferença de cor são os limites de tolerância, no sistema CMC duas amostras são consideradas a mesma cor quando o $DE < 1,0$ (LOVIBOND, 2019). Assim sendo, valores acima disso, indicam amostras de cores diferentes que são reprovadas em processos industriais.

2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O alto grau de hidrofobicidade da fibra de poliéster não implica no seu consumo, sendo considerada a fibra sintética mais utilizada no mundo. Suas características de durabilidade, alta resistência, ótimas condições de lavagem e resiliência, são fatores que contribuem para ser alto o seu consumo, além de ser um dos tecidos mais duráveis e de fácil de lavagem e de secagem. Devido a esse baixo grau de hidrofobicidade, corantes do tipo disperso são utilizados para o tingimento da fibra de PES pois possuem baixa massa molecular o que facilita a adsorção do corante pela fibra. Dessa forma, uma alta quantidade de corante e água devem ser utilizados no processo de tingimento.

Para melhorar essa hidrofobicidade e, conseqüentemente, diminuir o uso de água e corantes no tingimento, a modificação de superfície com ozônio é uma alternativa que pode ser empregada para oxidar a cadeia molecular do PES, tornando-a mais hidrofílica e criando grupos polares em sua superfície que permitem mais interações corante-fibra.

Existem estudos sobre a aplicação do ozônio como uma modificação de superfície de fibras sintéticas com o intuito de aumentar a hidrofobicidade mas é necessário avaliar o efeito dessa modificação por meio de algumas análises como FTIR, Ramam, MEV, teste de capilaridade, teste de solidez a cor a fricção, avaliação da cor e análises cinética para compreender melhor o comportamento do material.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Para a realização dos experimentos foi utilizado tecido com composição 100% poliéster (160 ± 5 g/m²), fornecido pela Universidade Politécnica de Catalunha (UPC).

Foram utilizado também sulfato de amônio (Neon Química), hidrossulfito de sódio (Neon Química), hidróxido de sódio (Neon Química) e o corante C.I disperso amarelo 211 (Golden Technology).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização física do material

O material têxtil selecionado foi um tecido 100% poliéster, e foram realizados os seguintes ensaios para sua caracterização: gramatura (ABNT NBR 10591), tipo de ligação (ABNT NBR 10588), título do fio (ABNT NBR 13214).

3.2.2 Modificação de superfície com o ozônio

A modificação com ozônio foi realizada no equipamento UV-SURF X4, potência de 17 W, espectro de emissão de 185 a 254 nm, no Laboratório de Detergentes e Tensoativos da Universidade Politécnica da Catalunha, Espanha. Amostras do tecido de PES (10x20 cm) foram inseridas na câmara do equipamento por 20, 30 e 45 minutos e lâmpadas de mercúrio de baixa pressão produzem ozônio modificando a superfície do tecido.

3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

O equipamento empregado nesta análise foi o FTIR-ATR (Frontier - Perkin Elmer), com resolução de 1 cm^{-1} e 64 acumulações, e a técnica selecionada foi a de refletância total atenuada (ATR) na faixa do infravermelho médio compreendida entre 650 e 4.000 cm^{-1} , análise realizada na empresa Golden Tchnology, São Paulo, Brasil

3.2.4 Espectroscopia Raman

O aparelho utilizado foi o espectrômetro Raman modelo *Alpha 300 R* da marca *Witec*, contendo duplo monocromador, laser a 532 nm e um microscópio com lente objetiva de $20\times$, calibrado com um *wafer* de silício como referência, que é usado para focalizar o *laser* no ponto desejado da amostra e para detectar a radiação espalhada.

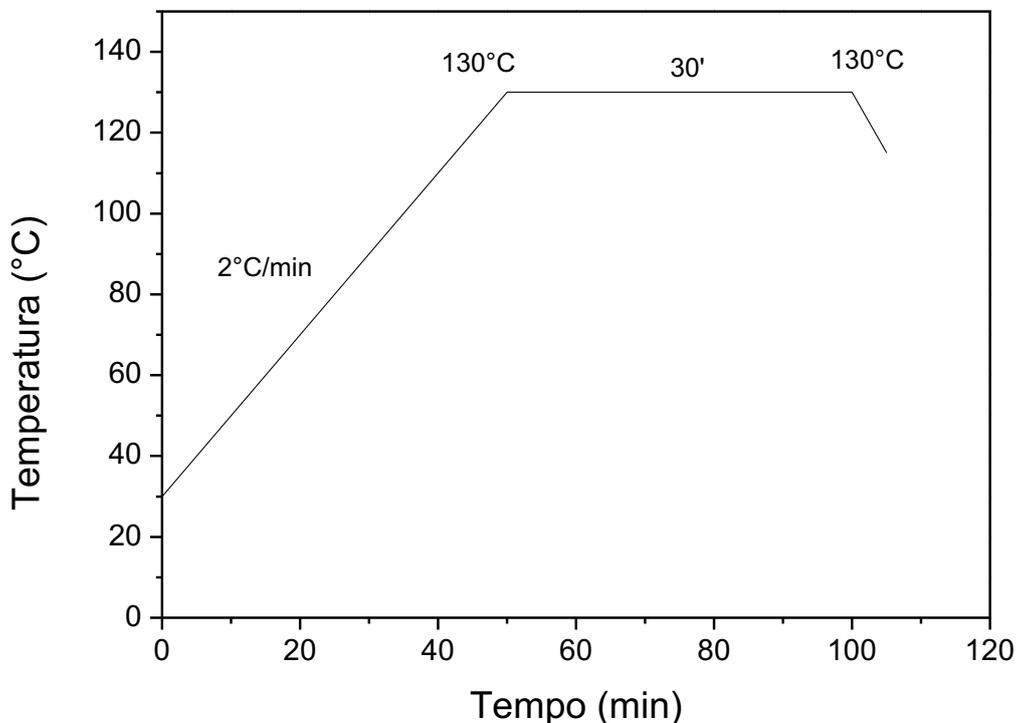
Foram empregadas linhas de excitação *laser* 532 nm , cujo critério de seleção consistiu em minimizar efeitos indesejáveis de fluorescência que poderiam prejudicar a identificação das bandas características Raman. A potência do *laser* na superfície das amostras foi de, aproximadamente $7,5\text{ mW/cm}^2$ com um tempo de integração de 3 s e 10 acumulações. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em todas as amostras, tratadas e sem tratamento, no departamento de química fundamental e inorgânica da Universidade de São Paulo, *campus* Butantã.

3.2.5 Tingimento têxtil

O processo de tingimento foi gerado por esgotamento, na máquina de canecas ALT-1-B da marca *Mathis*, com relação de banho de $1:30$ (m:v) em processo *all in* e foi feito no tecido tratado com ozônio e no tecido sem o tratamento, ambos contendo 5 g , desenvolvido na empresa Golden Technology.

Foi inserido no início do processo 2 g L^{-1} de sulfato de amônio para controle do pH ($5-5,5$), $1,5\text{ g L}^{-1}$ de umectante e 1% spm do corante C.I. disperso amarelo 211. O tingimento foi realizado com base no processo orientativo da empresa Golden Technology como indicado na Figura 9.

Figura 9: Gráfico de tingimento de poliéster com corante dispersivo.



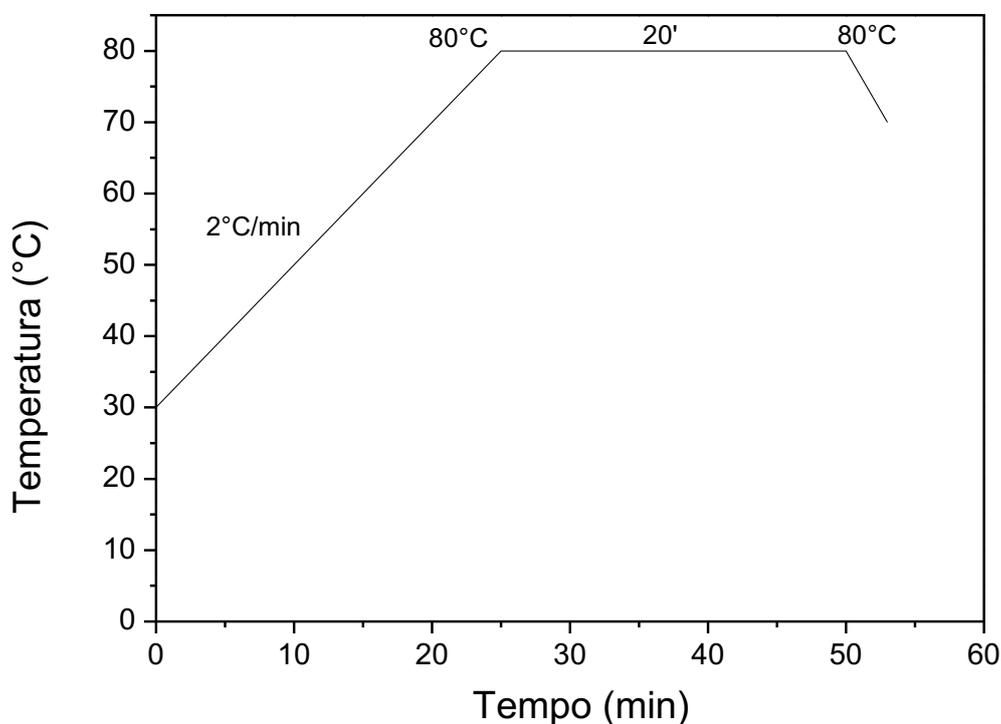
Fonte: Autora (2020).

O tingimento na máquina de canecas foi realizado em todas as amostras, sendo elas tratadas e sem tratamento. Ao final do processo, as amostras foram submetidas a lavagem redutiva e foi feito a análise colorimétrica na qual foi escolhida a amostra com maior força colorística para que fossem feitos os testes cinéticos.

3.2.5.1 Lavagem Redutiva

Após o tingimento do tecido, este foi lavado utilizando a máquina de canecas ALT-1-B da marca *Mathis* em solução contendo: 2 g L⁻¹ de hidrossulfito de sódio e 3 g L⁻¹ de hidróxido de sódio (50°BÉ), a 80°C por 20 minutos. A lavagem é necessária para a retirada do corante residual presente na superfície da fibra. A lavagem redutiva foi realizada com base no processo orientativo da empresa Golden Technology como apresentado na Figura 10.

Figura 10: Gráfico de lavagem reductiva.



Fonte: Autora (2020).

3.2.6 Análise de cor

A avaliação da cor das amostras foi realizada em espectrofotômetro da marca DataColor, modelo *spectraflesh* SF650X, e *software* i7 Delta Color, na empresa Golden Technology, sendo utilizada como amostra padrão a amostra de PES tinta a 130°C, sem tratamento de ozônio, comparada com as amostras tratadas com ozônio (15, 30 e 45 minutos) nas mesmas condições de tingimento. A avaliação foi feita sob iluminante D₆₅, que geraram coordenadas tricromáticas, dispostas no espaço CIE L*a*b*. A avaliação também possibilitou comparar a diferença de cor entre as amostras tratadas e sem tratamento após o tingimento, utilizando a Equação 1 e Equação 2.

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{K_{LSL}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{K_{cSc}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{K_{HSH}}\right)^2} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo:

ΔE = Diferença de cor

ΔL = Diferença de luminosidade

ΔC = Diferença de saturação

ΔH = Diferença de tonalidade

SL, SC, SH = Escalas dependentes de funções de luminosidade, cromaticidade e ângulo Hue.

$$\Delta E_{cmc} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{L_{SL}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{c_{SC}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{S_H}\right)^2} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo:

ΔE_{cmc} = Diferença de cor (aspectos visuais)

ΔL = Diferença de luminosidade

ΔC = Diferença de saturação

ΔH = Diferença de tonalidade

SL, SC, SH = Escalas dependentes de funções de luminosidade, cromaticidade e ângulo Hue.

Para aplicação em têxteis utiliza-se os seguinte valores para: $K_L=2$; $K_c=1$; $K_H=1$; $K_1=0,048$; $K_2=0,014$; $l=2$ e $S_L=1$.

3.2.6.1 Análise tintorial

Essa análise traz como objetivo verificar a possibilidade da minimização da quantidade de corante do banho de tingimento e análise de força da cor. Análise esta que também auxilia na determinação do percentual de corante a ser retirado do processo, correção para processos futuros, para que se obtenha a mesma coloração dos substratos tintos. A força de cor foi calculada utilizando a Equação 3 e o percentual de redução de corante utilizando a Equação 4.

$$For\c{c}a(\%) = \left(\frac{\frac{K}{S} amostra}{\frac{K}{S} padr\c{a}o} \right) \times 100 \quad \text{Equa\c{c}\c{a}o 3}$$

Sendo:

K/S: Intensidade colorística.

$$Q\% = \frac{100 - For\c{c}a (\%)}{For\c{c}a (\%)} \quad \text{Equa\c{c}\c{a}o 4}$$

Se $Q\% > 0$ deve-se aumentar a quantidade de corante, caso contrário, se $Q\% < 0$ deve-se reduzir a quantidade de corante para que se obtenha a mesma cor.

3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície do tecido de poliéster tinto tratado e sem tratamento foram avaliadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), na qual as amostras foram fixadas no porta amostra (stub) por fita de carbono adesiva e posteriormente levadas à metalização com ouro. O equipamento utilizado para a análise foi o MEV, Quanta 250, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), Universidade Estadual de Maringá (UEM). O equipamento foi ajustado a uma voltagem de aceleração de 20 kV, Spot 3.5, magnitude de ampliação de 1.500 e 4.000x.

3.2.8 Teste de solidez da cor a fricção

O teste foi realizado nos laboratórios da empresa Golden Technology no aparelho *crockmeter* da marca KIMAK, no qual foram utilizados os tecidos já tintos e os testes realizados a seco e a úmido e, posteriormente, foi feita a comparação das amostras utilizando a escala de cinza (BSI *Standards*) para avaliar a mudança de cor. Todas as amostras estavam no sentido do urdume e o procedimento foi realizado de acordo com a norma ISO 105-X12.

3.2.9 Teste de capilaridade

Para o teste de capilaridade foi utilizada a metodologia adaptada de SILVA (2013), realizados na empresa Golden Technology. Assim, para esta análise, as amostras foram cortadas em tiras (15 x 2,5 cm) e, em seguida, 1 cm desta tira foi imersa em uma solução contendo corante reativo Azul Turquesa Solae GLL. Após 10 min foi medida a altura de corante absorvido pela capilaridade em centímetros (cm), sendo que quanto maior o valor medido maior a capilaridade do tecido. O teste foi realizado uma vez em cada amostra de tecido.

3.2.10 Cinética de tingimento

3.2.10.1 Tingimento *Smart Liquor*

Esse processo de tingimento foi realizado conforme o procedimento indicado na seção 3.2.3, sendo que o tingimento foi realizado na amostra sem tratamento e na amostra que apresentou maior força colorística. Esse procedimento também foi baseado no processo orientativo da empresa Golden Technology e desenvolvido na máquina ColorStar (*Mathis*) que contém a *smart liquor* acomplada. Durante o processo de tingimento a *smart liquor* faz leituras de absorbância na solução e com isso gera dados de esgotamento do corante em função do tempo, fazendo 6 leituras por minuto.

3.2.10.2 Ajuste Cinético de tingimento

Os dados experimentais obtidos foram ajustados por três modelos cinéticos: *pseudo-primeira* ordem (PPO), *pseudo-segunda* ordem (PSO) e modelo intrapartícula *Weber e Morris* (WM). O modelo de *pseudo-primeira* ordem pode ser escrito de acordo com a Equação 5:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t})$$

Equação 5

Sendo: k_1 a constante de velocidade de primeira ordem; q_e e q_t representam as quantidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

O modelo de pseudo-segunda ordem é apresentado na Equação 6:

$$c = \left(\frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \right) \quad \text{Equação 6}$$

Sendo: k_2 a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min).

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. Weber e Morris (1963) deduziram um modelo para descrever o processo de difusão intrapartícula. A Equação 7 descreve esse modelo:

$$q_t = kwm * t^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

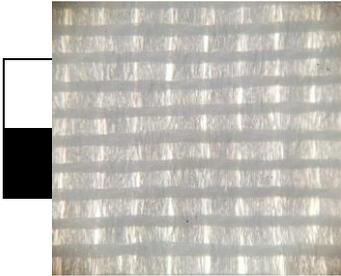
q_t é a quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1}), q_e é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e t é o tempo de agitação (min).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL TÊXTIL

A ficha técnica do tecido de poliéster é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Ficha Técnica do tecido de poliéster.

Ficha técnica		Desenho	Imagem
Composição	100% poliéster		
Ligação	Tela		
Gramatura	160±5 g/m ²		
Título do fio em urdume	20 Tex		
Título do fio em trama	6,25 Tex		
Urdume	24 fios/cm		
Trama	24 fios/cm		

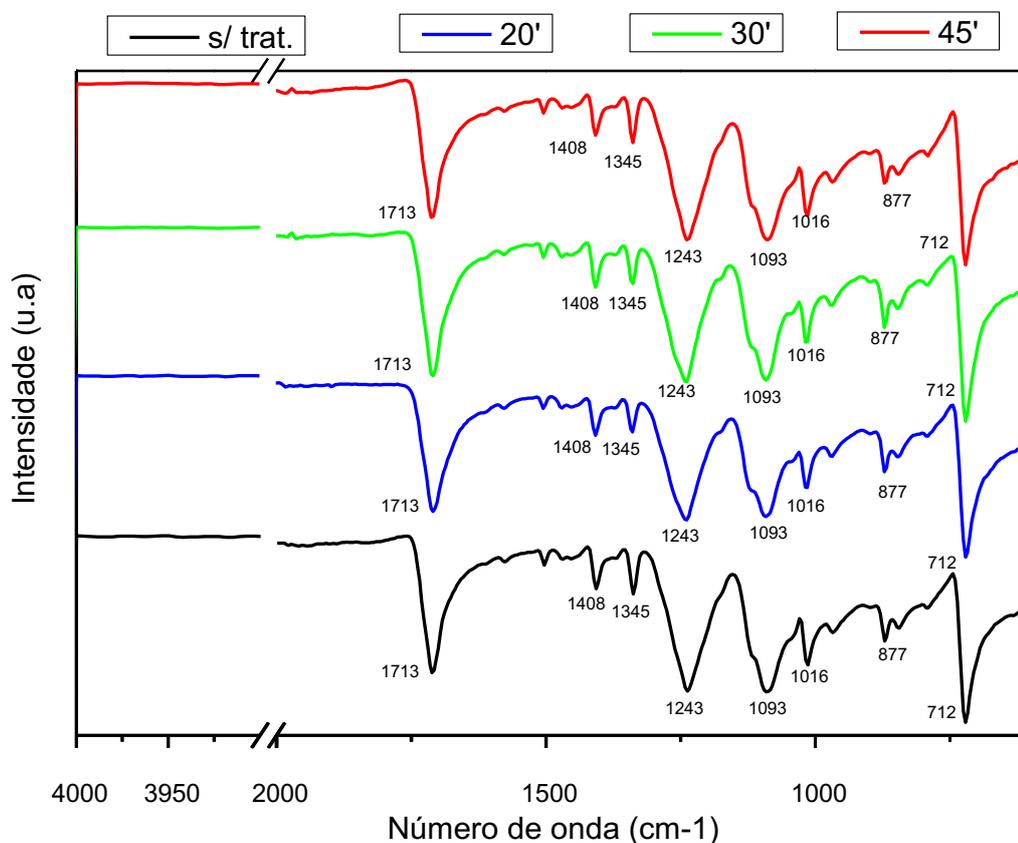
Fonte: Autora (2020).

4.2 AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ARTIGO TÊXTIL

4.2.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Foi realizada a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de *Fourier* e obteve-se os espectros dos tecidos de poliéster com e sem o tratamento, Figura 11.

Figura 11: Espectrograma na região do infravermelho ($600 - 2000\text{cm}^{-1}$) do tecido de poliéster sem tratamento (preto), com tratamento de ozônio: 20 minutos (azul), 30 minutos (verde) e 45 minutos (vermelho).



Fonte: Autora (2020).

A técnica espectroscópica de FTIR foi empregada para avaliar o efeito do tratamento UV/ozônio no tecido de poliéster em diferentes tempos de exposição ao gás ozônio. O espectrograma da Figura 11 apresenta os sinais característicos associados à fibra de poliéster, sendo observada na região de 1713 cm^{-1} a banda de absorção referente à vibração de estiramento do grupo carbonila $\text{C}=\text{O}$ referentes aos grupos ácidos carboxílicos; já na região de $1413 - 1472\text{ cm}^{-1}$ se têm os picos do estiramento do grupo $\text{C}-\text{O}$ e a deformação do grupo hidroxila $-\text{OH}$ (FECHINE; RABELLO e SOUTO-MAIOR, 2002; EDGE *et al.*, 1996).

Observa-se também, as bandas na região de 877 cm^{-1} que são associadas à vibração do anel aromático do grupo funcional benzeno, grupo fundamental do poliéster (BHAMA *et al.*, 1976). Outra banda que pode ser notada é na região de 712 cm^{-1} atribuída à deformação angular de $(\text{CH}_2)_n$ (FECHINE *et al.*, 2002), também presente na cadeia do polímero.

Quando se comparam os espectrogramas, tecido sem tratamento e com tratamento é possível observar que não houveram mudanças significativas na leitura com o uso da técnica de FTIR-ATR. Isso ocorre porque à espectroscopia IR se dá pela absorção da luz onde é possível observar grupos funcionais com grandes mudanças nos dipolos, enquanto os grupos funcionais com mudanças fracas de dipolo ou com um alto grau de simetria, como na estrutura química do poliéster, são melhor visualizadas no espectro Raman que é resultado de um processo de difusão da luz que resulta em informações sobre as vibrações intra e intermoleculares que seriam difíceis de enxergar ou não seriam visíveis na FTIR-ATR (DE FARIA; AFONSO; EDWARDS, 2002).

4.2.2 Análise por espectroscopia RAMAN.

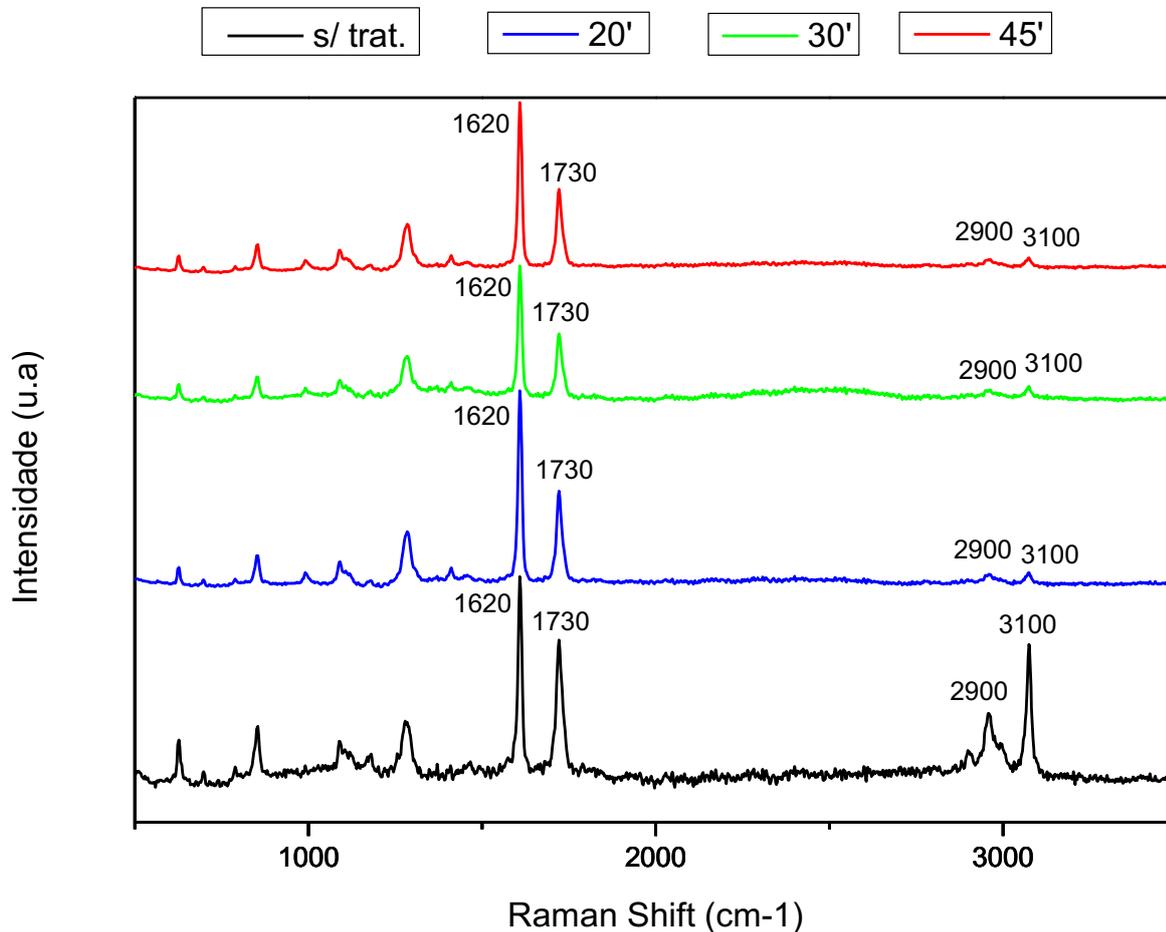
Foi realizada a espectroscopia Raman e obteve-se os espectros do poliéster com e sem o tratamento. Estes são apresentados na Figura 12. Foram levadas em considerações a espectroscopia na região de 0 - 4000 cm^{-1} .

As mudanças de intensidade dos picos são resultado da variação de energia de ligação que ocorrem em determinados grupos funcionais como os que ocorreram nas frequências de 1620 cm^{-1} (C=C) e 1730 cm^{-1} (C=O). As alterações de intensidade na faixa de frequência de 500 – 1000 cm^{-1} correspondem à mudanças na energia de vibração do grupo CH em anéis aromáticos (COSTA et al., 2008).

A medida que o tempo de exposição ao tratamento aumenta, é observada uma diminuição na intensidade dos picos, o que pode ser explicado pela taxa de erosão que o ozônio faz na superfície do material o que pode levar a obstrução dos poros impedindo a passagem de corante. Com tudo, a região entre 2900 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} apresentou uma diminuição dos picos onde é possível encontrar moléculas aromáticas que são características de hidrofobicidade do poliéster (EREN; ANIS, 2009b). A diminuição desses picos pode ser explicado pela introdução de novos grupos funcionais por meio da oxidação da rede polimerica, agregando grupos como ácidos e álcoois. Com isso ocorre um aumento da polaridade da rede e, conseqüentemente, interações mais favoráveis com a molécula de H_2O . Observa-se um aumento significativo nos picos referentes as ligações hidrofílicas dos substratos

tratados, contudo análises de espectroscopia vibracional não revelam o surgimento de quantidades extensivas de novos grupos funcionais (VAN GELUWE et al., 2011) .

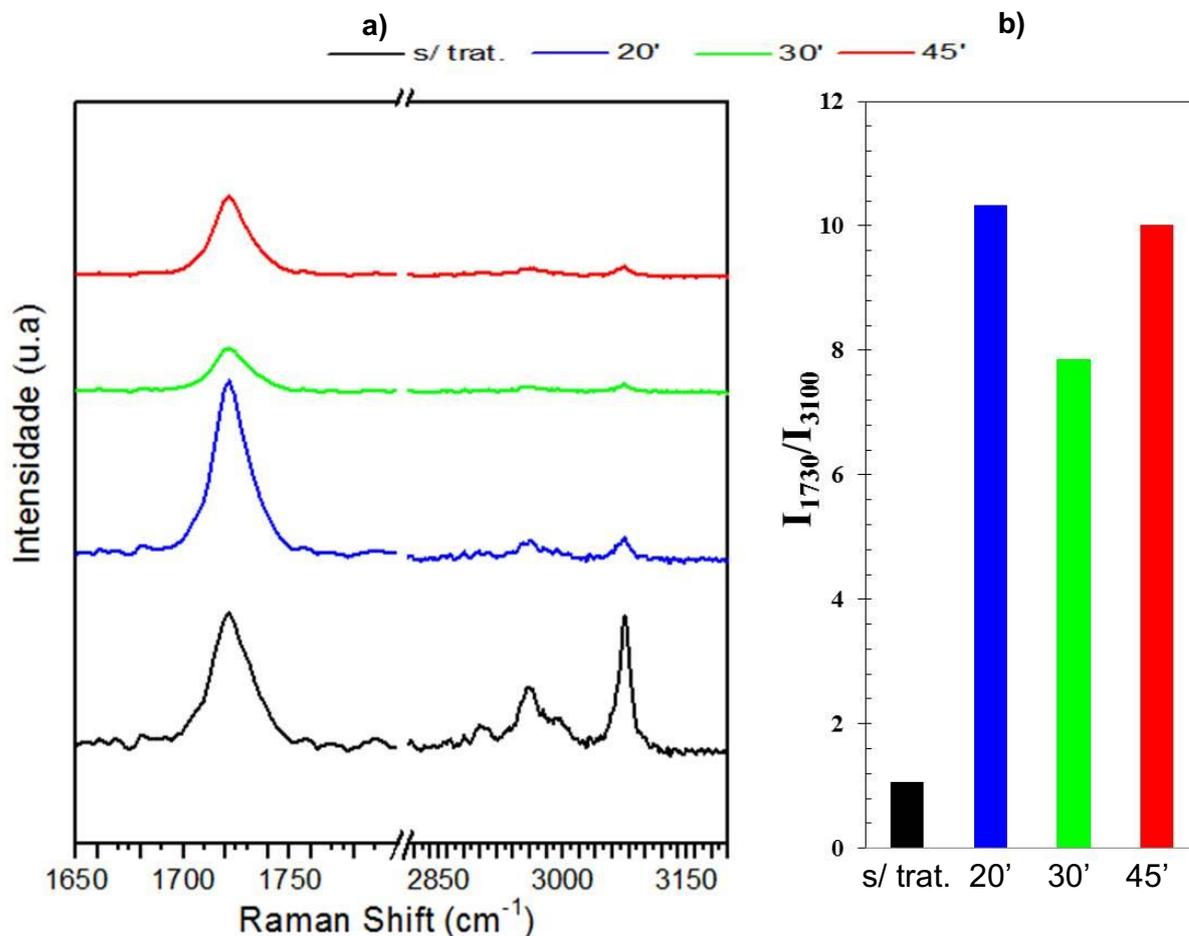
Figura 12: Espectro Raman realizado nas amostras do tecido de poliéster com e sem tratamento.



Fonte: Autora (2020).

A Figura 13 mostra as bandas dos grupos carboxilatos 1.730 cm^{-1} e dos grupos funcionais não aromáticos 3.100 cm^{-1} .

Figura 13: Comparação da conversão de grupos funcionais não aromáticos em carboxilato: (a) Espectroscopia Raman e (b) intensidade das bandas.



Fonte: Autora (2020).

Verifica-se que a intensidade das bandas não aromáticas da estrutura do polímero (-CH₂) diminuem quando em comparação com a banda do carboxilato, isso ocorre porque, com a oxidação, mais grupos carboxilatos são gerados e menos ligações C-H do polímero são observadas evidenciando a presença de grupos polares na superfície do PES.

4.2.3 Análise da capilaridade

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Teste de capilaridade do tecido de poliéster sem tratamento (1), com tratamento de ozônio: 20 minutos (2), 30 minutos (3) e 45 minutos (4).

Amostra	Altura de absorção (cm)
1 – s/ tratamento	0
2 – 20' de tratatamento	2
3 – 30' de tratatamento	1
4 – 45' de tratatamento	0,5

Fonte: Autora (2020).

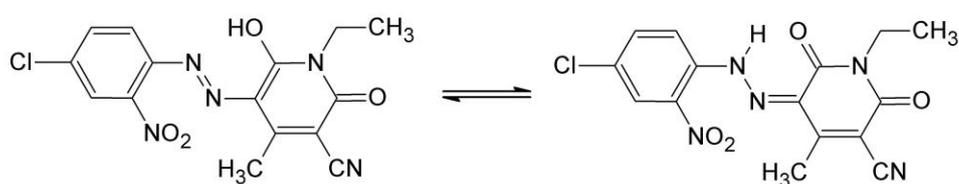
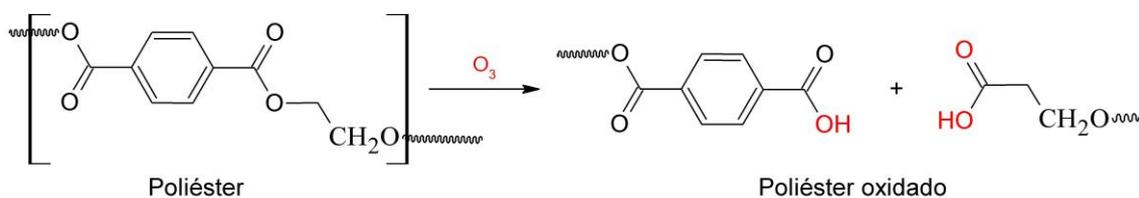
Na Tabela 3 observa-se que a amostra 2 obteve uma maior absorção em relação as demais amostras, uma vez que a oxidação causou mudanças tanto na superfície quanto na estrutura interna do polímero (LEE *et al.*, 2006). Essa modificação possibilita a formação de poros e rugosidade, em escala nanométrica, que contribuíram com a adsorção da água (RAHMATINEJAD *et al.*, 2016). Segundo Burkinshaw (2016) a fibra de poliéster tem uma adsorção baixa devido a hidrofobicidade dos grupos presentes nela. Com o tratamento de ozônio, como mostrado na Figura 3, ocorrem modificações produzindo grupos hidroxila que garantem maior hidrofiliade a fibra (SANTOS, 2016).

Além disso, observa-se que após um tempo demasiado de exposição do tecido ao tratamento com ozônio, há um prejuízo da absorção, uma vez que a radiação pode provocar degradação e erosão, levando a irregularidades na superfície (JANG, 2016). O melhor resultado foi obtido com uma exposição de 20 minutos e este resultado decái com o aumento do tempo, 30 minutos e 45 minutos.

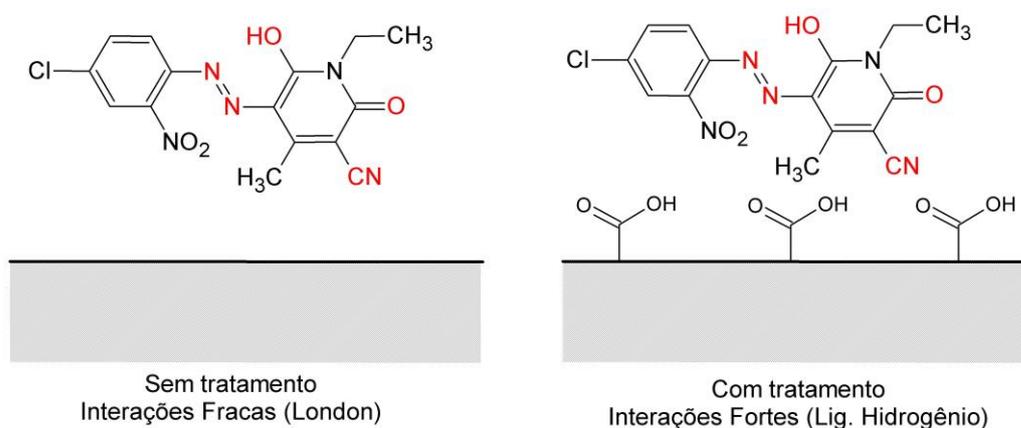
4.3 AVALIAÇÃO DO TINGIMENTO TÊXTIL

A Figura 14 representa o mecanismo de tingimento do corante C.I. Disperso Amarelo 211 e a fibra de poliéster tratada e sem tratamento.

Figura 14: Mecanismo de tingimento do corante C.I. Disperso Amarelo 211 e a fibra de poliéster tratada e sem tratamento



pH = 5 - Estruturas de ressonância



Fonte: Autora (2020).

Como já mostrado na seção 4.2.2 a modificação possibilita a criação de grupos carboxilatos na superfície do poliéster, estes grupos apresentam alta polaridade, aumento da hidroflicidade da fibra, mostrado na seção 4.2.3. Com relação ao mecanismo de tingimento, Burkinshaw (2016) mostra que fibras de poliéster e corantes do tipo disperso apresentam interações fracas, do tipo London, devido as características químicas de cada um. No entanto, com a modificação da superfície os grupos carboxilatos apresentam possibilidades de interações mais fortes, como ligações de hidrogênio entre os grupos –OH da superfície e os grupos destacados em

vermelho na Figura 14. Além das interações de hidrogênio, outra possibilidade de interação é por meio da desprotonação do grupo carboxilato, como o corante Disperso Amarelo possui carga positiva em pH 5-5,5 (CHEMICALIZE, 2020) as cargas opostas da fibra interagem com o corante criando interações eletrostáticas, fazendo com que as ligações sejam mais fortes e o corante tenha maior resistência.

4.3.1 Análise colorimétrica

Com a análise de cor realizada no espectrofotômetro obteve-se os resultados da variação total de cor com relação ao tempo de tingimento e temperatura de 130 °C. A variação da cor (ΔE) foi calculada de acordo com Equação 1, ΔE_{CMC} obtidos com base na Equação 2 e os valores de força foram encontrados a partir da Equação 3. Os valores encontrados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Avaliação colorística dos tecidos de poliéster tratados com ozônio em relação ao tecido sem tratamento.

Tingimento HT				
Parâmetros	Amostra 20'	Amostra 30'	Amostra 45'	
ΔL^*	0,04	0,89	0,96	
Δa^*	2,57	0,96	1,00	
Δb^*	1,44	2,13	1,99	
ΔC^*	1,19	2,02	1,87	
ΔH^*	-2,70	-1,17	-1,20	
ΔE_{00}^*	2,95	2,52	2,40	
ΔE_{CMC}	1,36	0,90	0,87	
FORÇA (%)	108,65	104,08	103,58	

Fonte: Autora (2020).

Todas as amostras apresentaram um $\Delta E_{00} > 1$, o que caracteriza que nenhuma das amostras tintas após a modificação de superfície apresenta a mesma cor da amostra padrão de acordo com o método CIE. No entanto, quando se faz a análise pelo método CMC apenas a amostra 1 apresenta $\Delta E_{CMC} > 1$, visto que esse método possui uma melhor correlação colorimétrica entre avaliações visuais e de tolerância para comercialização (RUYTER *et al.*, 1987). Além disso, a amostra de 20' mostrou uma cor mais avermelhada ($\Delta a^* = 2,57$) e maior força colorística 108,65%, firmando que essa amostra foi a que mais se destoou da cor padrão.

Na Tabela 4 é possível observar que houve variação de luminosidade entre as amostras. O ΔL da mostra com 20' de tratamento foi de 0,04 sendo a amostra que apresentou menor alteração de intensidade. Já as amostras de 30' e 45' mostraram ser possível aumentar a luminosidade da cor com o aumento de tempo de exposição ao tratamento. Esses dados estão de acordo com os encontrados por Fattahi et al. (2012), os quais mostraram que o tratamento com ozônio aumentou a intensidade da cor no tingimento apesar da maior deposição do tratamento na superfície dos tecidos.

A interpretação dessa variação colorística pode ser definida pela variação de tempos de exposição das amostras ao tratamento. Quanto maior o tempo de exposição das amostras, maior será a quantidade de tratamento depositada na superfície do tecido, o que pode promover a erosão de átomos do material nas áreas de maiores energias de ligação e, como consequência, (COSTA et al., 2008) provoca diminuição da rugosidade das amostras diminuindo os sitios ativos de ligação dos corantes. A partir da força colorística foi obtido o percentual de corante a ser reduzido do processo para que se tenha a mesma cor da amostra padrão, aplicando a Equação 4 e mostrado na Tabela 5.

Na Tabela 5 são apresentados os valores do percentual de redução de corante do banho, em que foi considerada a fibra sem tratamento como a condição padrão e as demais como amostra tratada.

Tabela 5: Correção do banho de tingimento.

Amostra	% Corante a ser retirado do banho
20'	-7,96%
30'	-3,92%
45'	-3,46%

Fonte: Autora (2020).

Na Tabela 5 pode ser observado que, com o aumento do tempo de exposição do tecido ao tratamento com ozônio, a quantidade de corante a ser retirada do banho diminuiu. Analisando os resultados foi possível determinar que é necessário uma redução de -7,96% de corante do banho de tingimento da amostra exposta a 20' de tratamento. Quando comparada com as demais amostras tratadas que demonstraram ser necessário uma redução de -3,92% para o tratamento com 30' e -3,46% para 45', a amostra de 20' denotou uma redução de corante de mais de 50% da solução inicial

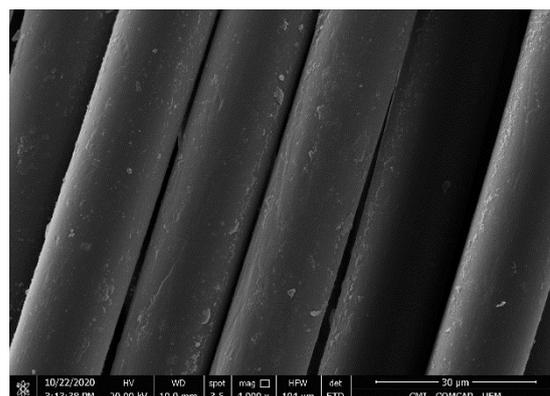
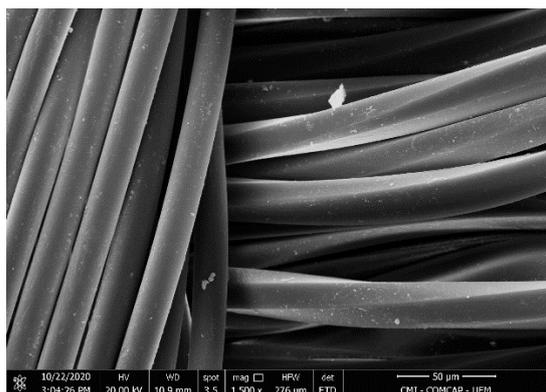
em comparação as demais. Isso mostra que o benefício do tratamento com ozônio diminui ao decorrer do tempo de exposição uma vez que a irradiação UV-Ozônio prolongada pode causar diminuição de grupos hidroxilas pela alta deposição de tratamento, o que concorda com os trabalhos de Rahmatinejad *et al.*, (2016). Os resultados da avaliação colorística das amostras de 30' e 45' também indicam que o tempo de exposição ao tratamento de 20 minutos não deve ser excedido para evitar mudanças de tonalidade o que concorda com o trabalho de Eren e Anis (2009b).

Para Corrêa JR. e Furlan (2003), o desafio é reduzir o consumo de água sem afetar a otimização do processo, isto é, buscar a redução da captação sem afetar a rentabilidade do negócio. Essa modificação das estrutura do poliéster pode levar a economia de energia e tempo, uma vez que é possível reduzir a quantidade de corante do processo de tingimento diminuindo também a carga ambiental (EREN, 2013).

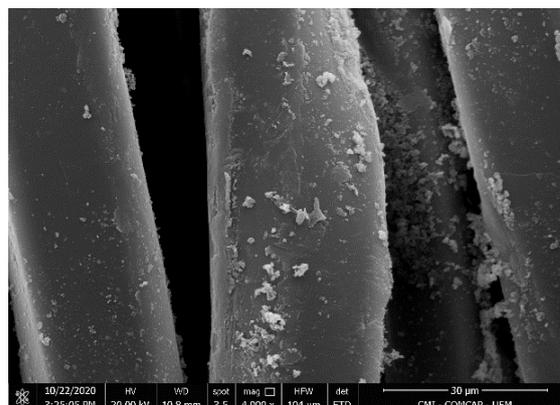
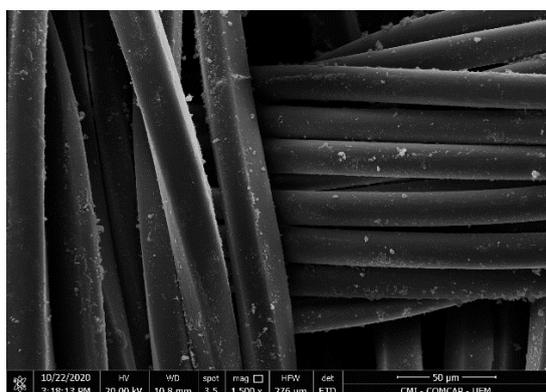
4.3.2 Microspia eletrônica de varredura

Na Figura 15 é possível verificar a morfologia da fibra de poliéster após o processo de tingimento, sem tratamento e tratada com ozônio.

Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura tecido de poliéster tinto com corante C.I. Disperso Amarelo 211 após lavagem redutiva: (a) sem tratamento e (b) tratado com 20' ozônio.



a)



b)

Quando as imagens da Figura 15 (a) e (b) são comparadas verifica-se uma maior presença de coloides de corante na (b), amostras que receberam o tratamento de ozônio antes do tingimento. Essa modificação permitiu observar maior depósito de corante na superfície do tecido, como visto na Figura 15 (b) aumentando sua força colorística, como já mostrado na seção 4.3.1. O aumento da interação corante-fibra tem relação com a formação de grupos carboxilatos (GUPTA et al.,2000) que contribuem com o aumento da hidrofiliidade e assim maior penetração corante/fibra.

4.3.3 Avaliação da resistência do tingimento por fricção

Para a realização do teste de solidez a fricção, foi utilizado a norma ISO 105-X12, como descrito na seção 3.2.8. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Solidez a fricção do tecido de poliéster sem tratamento (1), com tratamento de ozônio: 20 minutos (2), 30 minutos (3) e 45 minutos (4).

Seco		Úmido	
Amostra	Nota	Amostra	Nota
1 – s/ tratamento	4	1 – s/ tratamento	4
2 – 20' de tratatamento	5	2 – 20' de tratatamento	5
3 – 30' de tratatamento	4	3 – 30' de tratatamento	5
4 – 45' de tratatamento	4	4 – 45' de tratatamento	4

Fonte: Autora (2020).

Como pode ser observado na Tabela 6, a amostra 2, na qual foi aplicado o tratamento durante 20 minutos, apresentou nota 5 na escala cinza para ambos os testes, a seco e a úmido, ou seja não há alteração de cor da amostra após o teste de fricção. Observa-se que a amostra 2 obteve maior resultado em comparação com as demais amostras com tempos de exposição diferentes ao tratamento. Isso pode ocorrer devido ao fato de que em tempos de tratamentos de 20 minutos existe a erosão das áreas amorfas da amostra, o que pode elevar a hidrofiliidade do tecido e, quando o tempo de tratamento aumenta para 30 min e em seguida para 45 min, tem-se uma deposição excessiva do tratamento obstruindo os poros (COSTA et al., 2008) como já discutido na seção 4.2.

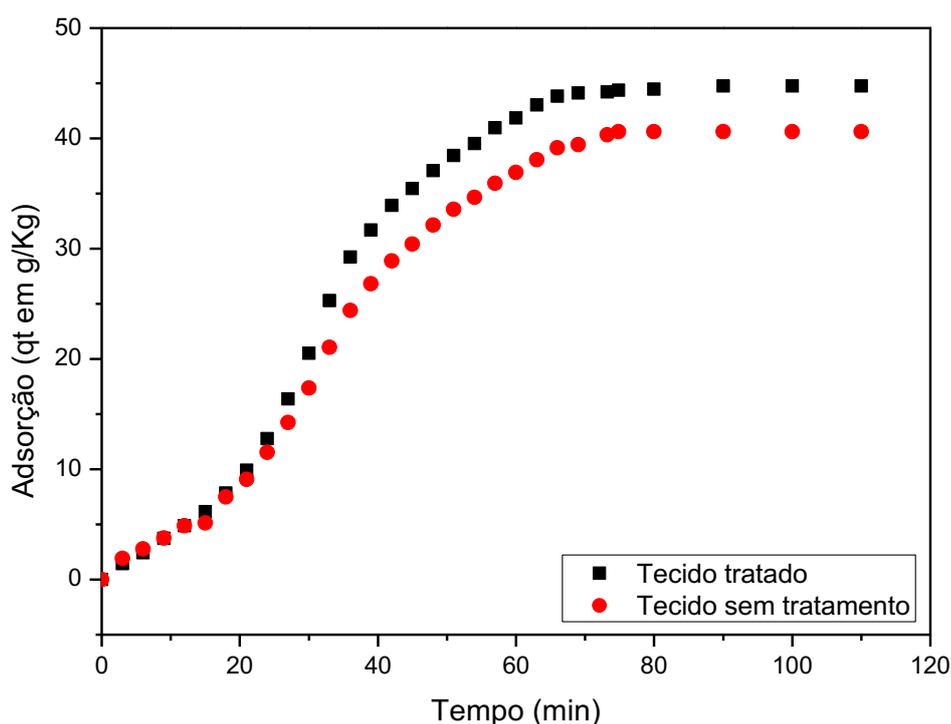
A modificação de superfície introduz grupos polares na superfície da fibra o que facilita a acessibilidade de corantes na estrutura (PICCOLI, 2009), no entanto, em tempos prolongados de exposição do tecido ao tratamento com ozônio o superfície pode sofrer danos e diminuir a solidez, como mostrado na Tabela 6. A amostra com 20' de tratamento teve maior solidez devido a maior interação entre o corante disperso e a fibra modificada, como visto na Figura 14. Como apresentado pelos autores Fattahi *et al* (2012), Lee *et al* (2006), e Rahmatinejad (2016), após o tratamento a fibra de

poliéster passa a apresentar grupos na superfície que criam maior interação corante-fibra afetando diretamente nos resultados de solidez.

4.3.4 Cinética de tingimento

O tempo necessário para máxima adsorção do corante em fibras têxteis é chamado de tempo de equilíbrio, no qual a adsorção se mantém constante. A Figura 16 mostra os tempos de adsorção de duas amostras de tecido sendo uma delas tratada e outra não. É possível observar na Figura 16 que, de acordo com os dados experimentais, os tingimentos apresentaram um ponto de equilíbrio aos 72 minutos do processo.

Figura 16: Perfil de adsorção do corante disperso DY211 em tecido de poliéster tratado e sem tratamento.



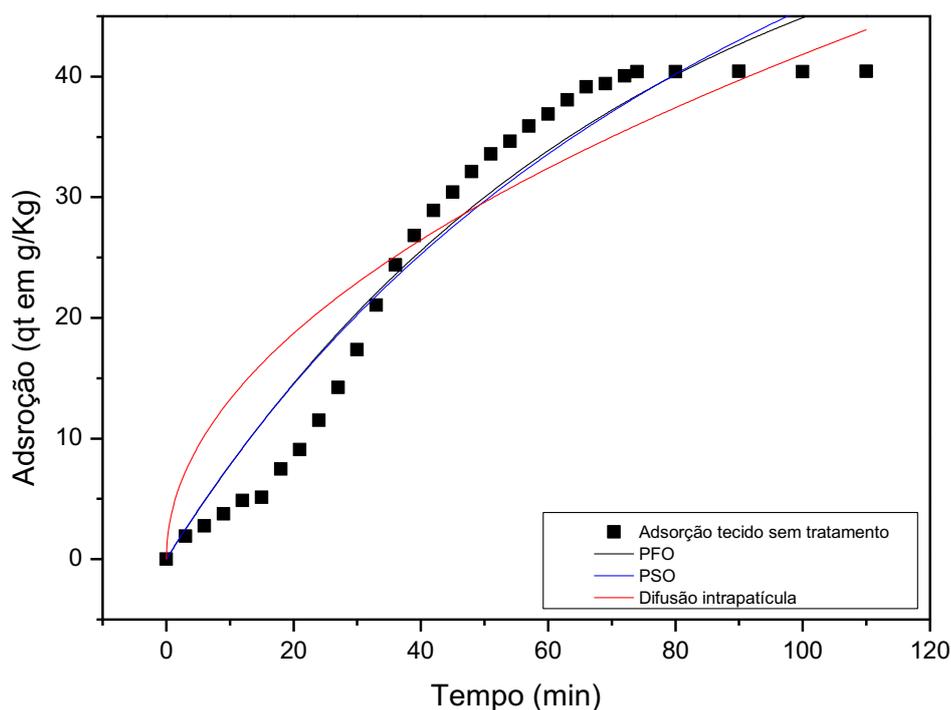
Fonte: Autora (2020).

Conforme os dados apresentados no gráfico, para ambas as amostras o tempo de maior adsorção ocorreu em 72 minutos de processo. No tingimento da fibra sem tratamento a maior quantidade de corante adsorvida foi de 40,23 g/kg, enquanto para amostra tratada com ozônio a quantidade máxima adsorvida foi de 44,55 g/Kg. A

adsorção do corante pela fibra tratada aumentou em 10,74% em relação à amostra sem tratamento. Como resultado, a fibra tratada apresentou melhora da adsorção e deteve propriedades de tingimento. Esses resultados são semelhantes aos descritos por Lee *et al.* (2005), os quais mostram que após realizarem testes sobre tecidos tratados com ozônio a adsorção deste é melhorada, sendo que isso se dá devido a presença de grupos $-OH$ na fibra após a modificação.

Os dados cinéticos dos processos de tingimento foram analisados segundo os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula Weber e Morris, indicados pelas Equações 5, 6 e 7, respectivamente. Os resultados são apresentados na Figura 17 para a amostra não tratada e na Figura 18 para a amostra tratada.

Figura 17: Ajuste dos modelos cinéticos para a amostra sem tratamento.

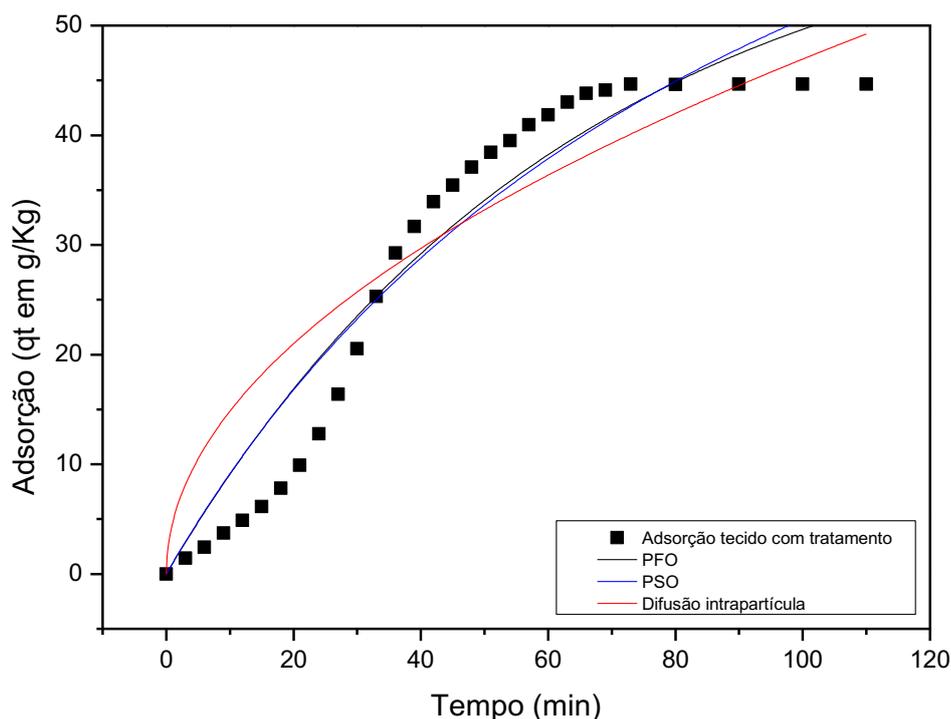


Fonte: Autora (2020).

Durante o processo de tingimento as moléculas de corante permanecem em constante movimento enquanto uma quantidade de moléculas se transferem do banho para a fibra, sendo adsorvidas e difundidas, ao mesmo tempo em que outras retornam para o banho ao serem dessorvidas da fibra (CEGARRA e VALLDEPERAS, 1981).

Essa movimentação de moléculas entre a fibra e o banho de tingimento acontece até que a quantidade de moléculas, que entra e sai, seja equivalente. Dessa forma, pode-se dizer que o tingimento atingiu o equilíbrio e o banho esta esgotado (ARAUJO e CASTRO, 1986).

Figura 18: Ajuste dos modelos cinéticos para a amostra com tratamento.



Fonte: Autora (2020).

Nas Figuras 17 e 18 é possível perceber que, para ambos, a velocidade de adsorção no início foi lenta e favorável para o processo uma vez que problemas de tingimento são, em sua grande maioria, causados pela rápida adsorção de corante no início do procedimento. Na Tabela 7 e Tabela 8 são apresentados os parâmetros dos modelos cinéticos obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais para a amostra sem tratamento e tratada, respectivamente.

Pode-se observar nas Tabelas 7 e 8 que tanto a constante k_2 do modelo pseudo-segunda ordem quanto os dados do modelo de difusão intrapartícula apresentaram erro associado da mesma magnitude do parâmetro, indicando que os modelos não se ajustam aos dados experimentais obtidos. Assim sendo, o modelo de

pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta aos dados experimentais dos dois tingimentos.

Tabela 7: Parâmetros dos modelos cinéticos para a amostra sem tratamento.

Parâmetro	PPO	PSO	Difusão intrapartícula
q _e (mg/g)	59,51493 ± 7,20762	98,38993 ± 17,53605	-
k ₁	0,01403 ± 0,00274	-	-
k ₂	-	0,00009 ± 0,00004	-
K _{WM}	-	-	4,18392 ± 0,15833
R ²	0,93991	0,93357	0,84508

Fonte: Autora (2020).

Tabela 8: Parâmetros dos modelos cinéticos para a amostra sem tratamento.

Parâmetro	PPO	PSO	Difusão intrapartícula
q _e (mg/g)	62,80174 ± 7,535222	101,90946 ± 18,4794	-
k ₁	0,00316 ± 0,00316	-	-
k ₂	-	0,00010 ± 0,00005	-
K _{WM}	-	-	4,69444 ± 0,19026
R ²	0,92747	0,91937	0,83371

Fonte: Autora (2020).

Apesar dos dados experimentais das duas amostras mostrarem que não houveram mudança de mecanismo e que o modelo ideal para ambos é o de PFO, a amostra tratada apresentou um q_e=62,80174 mg g⁻¹ enquanto a amostra sem tratamento apresentou um q_e=59,51493 mg g⁻¹. Dessa forma é possível dizer que a amostra tratada absorveu maior quantidade de corante e isso indica que grupos hidroxilas foram inseridos com o tratamento, ou seja, maiores interações foram criadas, resultados estes que também são mostrados nas seções 4.2.2 e 4.3.3, em que o tecido tratado apresenta melhor solidez, e as novas interações na espectroscopia Raman. Além disso, os resultados colorísticos também indicam maior intensidade colorística, mostrando mais uma vez que os novos grupos químicos influenciaram no processo de tingimento.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado a modificação de superfície do poliéster com ozônio e o tingimento com o corante C.I. *Disperse Yellow 211* a fim de verificar a influência da modificação no processo final.

Após o processo de tingimento foi realizada a caracterização do tecido com e sem tratamento e assim, foi possível observar as mudanças moleculares e superficiais com a microscopia FTIR, Raman e MEV. A verificação de FTIR não foi conclusiva já que esse tipo de microscopia não consegue capturar os grupos funcionais com mudanças fracas de dipolo ou com um alto grau de simetria, como na estrutura química do poliéster. Dessa forma, esses grupos foram melhor visualizados no espectro Raman.

Nos resultados apresentados pela microscopia Raman foi possível perceber a variação na intensidade dos picos de ligações dos grupos funcionais C=C e C=O além da diminuição de picos na região entre 2900 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} no qual é possível encontrar moléculas aromáticas que são características de hidrofobidade do poliéster. A diminuição desses picos pode ser entendida como a oxidação da rede polimérica agregando grupos como ácidos e álcoois fazendo com que ocorra um aumento significativo de hidrofiliidade dos substratos tratados com ozônio.

Além de mudanças significativas na estrutura molecular do poliéster, o teste de capilaridade também apontou maior hidrofiliidade na amostra que recebeu o tratamento de ozônio durante 20 minutos. As outras amostras não mostraram hidrofiliidade significativa e isso pode ser explicado pelo tempo de exposição ao tratamento que pode causar erosões na superfície. O teste de solidez a fricção apresentou uma solidez ótima e mostrou que a modificação não causou danos de solidez ao tecido podendo ser aplicado sem qualquer variação de cor ao final do processo.

Na análise de cor a amostra exposta em 20 minutos de tratamento apresentou maior variação na força da cor e também o maior ΔE_{CMC} de 1,36. O cálculo do percentual de redução de corante do banho de tingimento foi de -7,96%. Essa redução de corante

mostrou que a modificação de superfície com ozônio pode reduzir contaminantes dos efluentes industriais reduzindo o impacto ambiental quando descartado.

De acordo com o estudo da cinética do tingimento, não houve alteração no mecanismo cinético dos tingimentos da amostra sem tratamento e da amostra tratada. Apesar disso, a amostra com tratamento apresentou maior adsorção durante o tingimento o que reafirma que a modificação com ozônio introduziu grupos hidroxilas na superfície do tecido

Conforme os resultados experimentais encontrados nesse trabalho, a modificação de superfície com ozônio apresentou os resultados esperados. Mostrou que é um bom meio de reduzir insumos nos processos de tingimento assim como de economia monetária no tratamento de efluentes, ou seja, de forma global o trabalho coopera para a diminuição de impactos ambientais das indústrias têxteis, redução de custos e é extremamente benéfico para alcançar resultados satisfatórios.

REFERÊNCIAS

AHMED, K. A. et al. Preparation of nano disperse dye based on benzopyran in one pot reaction using microwave irradiation and its appliance in textile printing. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 9, p. 1009, 2019.

ALBRECHT, W.; FUCHS, H.; KITTELMANN, W. **Nonwoven Fabrics: Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Prozesse**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

ALMEIDA, ÉRICA JANAINA RODRIGUES DE; DILARRI, GUILHERME; CORSO, C. R. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. **Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista**, v. 66, p. 37–39, 2012.

AMIGO, Ignacio. **Processo para tingimento de tecidos de poliéster reduz uso de corante pela metade**. 2018. Disponível em: <https://www.unicamp.br/unicamp/ju/noticias/2018/06/04/processo-para-tingimento-de-tecidos-de-poliester-reduz-uso-de-corante-pela/>. Acesso em: 02 nov. 2019

ANDREAUS, J. et al. Aplicação de ciclodextrinas em processos têxteis. **Quimica Nova**, v. 33, n. 4, p. 929–937, 2010.

ARAÚJO, M. D.; CASTRO, E. M. M. **Manual de engenharia têxtil vol.2**. Lisboa: FUNDAÇÃO CALOUSTE GULBENKIAN, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13214: Materiais têxteis - Determinação da gramatura de superfícies têxteis. Rio de Janeiro. 2008

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13214: Materiais têxteis - Determinação do título de fios - Método de ensaio. Rio de Janeiro. 1994

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10588: Tecidos planos — Determinação da densidade de fios. Rio de Janeiro. 2015

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 105-X12: Têxteis - Ensaio de solidez da cor. Parte X 12: Solidez À fricção. Rio de Janeiro. 2007.

BERTOLINI, C. **Sistema para medição de cores utilizando espectrofotômetro**. Universidade Regional de Blumenau. Santa Caratrina. 2010

BEZERRA, Fabrício Maestá; SANTOS, Washington L; MORAES, Flávio Faria. **Ciclodextrina: uma alternativa como auxiliar no tingimento de têxteis**. Editora: Novas edições acadêmicas, 2015.

Bhama Iyer P., Krishna Iyer, K.R.& Patil, N.B. 1976, 'An Infrared Technique for the Quick Analysis of Cotton –Polyester Blends', Journal of Applied Polymer Science, vol. 20, pp. 59-595.

BURKINSHAW, S. M.; LIU, K.; SALIHU, G. The wash-off of dyeings using interstitial water Part 5: Residual dyebath and wash-off liquor generated during the application of disperse dyes and reactive dyes to polyester/cotton fabric. **Dyes and Pigments**, v. 171, n. September 2017, p. 106367, 2019.

BURKINSHAW, Stephen M. **Physico-chemical Aspects of Textile Coloration**. Editora: Wiley, 2016.

CHEMICALIZE. CHEMAXONPASS, 2020. Página inicial. Disponível em: <<https://chemicalize.com/app/calculation/86836-02-42>>. Acesso em: 28 de out. de 2020.

CHOI, H. et al. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ozone in the presence of sand. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 5, p. 349–356, 2001.

CEGARRA, J. P.; VALLDEPERAS, J. **Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles**. UPC, 1981.

CONSELHO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **CONMETRO RESOLUÇÃO N.º 02**,: Regulamentação Técnica de Etiquetagem de Produtos Têxteis. Brasília: Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2001.

CORRÊA JR. B.; FURLAN, L. T., Redução do Consumo de Água e da Vazão de Efluentes Através do Gerenciamento das Fontes e Reutilização de Águas – a Experiência de Paulínia. *Petro & Química*, nº251, 72-78, agosto de 2003.

COSTA, THC. et al. Characterization of polyester films by low pressure O₂ plasma. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 13, n. 1, p. 65–76, 2008.

DAI *et al.* **Chemical Interaction Between Carbon Fibers and Surface Sizing**. Beijing Institute of Aeronautical Materials. Beijing, China, 2011.

DE FARIA. L. A. de, Afonso, M. C., & Edwards, H. G. (2002). Espectroscopia Raman: um novo olhar no estudo de bens culturais. *Revista Do Museu De Arqueologia E Etnologia*, (12), 249-267.

DOLSAN, N. **Tingimento de Fibras Sintéticas com Corantes Dispersos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DRUMOND CHEQUER, F. M.; JUNQUEIRA, D.; DE OLIVEIRA, D. P. Azo Dyes and Their Metabolites: Does the Discharge of the Azo Dye into Water Bodies Represent Human and Ecological Risks? **Advances in Treating Textile Effluent**, 2011.

DUARTE-NETO, J.F.; CARTAXO, J.M.; NEVES, G.A.; MENEZES, R.R. (2014) Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 1, p. 51-59.

EDGE, M.; WILES, R.; ALLEN, N. S.; McDONALD, W. A.; MORTLOCK, S. V. Characterisation of species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters: Yellowing of poly(ethylene terephthalate). **Polymer degradation and stability**, v. 53, p. 141-151, 1996.

EREN, H. A., Afterclearing by Ozonation: a Novel Approach for Disperse Dyeing of Polyester, *Color. Technol.* 122, 329–333 (2013).

EREN, H. A.; ANIS, P. Surface Trimer Removal of Polyester Fibers by Ozone Treatment. **Textile Research Journal**, v. 79, n. 7, p. 652–656, 2009a.

EREN, H. A.; ANIS, P. Surface Trimer Removal of Polyester Fibers by Ozone Treatment. **Textile Research Journal**, v. 79, n. 7, p. 652–656, 2009b.

FATTAHI, F.; IZADAN, H.; KHODDAMI, A. Investigation in the Effect of UV/Ozone Irradiation on Dyeing Behaviour of Poly(Lactic Acid) and Poly(Ethylene Terephthalate) Substrates. **Progress in Color, Colorants and Coatings**, v. 5, n. December 2013, p. 15–22, 2012.

FECHINE, G. J. M.; RABELLO, M. S.; SOUTO-MAIOR, R. M; EDGE. The effect of ultravioleta stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer degradation and stability**, v. 75, p. 153-159, 2002.

FEITOR, M. C. Efeito antibacteriano de tecidos têxteis revestidos por prata através da técnica de deposição por plasma. 2010.

FERREIRA, M. D.; SPRICIGO, P. C. Colorimetria - princípios e aplicações na agricultura. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa. Brasília. 2017.

FITÉ, F. J. C. Dyeing Polyester at Low Temperatures: Kinetics of Dyeing with Disperse Dyes. **Textile Research Journal**, v. 65, n. 6, p. 362–368, 1995.

GUIMARÃES, Bárbara Maria Gama. **Estudo das características físico-químicas de fibras têxteis vegetais de espécies de Malvaceae**. 2014. Dissertação (Mestrado em ciências) – Escola de artes, ciências e humanidades, Programa de pós-graduação Têxtil e Moda, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis: Revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS. *Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review*. **Journal of environmental management**, v. 90, p. 2313-42, 2009

GUPTA, B. et al. Surface modification of polyester films by RF plasma. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, n. 5, p. 1083–1091, 2000.

HE, Z. et al. Effects of color fading ozonation on the color yield of reactive-dyed cotton. **Dyes and Pigments**, v. 164, p. 417–427, 2019.

HOUCK, Max M. **Identification of textile fibers**. The textile Institute: Woodhead Publishing, 2009.

JANG, J.; JEONG, Y. Nano roughening of PET and PTT fabrics via continuous UV/O₃ irradiation. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 3, p. 137–143, 2006.

LANGE, Catia Rosana. **Estudo das condições operacionais do processo de tingimento de fibra mista acrílico / algodão em bobina cruzada**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina.

LEE *et al*, Muncheul. Chemical modification of nylon 6 and polyester fabrics by ozone-gas treatment. *Journal of applied polymer science*. Wiley Interscience, 01 jun. 2006.

LOPES, L. C. **Controle Metrológico da Cor Aplicado à Estamparia Digital de Materiais Têxteis**. 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

LOVIBOND. **Intervalo de tolerância de cores CMC**. c2019. Medição de cor. Disponível em: <<https://www.lovibond.com/pt/PC/Valores-de-cor/Intervalo-de-toler%C3%A2ncia-de-cores-CMC/>>. Acesso em: 09 de abr. de 2020.

MATHER, Robert M; WARDMAN, Roger H. **The Chemistry of Textile Fibres**. The Royal Society of Chemistry, 2011.

MENDONÇA, J. E. B.; BARROS, A. A. R. C.; TAMBOURGI, E. B; SANTANA, J. C. C.; ROSA, J. M. Estudo sobre variações de tonalidade em peças confeccionadas de algodão tingidas com corantes reativos. **Química Têxtil**, [s. l.], v. 122, n. 40, p.46-56, 2016.

MORENVAL, P. P. N. **Análise da Diferença de Cor Entre Exemplos de Cores Munsell**. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Tecnologia de Polímeros, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

NAVARRO, R. M. S. Análise de Ensaios de Lavagens em Tecidos de Poliéster com Diferentes Concentrações de Sabão de uso Doméstico. p. 53, 2007.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.; VIDAL, C.B, MELO, D.E.; RAULINO, G. S. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Universidade Federal do Ceará (UFC). 2014.

NEIVA, T.. **Tingimento Têxtil Produz Poluição e Desperdício**. 2016. Disponível em: <<https://tanianeiva.com.br/2016/04/13/tingimento-textil-produz-poluicao-e-desperdicio/>>. Acesso em: 01 nov. 2019.

OLIVEIRA, Maria Helena. **Principais Matérias-Primas Utilizadas na Indústria Têxtil**. O banco nacional do desenvolvimento. 1997.

PICCOLI, H. H. Determinação do comportamento tintorial de corantes naturais extraídos da alfafa e urucum. **Universidade Federal de Santa Catarina**, p. 189, 2009.

PONGSATHIT, S. et al. Eco-friendly high-performance coating for polyester fabric. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 39, p. 1–8, 2019.

RAHMATINEJAD, J. et al. Polyester hydrophobicity enhancement via UV-Ozone irradiation, chemical pre-treatment and fluorocarbon finishing combination. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 51–58, 2016.

RUTHVEN, D. M. “**Principles of Adsorption and Adsorption Processes**”. New York: John Wiley & Sons, 1984.

RUYTER IE, Nilner K, Möller B. **Color stability of dental composite resin materials for crown and briddg veneers**. Dent Mater. 1987; 3: 246-351.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SALEM, V.; MARCHI, A.; MENEZES, F. G. **O beneficiamento têxtil na prática**. São Paulo. Golden Química do Brasil. 2005.

SANTOS, E. A. **Estudo da influência da β -ciclodextrina no tingimento de poliamida com corante disperse yellow 211**. Universidade Tecnológica Federal do Parana. Apucarana, 2015.

SANTOS , Vera Lucia Vogel Faustino Dos. Pre-alveamento de materiais têxteis com ozênio e avaliação de suas propriedades de superfície, físicas e tintoriais. Revista matéria, 27 dec. 2016.

SANTOS, W. L. F. **Modificação e tingimento de filmes e malhas de poli (tereftalato de etileno)**. Tese Doutorado, Curso de Pós - Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, 2005.

SENAI, Departamento Region. **Beneficiamento têxtil**. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2015.

SILVA, Camilla Borelli. **Comparativo das propriedades de transporte de umidade, capilaridade, permeabilidade ao vapor e permeabilidade ao ar em tecidos planos de poliéster** (2013). Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo.

SILVA, M. G. **Tingimento de seda e lã com corante natural eucalipto**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

SOUZA, O. DE; OLIVEIRA, L. J. DE. Globalização e relações de consumo: servidão moderna e degradação ambiental. **Revista Direito Ambiental e sociedade**, v. 6, p. 156–178, 2016.

TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**, 5 ed., Charles Griffin & Company Ltda, London, 1975.

UDALE, Jenny. **Tecidos e Moda**: Explorando a integração entre o design têxtil e o design de moda. 2.ed. Bookman, 2015.

UNESCO. **Meio ambiente no Brasil**. Disponível em: <<http://www.unesco.org/new/pt/brasil/natural-sciences/environment/>>. Acesso em: 13 nov. 2019.

VASCONCELOS, Andreia Joana da Costa. **Obtenção de Tecidos de Poliéster de Baixo Peso por Tratamento Enzimático**. 2005. Dissertação (Mestrado em química têxtil) - Escola de Engenharia. Departamento de Engenharia Têxtil. Universidade do Minho.

VAN GELUWE, S. et al. Ozone oxidation of nanofiltration concentrates alleviates membrane fouling in drinking water industry. **Journal of Membrane Science**, v. 378, n. 1–2, p. 128–137, 2011.

VELOSO, L. A. **Corantes e Pigmentos**. Curitiba: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2012.

WAKIDA, T. et al. Ozone-gas treatment of wool and silk fabrics. **Journal of Fiber Science and Technology**, v. 60, n. 7, p. 213–219, 2004.

Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. ASCE Sanit. Eng. Div. J. 1, 1–2

WEBER, W.J. & SMITH, J.M. “*Simulation and Design Models for Adsorption Processes*”, **Environ Sci Technol**, v. 21, n.11, p. 1040-1050, 1987.

YANG, Z. et al. Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2010.

ZHAO, L.; WU, Q.; MA, A. Biodegradation of Phenolic Contaminants: Current Status and Perspectives. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 111, n. 1, 2018.