UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – ESCOLA DE ARTES
CIÊNCIAS E HUMANIDADES

RENEÉ SIMÕES ARGOLO DO CARMO

**Ácido cítrico: um estudo sobre a viabilidade comercial e
técnica de sua utilização na indústria de beneficiamento
têxtil**

São Paulo

2015

RENEÉ SIMÕES ARGOLO DO CARMO

**Ácido cítrico: um estudo sobre a viabilidade comercial e
técnica de sua utilização na indústria de beneficiamento
têxtil**

Versão Corrigida

Dissertação de mestrado apresentada à
Escola de Artes Ciências e Humanidades
da Universidade de São Paulo como um
dos requisitos para a obtenção do título
de Mestre em Ciências
Programa: Têxtil e Moda

Área de concentração: Processos e materiais têxteis
Orientador: Prof. Dr. Mauricio Campos Araújo

São Paulo

2015

RENEÉ SIMÕES ARGOLO DO CARMO

Ácido cítrico: um estudo sobre a viabilidade comercial e técnica de sua utilização na indústria de beneficiamento têxtil.

Dissertação de mestrado apresentada à Escola de Artes Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Programa: Têxtil e Moda

Área de concentração: Processos químicos têxteis

Orientador: Prof. Dr. Mauricio de Campos Araújo

Aprovado em 06 de março de 2015

BANCA EXAMINADORA

Orientador Prof. Dr. Mauricio de Campos Araújo
Escola de Artes Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo

Membro Titular: Prof^a. Dr^a. Julia Baruque Ramos
Escola de Artes Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo

Membro Titular: Prof. Dr. Jorge Marcos Rosa
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SP

Dedico este trabalho a minha mãe Mariza, que me presenteou com o bem mais importante que alguém possa ganhar: a bússola para o conhecimento, pois sem ela não conseguiria chegar até aqui.

E dedico também este trabalho especialmente à minha filha Luiza pois, sem ela, não haveria o porquê desta conquista.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me dar forças e discernimento para a caminhada de dia após dia.

Ao meu orientador Mauricio, por confiar no meu trabalho e ter dado toda a liberdade da escolha da condução de minha dissertação.

À professora Julia Baruque pela ajuda e orientação na parte no estágio final de minha dissertação. E pelos “puxões de orelha” também.

À professora Silgia da Costa, pela ajuda em minha dissertação e pelo exemplo de pesquisadora.

Ao meu grande amigo irmão Eduardo Crepaldi, que fez reacender a minha veia cientista e lutar pelo Mestrado.

Ao meu grande amigo Jorge Rosa, meu co-orientador extraoficial, que em muitas e muitas vezes me orientou o melhor caminho a seguir em minhas pesquisas.

À Auxitech do Brasil, especialmente ao Flavio Alves, pela oportunidade de efetuar meus estudos durante o período de trabalho e pelo uso de seu laboratório em algumas pesquisas.

A minha grande amiga e colega de trabalho, Luciana, por ajudar-me em alguns testes e também acreditar no ácido cítrico.

A todos os colegas, que por vez e outra me davam novas diretrizes para abrilhantar ainda mais meu trabalho.

A Maria do Carmo, ou simplesmente Dú, que com certeza, mesmo de longe, sempre foi uma das pessoas que mais torceram pelo meu sucesso e por ser o meu eterno “pé de coelho”.

Ao SENAI “Francisco Matarazzo”, pela disponibilização de seus laboratórios e equipamentos para a elaboração desta pesquisa.

*“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original”.*
Albert Einstein

RESUMO

CARMO, R. S. A. **Ácido cítrico: um estudo sobre viabilidade comercial e técnica de sua utilização na indústria de beneficiamento têxtil**. 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Artes Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

A pesquisa em questão visou demonstrar as vantagens não só comerciais e técnicas, como também, ecológicas e ocupacionais da utilização do ácido cítrico nas empresas de beneficiamento têxtil, em comparação com o ácido acético, objetivando a implantação de um processo de tingimento mais sustentável, visto que, a exigência dos órgãos fiscalizadores tem crescido nos últimos anos e a busca na redução de custos operacionais e adequações ambientais são de vital importância para a sobrevivência e perpetuação das empresas de beneficiamento têxtil. Foram efetuados testes comparativos de medições de pH, neutralização de banhos alcalinos, comparação teórica de biodegradabilidade e danos à saúde e testes práticos comparativos contra dispersantes de tingimento e sequestrante e por fim os resultados práticos de tingimento em escala laboratorial. Os resultados demonstraram a compatibilidade do ácido cítrico frente ao acético no acerto de pH e neutralização de banhos alcalinos, demonstrado a capacidade do ácido cítrico em dispersar corantes dispersos superior à dispersantes de mercado, e superior poder de complexação frente à outros ácidos e ao Ladiquest 1097, e por fim foi constatado com base em dados teóricos a superioridade do ácido cítrico em comparação ao acético em questões ecológicas, possuindo o ácido cítrico valor de DQO em torno de 30% inferior ao ácido acético e toxicidade em torno de 70% inferior e por fim através dos tingimentos realizados pode-se comprovar a eficácia do ácido cítrico em processos de tingimento de poliéster e poliamida sem haver significativa alteração dos processos com ácido acético. A pesquisa pode demonstrar que a substituição do ácido acético, em processos de tingimento, pelo ácido cítrico é perfeitamente viável e além de trazer redução nos custos de processo na ordem de 12% nos tingimentos de poliéster e 0,76 no tingimento de poliamida, trará benefícios ambientais e ocupacionais às empresas que adotarem esta substituição, fazendo com que o ácido cítrico nas empresas de beneficiamento seja considerado um insumo sustentável.

Palavras-chave: Ácido cítrico. Beneficiamento têxtil. Sequestrantes. Auxiliares têxteis. Sustentabilidade.

ABSTRACT

CARMO, RSA **Citric acid: a study of commercial and technical feasibility of their use in the textile processing industry**. 2015. 94 f. Dissertation (Master of Science) - School of Arts, Sciences and Humanities, University of São Paulo, São Paulo, 2015.

The research in question aimed to demonstrate the advantages not only commercial and technical, but also environmental and occupational use of citric acid in textile dyeing companies, compare with acetic acid, aiming at implementing a more sustainable dyeing process, as that the requirement of regulatory agencies has grown in recent years and the search on reducing operating costs and environmental adaptations are of vital importance for the survival and perpetuation of textile dyeing companies. Comparative tests were of measurements of pH, neutralization of alkaline baths, theoretical comparison of biodegradability and damage to health and comparative practice tests against dispersants and sequestering dyeing and finally the practical results of dyeing in laboratory scale. The results demonstrated the compatibility of citric acid compare with acetic in the pH adjustment and neutralization of the alkali bath, demonstrated the ability of citric acid in the dispersing disperse dyes upper market dispersants, and higher power as compared to other complexing acids and Ladiquest 1097 and finally based on the environmental data theoretical superiority of citric acid compared to acetic acid, citric acid having a COD value of approximately 30% lower than the toxicity acetic acid and around 70% lower, and finally by the dyes could prove the efficacy of citric acid in polyester and polyamide dyeing processes with no significant change in the processes with acetic acid. The research may show that the substitution of acetic acid, in dyeing processes, the citric acid is feasible and also brings reduction in process costs in the order of 12% in the dyeing of polyester and 0.76% in the polyamide dyeing, will environmental and occupational benefits to companies that adopt this replacement, causing the citric acid in the processing firms is considered a sustainable feedstock.

Keywords: Citric acid. Textile processing. Sequestering. Textile auxiliaries. Sustainability.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química.

ABQCT – Associação Brasileira de Químicos e Coloristas Têxteis

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

ATMP – Ácido Aminotrimetileno Fosfônico

CIE – Commission Internationale de l'Eclairage

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Da (Δa)– Desvio nos eixos de tonalidade verde/vermelho

Db (Δb)– Desvio no eixo de tonalidade amarelo/azul

DE (ΔE) – Desvio Total (CIELab)

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DL (ΔL)– Desvio no eixo da Luminosidade

DPF – Delegacia da Polícia Federal

DTMP - Ácido Metilenodietileno Pentatriamida Fosfônico

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

FISPQ – Ficha de Segurança de Produto Químico

HEDP – Ácido Hidroxietileno – 1,1 – difosfônico

ICI – International Commission on Illumination

$L^*a^*b^*$ – Eixos L^* , a^* e b^* , utilizados no Sistema CIE. O eixo L^* refere-se à Luminosidade (Claro/Escuro) e os eixos a^*/b^* à tonalidade, sendo o eixo a^* para variações entre verde/vermelho e o eixo b^* , para variações entre amarelo/azul.

MMA – Ministério do Meio Ambiente

NR-15 – Norma Regulamentado do Ministério do Trabalho que regulamenta as atividades e operações insalubres

TEM – Ministério do Trabalho e Emprego

PA – Fibras de Poliamida

PES – Fibras de Poliéster

pH – Potencial Hidrogeniônico

°Bé – Graus Baumé

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais corantes utilizados na indústria têxtil	29
Tabela 2 – Referência de dureza de água	30
Tabela 3 – Propriedades físico químicas do ácido cítrico	36
Tabela 4 – Solubilidade do ácido cítrico	37
Tabela 5 – Caracterização do efluente têxtil	41
Tabela 6 – Parâmetros para lançamento de substâncias inorgânicas	42
Tabela 7 – Parâmetros para lançamento de substâncias orgânicas	43
Tabela 8 – Limites máximos de absorção por via respiratória (NR-15)	45
Tabela 9 – Toxicidade comparativa dos ácidos	46
Tabela 10 – Formulações de tingimento do poliéster	52
Tabela 11 – Formulações de tingimento da poliamida	53
Tabela 12 – Formulações dos testes de dispersão	54
Tabela 13 – Formulações dos testes de igualização	55
Tabela 14 – Resultados analíticos dos testes de poder sequestrante	58
Tabela 15 – Resultados de leitura por expectofotômetro do ΔE das amostras tintas	64
Tabela 16 – Teste T de probabilidade do comparativo das amostras tintas	66
Tabela 17 – Valores comparativos de DQO do ácido cítrico e acético	74
Tabela 18 – Preço médio dos produtos em R\$	75
Tabela 19 – Parâmetros dos processos de tingimento	75
Tabela 20 – Comparativo de formulações de tingimento de poliéster	76
Tabela 21 – Comparativo de formulações de tingimento de poliamida	76
Tabela 22 – Comparativo dos custos por kg das formulações de tingimento do poliéster	77
Tabela 23 – Comparativo dos custos por kg das formulações de tingimento da poliamida	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Organização básica da cadeia têxtil.....	22
Figura 2 – Fórmula estrutural do ácido stilbeno dissulfônico.....	28
Figura 3 – Fórmula estrutural do ácido cítrico.....	35
Figura 4 – Fluxograma de produção do ácido cítrico.....	38
Figura 5 – Fórmula Estrutural do ATMP.....	44
Figura 6 – Fórmula Estrutural do HEDP.....	44
Figura 7 – Fórmula Estrutural do DTMP.....	44
Figura 8 – Espectro eletromagnético da luz.....	47
Figura 9 – Espaço de cor no CIE L*a*b*.....	47
Figura 10 – Gráfico do Tingimento de Fibra de Poliéster.....	52
Figura 11 – Gráfico do Tingimento de Fibra de Poliamida.....	53
Figura 12 – Tecido multifibras.....	56
Figura 13 – Perspirômetro.....	57
Figura 14 – Gráfico do pH em relação à concentração de ácido em g.L ⁻¹	59
Figura 15 – Gráfico do volume necessário para a neutralização em g.L ⁻¹	60
Figura 16 – Papéis Filtro após o teste de dispersão.....	62
Figura 17– Gráfico de Leitura do (ΔE) com seu respectivo desvio padrão nos tingimentos de poliamida.....	67
Figura 18 – Gráfico de Leitura do (ΔE) com seu respectivo desvio padrão nos tingimentos de poliéster	67
Figura 19 – Resultado comparativo dos tingimentos realizados sobre fibra de poliamida 6.....	68
Figura 20 – Resultado comparativo dos tingimentos realizados sobre fibra de poliéster.....	69
Figura 21 – Tecidos multifibras após teste de solidez do tingimento de poliéster	71
Figura 22 – Tecidos multifibras após teste de solidez do tingimento de poliéster	72

LISTA DE FÓRMULAS

Formula 1 – Tingimento de algodão com corantes reativos (a)	33
Formula 2 – Tingimento de algodão com corantes reativos (b)	33
Formula 3 – Cálculo do valor de ΔE^*	46
Formula 4 – Cálculo do poder sequestrante de um complexante	49

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	16
1.1 – OBJETIVO	18
1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
1.3 – JUSTIFICATIVA	19
2 – REVISÃO BIBLOGRÁFICA	21
2.1 – FIAÇÃO	22
2.2 – TECELAGEM	23
2.3 – MALHARIA	24
2.4 – BENEFICIAMENTO TÊXTIL	24
2.5 – SISTEMA	25
2.5.1 – <i>Preparação</i>	25
2.5.2 – <i>Tingimento ou estamparia</i>	28
2.5.3 – <i>Acabamento</i>	29
2.6 – AUXILIARES UTILIZADOS NOS PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO TÊXTIL	29
2.6.1 – <i>Sequestrantes</i>	30
2.6.2 – <i>Reguladores de pH</i>	31
2.6.3 – <i>Dispersantes para Corantes Dispersos</i>	32
2.6.4 – <i>Dispersão de Oligômeros</i>	32
2.6.5 – <i>Auxiliar de lavagem de Corantes Reativos</i>	33
2.7 – ÁCIDOS HIDROXICARBOXÍLICOS	34
2.8 – ÁCIDO CÍTRICO.....	34
2.8.1 – <i>Histórico</i>	35
2.8.2 – <i>Características do Ácido Cítrico</i>	35
2.8.3 – <i>Produção do Ácido Cítrico</i>	37
2.9 – ASPECTOS AMBIENTAIS	38
2.10 – AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS.....	41
2.11 – IMPACTOS SOBRE A SAÚDE OCUPACIONAL.....	45
2.12 – COLORIMETRIA	46
2.12.1 – <i>Espaço de cor CIE L*a*b*</i>	47
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 – MATERIAIS	49
3.1.1 – <i>Equipamentos:</i>	49
3.1.2 – <i>Reagentes/Produtos Químicos</i>	50
3.2 – MÉTODOS	50
3.2.1 – <i>Preparo das soluções de ácido acético e ácido cítrico</i>	50
3.2.2 – <i>Neutralização de solução alcalina padronizada com ácido acético e ácido cítrico</i>	50
3.2.3 – <i>Substituição dos Sequestrantes</i>	51
3.2.4 – <i>Substituição dos Auxiliares de Tingimento pelo Ácido Cítrico</i>	54
3.2.4.1 – <i>Substituição dos Dispersantes de Poliéster pelo Ácido Cítrico</i>	54
3.2.4.2 – <i>Substituição dos Igualizantes de Poliéster pelo Ácido Cítrico</i>	55
3.3 – <i>Solidez dos tingimentos</i>	56

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 – TESTES DO PODER DE COMPLEXAÇÃO DOS ÁCIDOS.	58
4.2 – RESULTADO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO CÍTRICO	59
4.3 – SUBSTITUIÇÃO DE PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO PELO ÁCIDO CÍTRICO ...	61
4.3.1 – <i>Ácido Cítrico como Dispersante de Corantes Dispersos</i>	61
4.3.2 – <i>Ácido cítrico como auxiliar de ensaboamento de corantes reativos, dispersante de oligômeros e igualizante de tingimento.</i>	63
4.4 – RESULTADOS FINAIS DOS TINGIMENTOS EFETUADOS	64
4.5 – TESTES DE SOLIDEZ DOS TINGIMENTOS EFETUADOS	70
4.6 – AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS	73
4.7 – AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS A SAÚDE OCUPACIONAL	74
4.8 – ANÁLISE DA VIABILIDADE COMERCIAL	75
4.8.1 – <i>Análise de custo de receita</i>	75
5 – CONCLUSÃO.....	79
5.1 – SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS	80
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
7 – ANEXOS	87
ANEXO A – CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS E OCORRÊNCIA DO ÁCIDO CÍTRICO (WEIL, 2004B)	87
ANEXO B – CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS E OCORRÊNCIA DO ÁCIDO ACÉTICO (WEIL, 2004A)	89
ANEXO C – CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS BÁSICAS DE OUTROS ÁCIDOS A-HIDROXICARBOXÍLICOS ESTUDADOS. (MERCK, 2006).....	91
ANEXO D – APARELHO MATHIS ALT-1 E RESPECTIVAS CANECAS UTILIZADAS NOS TINGIMENTOS REALIZADOS.....	92
ANEXO E – RAMA PILOTO MATHIS UTILIZADA PARA A SECAGEM DAS AMOSTRAS DE TINTAS	93
ANEXO F – CABINE DE LUZ UTILIZADA PARA A AVALIAÇÃO VISUAL DOS TINGIMENTOS – MARCA MACBETH, MODELO SPECTRALIGHT III.....	94
ANEXO G – ESPECTROFOTÔMETRO MARCA KONICA MINOLTA MODELO CM 3600D, UTILIZADO PARA A LEITURA DOS RESULTADOS DOS TINGIMENTOS EFETUADOS.....	95
ANEXO H – DADOS COMPLETOS DAS LEITURAS DE COR EFETUADAS SOBRE AS AMOSTRA TINTAS.	96

1 – INTRODUÇÃO

A indústria têxtil, em virtude de seu dinamismo e necessidade de inovação, vem diariamente buscar novos produtos e processos que possam, além de levar aos seus clientes características aos artigos finais até então não apresentadas, redução de seus custos de processos e consequente ganho de faturamento. Além disso, um dos principais apelos de “*marketing*” que atualmente as empresas utilizam para a venda de seus produtos é o “*apelo ecológico*”, onde produtos desenvolvidos por processos mais “limpos” possuem no mercado um maior valor agregado e consequentemente maior lucratividade para empresas (BASTIAN; ROCCO, 2009).

Em virtude disto, cada vez mais empresas buscam no mercado produtos que possam causar um menor impacto ao meio ambiente, sendo através dos próprios produtos, ou mesmo na otimização de processos, principalmente nos beneficiamentos têxteis que obrigatoriamente os artigos têxteis precisam ser submetidos (ALCANTARA; DALTIM, 1996).

Considerando que as empresas/setores de beneficiamento têxtil são os maiores poluidores da indústria têxtil, o desenvolvimento destes novos produtos ou processos nesta área, trazem um impacto direto no que atualmente é chamado de “artigos têxteis sustentáveis”. Paralelamente ao fato de um maior valor agregado aos produtos, as empresas também buscam produtos com menor impacto ambiental, devido ao fato, dos órgãos responsáveis pela fiscalização da emissão de efluentes líquidos pelas empresas, cada vez mais aumentarem as exigências quanto à qualidade dos efluentes lançados pelas empresas, com penalidades severas, as empresas que por ventura descumprirem as exigências impostas pelos órgãos fiscalizadores. (BASTIAN; ROCCO, 2009).

Com isso, o desenvolvimento da aplicabilidade de um novo insumo, que além de ter um baixo impacto ao meio ambiente, também possuem características “multi funcionais” nos processos de beneficiamento têxtil, é de vital importância para a sobrevivência das indústrias de beneficiamento têxtil. Importante citar que a utilização de produtos “multifuncionais”, ou seja, produtos que tenham várias funções na área de beneficiamento têxtil, além de trazer economia aos processos, diminuem consideravelmente o número de itens em estoque que as tinturarias precisariam ter. (BASTIAN; ROCCO, 2009)

Em virtude disso, a proposta desta pesquisa foi a avaliação da aplicabilidade do ácido cítrico em alguns processos do beneficiamento têxtil, sendo importante citar que atualmente o ácido cítrico já é utilizado por algumas empresas. Porém, em sua maioria são usados como ajustadores de pH, na substituição do ácido acético, apesar de que não foram encontrados estudos na literatura científica que comprovem a vantagem do ácido cítrico como sequestrante, substituição a dispersantes de tingimento de poliéster, bem como, suas vantagens ecológicas e ocupacionais frente ao acético e fórmico (HUMMEL, 2006).

Foram realizados estudos em algumas possíveis aplicações deste ácido em alguns processos de beneficiamento têxtil, com o objetivo de obter dados concretos e científicos quanto às vantagens da aplicação deste ácido, já largamente utilizado em outros segmentos principalmente nas áreas alimentícia e cosmética. Além disso, foi comprovada cientificamente a viabilidade econômica da utilização do ácido cítrico nos processos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

1.1 – Objetivo

Estudar a possibilidade da substituição dos ácidos comumente utilizados nos processos de beneficiamento têxtil, tal como o ácido acético, pelo ácido cítrico, com o objetivo de redução do número de produtos utilizados nos processos, bem como, trabalhar com um produto que tenha menor impacto ao meio ambiente e à saúde ocupacional dos trabalhadores das empresas de beneficiamento têxtil. Concomitantemente a estes objetivos, estudar a possibilidade da redução dos custos de processo, visando a viabilidade comercial para os processos desenvolvidos.

1.2 – Objetivos Específicos

A dissertação se baseia em seis objetivos chaves:

1. Estudar a possibilidade de substituição do ácido acético pelo ácido cítrico como regulador de pH em tingimentos e em processos de neutralização;
2. Estudar a possibilidade de utilização do ácido cítrico como sequestrante em processos de tingimento de poliéster e poliamida;
3. Estudar a possibilidade de substituição de alguns auxiliares de tingimento, tais como, dispersantes e igualizantes utilizados em tingimentos de Poliéster e Poliamida, pelo Ácido cítrico, com o objetivo de verificar a eficácia do ácido em estudo comparativamente com os auxiliares comumente utilizados no mercado;
4. Avaliação dos impactos ambientais do ácido acético e dos auxiliares têxteis utilizados;
5. Avaliação comparativa dos impactos a saúde ocupacional, principalmente entre os ácidos acéticos e cítrico;
6. Estudar a viabilidade técnica e comercial da implantação do ácido cítrico nos processos de tingimentos estudados.

1.3 – Justificativa

A proposta deste estudo baseou-se na junção de dois fatores primordiais para a sobrevivência da indústria de beneficiamento têxtil, que são as questões ambientais e constante redução de custos de processo, onde pela substituição de alguns ácidos e insumos utilizados por somente o ácido cítrico, implicarão em benefícios de processo bem como na redução de custos pela utilização de um produto único (HASSEMER, 2002).

Segundo Ruschioni (2007), as empresas de beneficiamento têxtil são responsáveis pelo consumo de 50 a 100 L de água por quilograma de substrato têxtil, água esta que invariavelmente deverá passar por algum processo de tratamento antes de ser devolvida ao meio ambiente.

Este fato faz com que a busca de produtos de fácil tratamento seja constante a todas as empresas de beneficiamento têxtil, bem como a utilização diminuta de produtos químicos nos processos de beneficiamento têxtil e não menos importante, a utilização de produtos químicos com menor impacto ambiental e com menor agressividade à saúde do trabalhador. Juntamente por todos estes fatores, a busca incansável pela redução dos custos de processo, como já dito, é de vital importância para a sua sobrevivência e competitividade frente a concorrentes. Em decorrência a este fato, as empresas possuem uma necessidade latente em utilizar produtos de menor custo, ou mesmo na utilização de produtos polivalentes, utilizando-se de um mesmo produto para aplicações distintas (PERUZZO, 2003).

Em posse destas informações, este estudo apresenta um assunto altamente abordado, sendo inclusive tema da conferência RIO+20 realizada em junho de 2012 que teve como pilar principal a questão da sustentabilidade das indústrias, que significa, segundo Rosa (2010b), a produção com diminuta utilização de recursos, quer sejam químicos ou energéticos; economicamente viável e socialmente justo.

Com isso, a escolha de um produto que possa ser utilizado em grande parte dos processos têxteis, o qual além de propiciar vantagens na sua aplicação, fosse ambientalmente correto, foi primordial para justificar o início do presente estudo. Para tal, foi escolhido um ácido com várias funções, que por sua característica poderia ser utilizado em diversas etapas do beneficiamento têxtil. (SHORE, 2002a)

Tomando por base a aplicabilidade dos ácidos nas empresas de beneficiamento, foi decidido trabalhar com o ácido cítrico pois, além de possuírem a característica principal de acerto de pH durante os processos, os mesmos também possuem características complexantes (SHORE, 2002b).

Em virtude dos testes prévios, definiu-se que o objeto de estudo seria somente o ácido cítrico, onde foram avaliadas as principais aplicações nas empresas de beneficiamento, demonstrando em cada etapa as vantagens frente aos insumos atualmente utilizados, focando não somente nas vantagens técnicas das aplicações, como também, na vantagem comercial do novo processo e principalmente as vantagens ambientais. (HUMMEL, 2006)

2 – REVISÃO BIBLOGRÁFICA

Inicialmente é importante citar alguns dados sobre a indústria têxtil brasileira para que se possa mensurar a importância econômica e estratégica que este trabalho se baseia, segundo dados da IEMI referentes ao ano de 2013:

- Faturamento: US\$ 53 bilhões;
- Exportações (sem fibra de algodão): US\$ 1,26 bilhão;
- Importações (sem fibra de algodão): US\$ 6,76 bilhões;
- Saldo da balança comercial (sem fibra de algodão): US\$ - 5,5 bilhões;
- Investimentos: US\$ 1,6 bilhão;
- Produção média de confecção: 9,8 bilhões de peças ;
- Trabalhadores: 1,7 milhão de empregados diretos e 8 milhões se adicionarmos os indiretos e efeito renda, dos quais 75% são de mão de obra feminina;
- 2º maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas;
- Número de empresas: 30 mil;
- Quarto maior parque produtivo de confecção do mundo;
- Quinto maior produtor têxtil do mundo;
- Segundo maior produtor e terceiro maior consumidor de denim do mundo;
- Representa 16,4% dos empregos e 5,5% do faturamento da indústria de transformação.

Também é importante que seja entendido a forma de organização da cadeia têxtil. A Figura 1 demonstra um exemplo básico da organização da cadeia têxtil. (PEREIRA, 2010)

Figura 1. Organização básica da cadeia têxtil
(Fonte: PEREIRA, 2010)

Com isso, podemos dividir a indústria têxtil em quatro grandes áreas antes do setor de confecção, sendo elas: fiação, tecelagem, malharia e beneficiamento têxtil.

2.1 – Fiação

A etapa de fiação é a produção de fios através de um processo em que as fibras são penteadas de maneira que sejam orientadas para a mesma direção. Após isso, por meio de uma torção, formam-se os fios contínuos, pois as fibras unem-se umas às outras por atrito. Tecnicamente, a fiação pode ser caracterizada em dois processos básicos: os filatórios convencionais a anel e os open-end com rotores. Nos processos convencionais, as maçarqueiras estiram as mechas provenientes de um equipamento denominado passadeira e realizam uma pequena torção para em seguida realizar nova torção, formando o fio, que é enrolado em tubetes e posteriormente em cones por um equipamento denominado conicaleira. Nos sistemas open-end eliminam-se várias etapas com máquinas, que numa só operação promovem a limpeza, estiramento, torção e monitoramento, fornecendo o fio enrolado em cones para a etapa seguinte (LORD, 2003).

Os dois processos promovem nova limpeza da matéria-prima, mas a diferença fundamental entre ambos está na espessura do fio produzido. Os fios provenientes do open-end são geralmente mais espessos e os filatórios convencionais permitem produzir fios mais finos (LORD, 2003).

2.2 – Tecelagem

O tecido plano é o produto final do processo de tecelagem. É classificado de acordo com a matéria-prima empregada, forma de entrelaçamento dos fios, número de fios por centímetro quadrado e peso por metro quadrado, este tecido é formado basicamente por fios de ourela (fios que formam bordas do tecido) e fios de fundo (fios que formam o tecido) que se situam entre as ourelas. O tecido plano é obtido pelo entrelaçamento de conjuntos de fios em ângulos retos, ou seja, fios no sentido longitudinal chamados de urdume e fios no sentido transversal chamados de trama, realizados por um equipamento chamado tear. Antes que os fios sejam entrelaçados nos teares, é necessária a realização de operações preliminares de preparação destes fios para sua utilização no processo de tecelagem, tanto para os fios de urdume quanto para os fios de trama, por métodos adequados, tais como o processo de urdimento e o processo de engomagem oriundos ao setor de preparação à tecelagem (GANDHI, 2012).

O entrelaçamento é o fato de passar uma ou vários fios de urdume por cima ou por baixo de um ou vários fios de trama. O entrelaçamento mais simples entre estas duas direções de fios é a tela ou tafetá. A evolução dos fios de urdume poderá ser feita nas mais diversas formas obtendo-se assim, os mais complicados tipos de ligamentos. A espessura determina a que tipo de tecido serão aplicados os fios e também começa a definir o produto final, já que a malharia em geral exige os fios mais grossos e a camisaria fios mais finos, ou seja, a fiação irá produzir o fio, conforme a necessidade da tecelagem ou da malharia (PEREIRA, 2010).

2.3 – Malharia

Basicamente a Malharia pode ser classificada em dois grandes grupos, cujas diferenças são os seus diferentes sistemas de formação de malhas. Estes dois grupos são: malharia por trama ou malharia por urdume. Malharia por trama é o processo de fabricação de malhas que utiliza o método de entrelaçamento de malhas no sentido horizontal com um ou mais fios que alimentam um grande número de agulhas, as quais podem ficar dispostas em sentido retilíneo ou circular, dependendo do tipo de máquina (SANCHES, 2006).

Malharia por urdimento é o processo de fabricação de malhas que utiliza o método de malhas no sentido vertical, empregando numerosos fios que se entrelaçam lateralmente e podem alimentar uma ou mais agulhas, ou seja, para cada agulha em trabalho corresponde um ou mais fios de barras diferentes. Estas duas áreas da malharia apresentam processos diferenciados para a produção de tecidos de malha onde a malharia por trama pode-se produzir tecidos com a utilização de apenas um fio, dependendo do tipo de tecido e da máquina, pois um único fio pode alimentar todas as agulhas da máquina devido a sua evolução no sentido horizontal. Porém, na malharia por urdimento, necessitamos de numerosos fios para a obtenção de um tecido pois um único fio não pode alimentar todas as agulhas da máquina devido a sua evolução no sentido vertical (ABBEY, 2012).

2.4 – Beneficiamento Têxtil

Segundo Salem (2005), o beneficiamento têxtil compreende um conjunto de atividades, que uma vez aplicadas ao substrato têxtil, dão a eles características técnicas e estéticas, exigidas pelo consumidor. Também poderíamos dizer que o beneficiamento têxtil pode ser entendido como o setor que cuida do enobrecimento dos substratos têxteis.

O setor de beneficiamento, dentro da área têxtil, é o setor que possui maior flexibilidade de mudança de processos, em comparação com outros tipos de manufatura, facilitando assim com o trabalho de pesquisa e com as mudanças propostas neste trabalho (CLARK, 2011)

Este setor, como em grande parte, do segmento têxtil possui a particularidade de ser constituída muitas vezes por mão de obra tradicional, formado por pessoas com de elevada e muita experiência prática. Entretanto, muitas vezes esta experiência não é registrada, nem mesmo as mudanças de processo que eventualmente sejam necessárias, como no caso da utilização do ácido cítrico, onde algumas empresas já o fazem, porém, sem o devido registro e acompanhamento dos processos. (KON, 2009).

2.5 – Sistema

Sistema é um conjunto de partes coordenadas entre si, que divide o beneficiamento têxtil para melhor compreensão, a saber (SENAI, 2012):

- Preparação;
- Tingimento ou estamparia;
- Acabamento.

2.5.1 – Preparação

Também conhecido como beneficiamento têxtil primário, é toda operação que consiste em preparar o substrato para receber coloração, também conhecido como processo de preparação do substrato têxtil (ALCANTARA, 1996).

Para exemplificarmos melhor, nesta etapa, que é de vital importância, para assegurar a perfeita ação dos corantes no beneficiamento têxtil secundário, serão apresentados a seguir os principais processos efetuados no beneficiamento têxtil primário (SALEM, 2005):

2.5.1.1 – Desengomagem

Processo aplicado somente aos tecidos planos, que consiste na remoção da goma aplicada ao fio de urdume (sentido do comprimento do tecido), do processo anterior a formação do tecido, conhecida por engomagem (ALCANTARA, 1996).

A função da engomagem é aplicar uma película aos fios de urdume, com a finalidade de melhorar a lubricidade e resistência destes fios, durante o processo de te cimento (PEREIRA, 2010).

Esta película, também conhecida como goma, é extremamente prejudicial aos processos de beneficiamento têxtil primário, pois faz com que o tecido plano não absorva os insumos, inclusive os corantes, nos processos posteriores de tingimento, ocasionando com isso, problemas de manchas ao substrato têxtil (CARR, 2005).

As engomagens mais comumente utilizadas no mercado tem como composição principal o amido de milho. (LIMA, 2001).

Existem dois tipos de desengomagens efetuadas na indústria têxtil, são elas: Desengomagem Enzimática e Desengomagem Oxidativa (ALCANTARA, 1995).

2.5.1.2 – Desengomagem Enzimática

Processo no qual se utiliza enzimas, mais especificamente a enzima α -amilase. Esta enzima reage com o amido, transformando-o em um polissacarídeo solúvel (SHORE, 2002b).

2.5.1.3 – Desengomagem Oxidativa

Processo onde se utiliza água oxigenada (H_2O_2), tecnicamente conhecida por peróxido de hidrogênio. Na desengomagem oxidativa, a retirada da goma se faz, pela oxidação do amido pelo peróxido de hidrogênio, reação esta que faz com que o amido contido na goma torne-se solúvel em água (CLARK, 2011).

Importante lembrar que somente se faz necessária a desengomagem nos tecidos planos, sendo que em artigos de malha não o é, por não haver necessidade de engomar os fios no processo de tecimento da malha (ABBEY, 2012).

2.5.1.4 – Limpeza ou Purga

Próxima etapa dos processos de preparação, que tem a função de remover as sujidades dos artigos têxteis (CARR, 2005).

Estas sujidades são formadas não só por elementos externos, tais como, poeiras, óleos e graxas, mas principalmente da “sujidade original” das fibras. A composição destas “sujidades originais” podem variar conforme a origem da fibra em questão e conseqüentemente, o processo de remoção destas também será diferenciado. (CLARK, 2011).

Para fibras naturais celulósicas, onde enquadra-se o algodão, que equivale a 75% da produção nacional segundo o Guia IEMI (2012) referente ao ano de 2011, a sujidade encontrada é basicamente constituída de ceras, pectinas, originais da fibra de algodão. Estas ceras e pectinas encontradas no algodão precisam ser removidas pelo simples fato destes constituintes fazerem com que a fibra fique hidrófoba, conseqüentemente fazendo com que a fibra também não absorva os insumos, principalmente os corantes, ocasionando manchas de tingimento. Sendo que a melhor forma de remoção destas é por um processo de saponificação. (CLARK, 2011)

O Processo de Limpeza, na qual aqui chamaremos de purga, por saponificação, consiste em submeter o artigo de algodão à uma solução de hidróxido de sódio à temperatura de ebulição da água, na qual esta solução, extremamente alcalina, irá reagir com estas “gorduras naturais” do algodão, transformando-a em sabão (solúvel em água). (SHORE, 2002b)

Contudo, a purga efetuada em artigos sintéticos, tendo o poliéster e a poliamida, seus principais representantes na indústria têxtil, deve ser feita de uma forma diferenciada (FOURNÉ, 1999).

Os óleos de encimagem aplicados com o objetivo de diminuir o atrito fibra/metal e/ou fibra/fibra e conseqüentemente a eletricidade estática das fibras sintéticas possuem este nome por serem óleos aplicados sobre a fibra. Sendo que a composição principal é basicamente óleos minerais e/ou a base de silicone, que diferentemente dos óleo vegetais, não são saponificáveis. Com isso, sua remoção se faz por meio da formação de uma emulsão óleo mais água, com o emprego de um tensoativo, sendo os óleos de encimagem a principal sujidade presente nestas fibras. (CARR, 2005)

2.5.1.5 – Alvejamento

Este processo realizado somente sobre os artigos já previamente purgados tem o objetivo de aumentar o grau de alvura original da fibra para que sua coloração original não interfira na coloração de tingimentos efetuados com cores médias ou claras e no caso de algodão a remoção de cascame, popularmente conhecidos como “piolhos”. Devido ao fato das fibras sintéticas já serem relativamente brancas em sua fabricação, este processo só é efetuado em fibras naturais (KARMAKAR, 1999).

Atualmente, a maior parte dos alvejamentos efetuados industrialmente, são feitos com a utilização de peróxido de hidrogênio, estabilizadores de peróxido e sequestrantes, que contribuirão para um melhor grau de alvura no final do processo. Em fibras celulósicas, o processo de purga e alvejamento são feitos simultaneamente. No caso de alvejamento “branco”, é adicionado um branqueador óptico composto por derivados do ácido stilbeno dissulfônico conforme demonstrado na Figura 2 (CLARK, 2011).

Figura 2. Ácido stilbeno dissulfônico

(Fonte: CLARK, 2011)

2.5.2 – Tingimento ou estamparia

Também conhecido como beneficiamento têxtil secundário, é a coloração a qual pode ser total (Tingimento), ou parcial (Estamparia). Os benefícios dos sequestrantes serão mais evidenciados nos processos de tingimento (HUMMEL, 2006).

Segundo Hummel, (2006) o ato de tingir significa dar cor ao substrato têxtil quer seja ele malha, tecido ou fio, mediante o uso de substâncias químicas solúveis em água denominadas corantes.

Dependendo do tipo de fibra, os substratos têxteis podem ser tintos utilizando diferentes tipos de corantes, conforme descrito na Tabela 1, os principais corantes utilizados na indústria têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000)

Tabela 1. Principais Corantes Utilizados na Indústria Têxtil (GUARATINI, 2000).

Tipos de Corantes	Principais Fibras a serem tintas
Direto	Algodão/Viscose
Reativo	Algodão/Viscose
Ácido	Poliamida/Seda/Lã
Disperso	Poliéster
Básico	Acrílica

2.5.3 – Acabamento

Também conhecido como beneficiamento têxtil terciário ou final é a etapa do beneficiamento têxtil que modifica, para melhor, as características físico-químicas do substrato, após o tingimento. A operação mais significativa efetuada durante esta etapa é o amaciamento, que é a aplicação de um amaciante ao substrato, proporcionando, características diferenciadas tais como: maciez, brilho, lisura e lubricidade. (PEREIRA, 2010).

2.6 – Auxiliares Utilizados nos Processos de Beneficiamento Têxtil

Entende-se como auxiliares têxteis, todo e qualquer produto químico utilizado nos processos de beneficiamento têxtil, atuando como coadjuvante dos processos, principalmente nos processos de tingimento, onde a utilização destes produtos é de vital importância para o processamento perfeito dos substratos têxteis (SHORE, 2002a).

2.6.1 – Sequestrantes

Os agentes sequestrantes têm a função de complexar íons responsáveis pela dureza da água, principalmente os íons cálcio (Ca^{+2}), magnésio (Mg^{+2}) e ferro (Fe^{+2}). São responsáveis, portanto, pelo aumento da estabilidade dos sistemas onde os mesmos são empregados, pois a presença de elevadas concentrações de dureza ou ferro, proporciona problemas de processo, tais como, precipitação de corantes e sabões, proporcionando queda no rendimento tintorial do processo, ou mesmo manchas, formação de carbonato de cálcio em meio fortemente alcalino, ocasionando incrustações nos equipamentos, principalmente nos locais onde ocorre a troca térmica do sistema (HUMMEL, 2006).

Na Tabela 2, demonstram-se os referenciais de dureza de água (OLIVEIRA, 2009)

Tabela 2. Referência de Dureza de Água (OLIVEIRA, 2009)

Classificação	mg $\text{CaCO}_3\text{.L}^{-1}$
 muito mole	0 a 70 mg.L ⁻¹
mole (branda)	70-135 mg.L ⁻¹
média dureza	135-200 mg.L ⁻¹
dura	200-350 mg.L ⁻¹
muito dura	mais de 350 mg.L ⁻¹

No caso de alta concentração de ferro, o mesmo pode ocasionar problemas com o alvejamento de fibras celulósicas, não atingindo o grau de alvura desejado. Nos casos de alvejamentos com peróxido de hidrogênio, os quais são mais comum, pode ocorrer um problema conhecido como “dano catalítico”, onde o peróxido de hidrogênio ao encontrar uma concentração elevada de ferro no substrato celulósico, reage ocasionando a destruição da celulose naquele ponto, podendo ocasionar pequenos furos no substrato e no caso de alvejamento de fios a perda de sua resistência (SHORE, 2002a).

Importante citar que as altas concentrações de cálcio ou ferro encontradas no sistema, não somente são provenientes da água e/ou tubulações, mas também do próprio substrato. No caso do algodão, dependendo da região que é plantado, podem ocorrer níveis indesejáveis de cálcio, magnésio e ferro no próprio algodão, o qual impreterivelmente serão dissolvidos na água do processo, trazendo os mesmos problemas de águas com elevada dureza. (SHORE, 2002a)

O grande problema é o fato de que atualmente grande parte dos sequestrantes utilizados nos processos de beneficiamentos têxteis são compostos por derivados dos ácidos fosfônicos tais como: ácido aminotrimetileno fosfônico (ATMP), ácido hidroxietileno – 1,1 – difosfônico 60 (HTMP), ácido metilenodietileno pentatriamida fosfônico (DTMP). O grande problema acarretado por estes ácidos é a presença de fósforo em sua formulação. (DEMADIS, 2005)

Com base nestes fatos, a utilização de um sequestrante eficaz e isento de fósforo trará benefícios aos efluentes. (SHORE, 2002a)

2.6.2 – Reguladores de pH

Atualmente, todo e qualquer processo têxtil onde haja a necessidade de se obter pH na faixa de 4,0 – 5,0, ou mesmo, na neutralização de processos alcalinos, utiliza-se na grande maioria dos casos ácido acético (SALEM, 2005).

O acerto do pH ácido é feito principalmente nos tingimentos de poliéster e poliamida, utilizando-se corantes dispersos e ácidos mono e dissulfonados respectivamente, onde ambos os tingimentos ocorrem em pH aproximado de 4,0 – 5,0 (CLARK, 2011)

Porém, este ácido além de possuir forte odor, sendo extremamente tóxico por inalação, causando graves problemas a saúde ocupacional das empresas, é comercialmente controlado pela Polícia Federal conforme Lei 10.357/2001 de 2001 e respectiva portaria 1274/03 que descreve os produtos que necessitam de licença prévia para aquisição, dificultando o acesso por empresas de pequeno ou médio porte. Estes problemas não ocorrem com o ácido cítrico, pois além de ser inodoro e notadamente menos nocivo a saúde humana, não há qualquer necessidade de obtenção de licenças especiais para compra deste produto (DPF, 2003).

Outro fator importante a ser citado é o fato do ácido cítrico, por ser de origem natural, sua biodegradabilidade é superior ao ácido acético, facilitando com isso, os processos finais dos tratamentos de efluente efetuados pela empresa (BRQUIM, 2012).

2.6.3 – Dispersantes para Corantes Dispersos

Os corantes dispersos constituem de uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de poliéster e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 μm) (GOMES, 2008).

Usualmente, o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, poliamida, poliéster e poliácrlonitrila. Porém, sua principal aplicação comercial é em tingimentos de poliéster (SALEM, 2005).

Atualmente, o principal produto utilizado como agente dispersante para corantes dispersos, tem como base o naftaleno sulfonato de sódio, porém, sem nenhuma outra aplicação no processo de tingimento de fibras de poliéster. Com isso, outro produto com ação dispersante e outra função secundária, poderia diminuir o número de produtos utilizados no processo. (CLARK, 2011)

2.6.4 – Dispersão de Oligômeros

Durante a fabricação da fibra de poliéster, respectivamente em sua reação de polimerização, há a formação de outros compostos resultantes desta reação, compostos como monômeros, acetaldeídos e oligômeros, os quais são substâncias de baixa massa molecular e que durante os processos posteriores de tingimento das fibras se desprendem ocasionando problemas de tingimento e incrustações indesejadas nos equipamentos (ROMÃO et.al, 2009).

Nos processos de tingimento de poliéster, o aparecimento de oligômeros (compostos de baixo peso molecular) são extremamente prejudiciais, pois eles podem se redepositar sobre os substratos têxteis, na forma de um pó branco, como também, em casos extremos, ocasionar o entupimento das tubulações do equipamento em longo prazo. (CLARK, 2011)

Como o oligômero não é solúvel em água, faz-se necessária a utilização de um produto auxiliar com poder de dispersão destes compostos. (ROMÃO et.al, 2009)

2.6.5 – Auxiliar de lavagem de Corantes Reativos

Corante Reativos são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capazes de formarem ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tiól das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. (CLARK, 2011)

Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm o grupo azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é do tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona, como demonstrado na reação abaixo nas Equações 1 e 2 respectivamente: (ROSA, 2010a)

A ligação química efetuada do corante com a fibra é uma ligação covalente, a qual acontece devido a uma reação de hidrólise ocorrida com o corante em pH alcalino, ocorrerá não somente com o corante já depositado na fibra, mas também fora da fibra sem haver ligação alguma com o substrato. Com isso, o corante reagido e não fixado ao substrato, irá permanecer superficialmente na fibra ocasionando problemas posteriores de solidez. Para tal, a remoção deste corante não fixado é de vital importância para a qualidade final do produto (SHORE 2002a).

2.7 – Ácidos Hidroxicarboxílicos

Ácidos α -hidroxicarboxílicos, ou simplesmente hidroxicarboxílicos são substâncias similares aos aminoácidos. Também são encontrados em muitos alimentos e geralmente são utilizados como conservantes, devido às suas propriedades antioxidantes. Por evitar o envelhecimento da pele, são utilizados em cosméticos. São utilizados como agentes complexantes de metais como cálcio, magnésio e ferro. Estes α -hidroxiácidos podem, portanto, formar compostos que eliminam os metais presentes tanto na água quanto no substrato. Os ácidos α -hidroxicarboxílicos mais conhecidos são os ácidos cítrico (presente principalmente no limão), glicólico (cana de açúcar), tartárico (vinhos, na forma de sal de potássio e sódio), láctico (leite) (CUIN, 2004).

2.8 – Ácido Cítrico

Até 1923, o ácido cítrico era obtido a partir do citrato de cálcio e monopolizado por um cartel italiano. A partir deste ano, começou a ser produzido por um novo processo de fermentação a custos inferiores e quebrando assim este cartel. Hoje em dia, praticamente todo o ácido cítrico produzido mundialmente é produzido por algum tipo de processo de fermentação sendo eles. (COLDEBELA, 2009)

- Processo Koji: no qual o substrato é sólido, sendo utilizada uma linhagem específica de *Aspergillus Níger*;
- Processo de fermentação em superfície: o micélio do fungo (*A. niger*) que cresce sobre a superfície do meio de cultura estático, sendo o produto da fermentação recolhido do meio;
- Processo de fermentação por cultura submersa: o fungo se desenvolve inteiramente submerso no meio de cultura líquido sob agitação (assegurando a homogeneidade tanto da distribuição dos microrganismos quanto dos nutrientes).

2.8.1 – Histórico

No século VIII, já se conhecia a natureza ácida dos sucos de lima e limão. Porém, somente em 1784 este ácido foi isolado pelo químico Carl Wilhem Scheele, cristalizando-o a partir do suco de limão (ANDRADE, 2009).

Na Itália houve início a produção industrial do ácido cítrico, por meio da purificação de frutas cítricas. Esse país foi o detentor da produção deste ácido até o desenvolvimento da produção pelo processo microbiológico utilizando o fungo *Aspergillus Níger*, quebrando assim este monopólio. Este novo processo fez com que os preços mundiais do ácido cítrico caíssem consideravelmente (KOLICHESKI; SOCCOL, 1995).

2.8.2 – Características do Ácido Cítrico

O ácido cítrico é um ácido orgânico tricarboxílico presente na maioria das frutas, sobretudo em cítricos como o limão e a laranja. (WEIL, 2004) Sua fórmula química é $C_6H_8O_7$ e sua fórmula estrutural está representado na Figura 3 (SHORE, 2002a).

Figura 3. Fórmula Estrutural do Ácido Cítrico
(Fonte: SHORE, 2002)

A acidez do ácido cítrico é devida aos três grupos carboxilas -COOH que perdem um próton em soluções. Como consequência, forma-se um íon citrato. Os íons citratos são bons controladores de pH de soluções ácidas. Estes formam sais denominados citratos com muitos íons metálicos. O citrato de cálcio ou "sal amargo" é um importante citrato, utilizado geralmente na preservação e condimentação dos alimentos. (WEIL, 2004)

Segundo Shore, (2002a), o ácido cítrico, bem como outros ácidos tais como os ácidos tartárico, oxálico, glucônico e málico, possuem ação quelante de íons metálicos, podendo ser utilizados como suavizadores de água, reagindo principalmente com os íons de cálcio e magnésio, prejudiciais aos processos de beneficiamento têxtil.

As Tabelas 3 e 4 mostram respectivamente as características do ácido cítrico e sua solubilidade em água

Tabela 3. Propriedades físico químicas do ácido cítrico

Fórmula molecular	C₆H₈O₇
Massa molar	192,123 g.mol ⁻¹
Aparência	sólido branco e cristalino
Densidade	1,665 g/cm ³
Ponto de fusão	153 °C
Ponto de ebulição	Decompõe-se a 175 °C
Acidez (pKa)	pKa1=3.15 pKa2=4.77 pKa3=6.40
Propriedades termoquímicas	
Entalpia padrão de formação $\Delta_f H^\circ_{298}$	-1543,8 KJ.mol ⁻¹
Entropia molar padrão S°_{298}	252,1 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Capacidade calorífica molar C_p 298	226,5 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

Tabela 4. Solubilidade do ácido cítrico

Temperatura (°C)	g.100.g ⁻¹ de solvente
10	54,0
20	59,2
30	64,3
40	68,6
50	70,9
60	73,5
70	76,2
80	78,8
90	81,4
100	84,0

2.8.3 – Produção do Ácido Cítrico

A maior parte da produção mundial do ácido cítrico é a partir da fermentação da sacarose pelo fungo *Aspergillus Níger* (ROCHA, 2009).

A preparação do ácido cítrico envolve várias fases como a fermentação aeróbica da sacarose pelo *Aspergillus* e posterior separação do ácido cítrico por precipitação com a utilização de hidróxido de cálcio e, por fim, a adição de ácido sulfúrico para que seja feita a decomposição do ácido cítrico. Após a eliminação de impurezas por carvão ativado e posterior secagem, o produto pode ser embalado para ser comercializado. (PASTORE, 2011).

A Figura 4 demonstra um fluxograma simplificado da produção de ácido cítrico por fermentação utilizando-se o *Asprgillus Níger*.

Figura 4: Fluxograma de produção do ácido cítrico (LINTOMEN, 1999)

Dados de 2008 demonstram que mundialmente 71% do ácido cítrico produzido são utilizados nas indústria alimentícia e de bebidas, 18% na farmacêutica e 6% é destinado a detergentes e produtos de limpeza e 5% em outros usos industriais (WEIL, 2004b).

2.9 – Aspectos Ambientais

A Agenda 21 se define como um compromisso em prol da sustentabilidade firmado na RIO-92. Este compromisso se destaca por mais de 2,5 mil recomendações práticas visando implementar um novo modelo de desenvolvimento socioeconômico e ambiental, construído para melhorar e resguardar a qualidade de vida das gerações futuras (MMA, 2015).

O maior avanço da Agenda 21 é sua elaboração como processo amplamente participativo para construção de consensos e cenários de futuro. Propõe padrões mínimos aceitos pelos seus signatários para harmonizar as questões socioeconômicas e ambientais, com a assinatura de compromissos em regime de co-responsabilidade entre os diversos atores sociais, concretizados em um Plano de Desenvolvimento Sustentável ou similar. (MMA, 2015)

O objetivo maior da Agenda 21 é servir de subsídio à elaboração e implementação de políticas públicas, orientadas para o desenvolvimento sustentável. Os processos em andamento mostram que a Agenda 21, além de ser um instrumento de promoção do desenvolvimento sustentável, é também um poderoso instrumento de gestão democrática das cidades e validação social das propostas do Estatuto da Cidade e seus Planos Diretores. (MMA, 2015).

Não obstante, há a lei 12.305/10 DE 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Esta lei prevê a prevenção e a respectiva redução na geração de resíduo, como proposta principal esta lei abrange o consumo sustentável e uma série de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização de resíduos sólidos, como também, a destinação ambientalmente adequada dos resíduos sólidos que por ventura não poderão ser reciclados. (MMA, 2010).

Segundo dados da CETESB de 2009, atualmente o setor têxtil brasileiro investe aproximadamente US\$ 1 bilhão anualmente para a manutenção de seus parques fabris seguindo todas as legislações ambientais vigentes (BASTIAN; BACCO, 2009).

Dados da CETESB de 2009 também indicam o crescimento de faturamento do setor paulista na ordem de 5% no ano de 2007, elevando o faturamento de 12,5 bilhões de dólares em 2006 para 13,1 bilhões de dólares em 2007, fato este que só foi possível pela diversificação de produção do empresário e foco em artigos de maior valor agregado, driblando assim, a forte concorrência de artigos de menor valor agregado vindo do continente asiático. Outro fator preponderante para este crescimento foi aumento das exportações no mesmo período (5%), sendo o estado de São Paulo o principal responsável por esse aumento vigente (BASTIAN; BACCO, 2009).

Não obstante, os dados da CETESB, a preocupação com os aspectos ambientais hoje em dia, vem sendo tema de vários debates e reuniões, como no caso do Rio +20 e a Agenda 21. (RIO+20, 2015)

Além dos investimentos mencionados, outro ponto importante a ser ressaltado é a constante busca pela redução do consumo de água, principalmente das empresas beneficiadoras de tecidos, fato este demonstrado na ITMA (Internationale Textilmaschinen Ausstellung) 2011, (Barcelona, Espanha), onde os principais fabricantes de equipamentos para tinturaria expuseram equipamentos que utilizam o mínimo de água em seu processamento. (ITMA, 2015).

Somente para ilustrar, considerando-se que o artigo têxtil é tinto, lavado ou estampado e que, para tanto, utiliza-se um volume expressivo de água, em torno de 50 a 100 litros para cada quilograma beneficiado, alcança-se um alarmante consumo médio mundial de água de aproximadamente 150 bilhões de metros cúbicos por ano (RUSCHIONI, 2007).

Invariavelmente toda essa água consumida, será transformada em efluente químico contendo produtos químicos em geral, tais como: corantes, surfactantes, sais dissolvidos e matéria orgânica em geral. Isto faz com que haja a necessidade de buscar produtos químicos com menor impacto ambiental. Como indicado na Tabela 5 os ácidos orgânicos e os auxiliares têxteis representam juntos 14% do DQO (Demanda Química de Oxigênio) lançados em um efluente têxtil (SILVA FILHO, 1994).

Sendo o DQO (demanda química de oxigênio), a quantidade necessária de oxigênio para oxidar uma determinada matéria orgânica, biodegradável ou não, por meio de um agente químico oxidante forte. Ou seja, quanto menor o valor do DQO, mais rápido o efluente será oxidado, conseqüentemente, se biodegradar. (VALENTE;PADILHA; SILVA, 2007).

Tabela 5. Caracterização do Efluente Têxtil (SILVA FILHO, 1994)

Grupo de Produtos	% sobre a DQO total
Agentes de Engomagem	75
Detergentes e Umectantes	18
Auxiliares de Tingimento	7
Ácidos Orgânicos	7
Preparação da Fiação	3
Redutores	3
Corantes/Branqueadores Ópticos	1
Outros	2

2.10 – Avaliação dos Impactos Ambientais

Os processos industriais produzem efluentes, sejam estes sólidos, líquidos ou gasosos, em maior ou menor quantidade, tornando-se imprescindível o seu tratamento, de modo que obedçam aos padrões ambientais estabelecidos pela legislação, mais especificamente as Resoluções Nº 020 de 1986 e Nº 274 de 2000 do CONAMA (1986 e 2000).

Considerando esses fatores e considerando que para cada quilograma de material têxtil beneficiado há um consumo em torno de 50 a 100 litros de água, que após os processos obrigatoriamente os efluentes líquidos precisarão ser tratados. Assim a diminuição da carga de produtos químicos lançados ao meio ambiente ou a busca por produtos “sustentáveis” é de vital importância para a sobrevivência das indústrias de beneficiamento têxtil (RUSCHIONI, 2007).

A resolução CONAMA 357/2005 de 17/03/2005, conforme descrito nas Tabelas 6 e 7, fixa os padrões para o lançamento de efluente nos cursos de rios.

Tabela 6. Alguns parâmetros para lançamento de substâncias Inorgânicas (CONAMA, 2005)

Parâmetros Inorgânicos	Valores Máximos
Alumínio dissolvido	0,1 mg/L Al
Arsênio total	0,01 mg/L As
Bário total	0,7 mg/L Ba
Chumbo total	0,01mg/L Pb
Cianeto livre	0,005 mg/L CN
Cloreto total	250 mg/L Cl
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L Cl
Cobalto total	0,05 mg/L Co
Cobre dissolvido	0,009 mg/L Cu
Parâmetros Inorgânicos	Valores Máximos
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo total	(ambiente lêntico) 0,020 mg/L P
Fósforo total (ambiente lêntico)	0,025 mg/L P
Fósforo total (ambiente lótico)	0,1 mg/L P
Lítio total	2,5 mg/L Li
Manganês total	0,1 mg/L Mn
Mercúrio total	0,0002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	10,0 mg/L N
Nitrito	1,0 mg/L N
Prata total	0,01 mg/L Ag
Sulfato total	250 mg/L SO ₄
Sulfeto (H₂S não dissociado)	0,002 mg/L S
Zinco total	0,18 mg/L Zn

Tabela 7. Alguns parâmetros para lançamento de substâncias orgânicas (CONAMA, 2005)

Parâmetros Orgânicos	Valores Máximos
Acrilamida	0,5 µg/L
Alacloro	20 µg/L
Atrazina	2 µg/L
Benzeno	0,005 mg/L
Benzidina	0,001 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,05 µg/L
Benzo(a)pireno	0,05 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,05 µg/L
2-Clorofenol	0,1 µg/L
Criseno	0,05 µg/L
1,2-Dicloroetano	0,01 mg/L
1,1-Dicloroetano	0,003 mg/L
2,4-Diclorofenol	0,3 µg/L
Diclorometano	0,02 mg/L
Etilbenzeno	90,0 µg/L
Fenóis totais	0,003 mg/L C ₆ H ₅ OH
Glifosato	65 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,01 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,0065 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,05 µg/L
Metoxicloro	0,03 µg/L
Pentaclorofenol	0,009 mg/L
Tetracloroeto de carbono	0,002 mg/L
Tetracloroetano	0,01 mg/L
Tolueno	2,0 µg/L
Toxafeno	0,01 µg/L
Tricloroetano	0,03 mg/L
2,4,6-Triclorofenol	0,01 mg/L
Xileno	300 µg/L

Os principais sequestrantes utilizados na indústria têxtil tem em sua composição o fósforo, tais como: ATMP demonstrado na Figura 5, HTMP demonstrado na Figura 6 e DTMP, demonstrado na Figura 7 (SHORE, 2002). Conforme a resolução do CONAMA demonstrado na Tabela 6 há restrição para a emissão de fósforo ao meio ambiente.

Figura 5: ATMP
(Fonte: SHORE 2002b)

Figura 6: HEPD
(Fonte: SHORE 2002b)

Figura 7: DTMP
(Fonte: SHORE 2002b)

2.11 – Impactos Sobre a Saúde Ocupacional

Cada vez mais, quer seja por exigências trabalhista, ou mesmo pela conscientização do empresariado, a preocupação com seus colaboradores vem crescendo, e em virtude deste fato, as empresas cada vez mais buscam também produtos químicos que proporcionem menor impacto a saúde ocupacional. (MTE, 2015)

A saúde ocupacional é regida pela norma regulamentadora nº15 (NR-15) do Ministério do Trabalho, a qual cita os limites máximos de exposição que o funcionário pode sofrer com determinado produto químico. (MTE, 2014)

A NR-15 (2015) menciona alguns ácido utilizados na indústria têxtil, porém, não menciona o ácido cítrico, ou seja, a empresa que adotar este ácido em sua produção terá menores problemas com legislações trabalhistas e principalmente com o bem estar de seus colaboradores.

Os valores fixados na Tabela 8 são válidos para absorção apenas por via respiratória, onde foi relacionado a título de comparação com o ácido fórmico, também utilizado na indústria têxtil, porém, em menor quantidade. (MTE, 2015)

Tabela 8. Limites máximos de tolerância de absorção por via respiratória (NR-15, 2015)

Produto Químico	Jornada de até 48 horas semanais		Insalubridade
Limite de Tolerância	ppm*	mg.(m ³) ^{-1**}	
Ácido Acético	8	20	Médio
Ácido Fórmico	4	7	Médio
Ácido Cítrico	Não há valores mencionados para este ácido pela NR-15		

*ppm - partes de vapor ou gás por milhão de partes de ar contaminado.

**mg.(m³)⁻¹ - miligramas por metro cúbico de ar.

(Fonte: portal.mte.gov.br)

Além dos problemas de insalubridade e limites máximos de exposição, outro fator importante a ser relacionado é o comparativo de toxicidade dos ácidos em questão (BRQUIM, 2015).

A Tabela 9 demonstra o comparativo de toxicidade do ácido cítrico em comparação aos ácidos acético e fórmico.

Tabela 9. Toxicidade Comparativa dos Ácidos

Produto	Toxicidade Oral LD50 (ratos)	Toxicidade Inalatória LD50 (ratos)
Ácido Acético	3.310 mg.kg ⁻¹	11,4 mg.L ⁻¹ em 4h
Ácido Fórmico	1.100 mg.kg ⁻¹	7,4 mg.L ⁻¹ em 4h
Ácido Cítrico	11.700 mg.kg ⁻¹	n.a.

(BRQUIM, 2012)

2.12 – Colorimetria

A Colorimetria pode ser conceituada como um procedimento analítico através do qual se determina a concentração de cor mediante a absorção de energia radiante (luz) (TIANO, 2015).

A luz pode ser entendida como uma forma de energia, de natureza ondulatória, caracterizada pelos diversos comprimentos de onda (λ , expressos em μm ou nm) e que apresenta a propriedade de interagir com a matéria, sendo que parte de sua energia é absorvida e o restante é refletida, com isso, os três fatores básicos para ter uma cor são: luz, objeto e observador (TIANO, 2009).

A luz branca, que é a união de todas as cores, ao incidir sobre um objeto irá absorver todas as cores, refletindo somente a cor do objeto, que será identificada pelo observador. A Figura 8 demonstra o espectro de luz (DE SOUZA; DA CUNHA; DE SOUZA, 2014).

Figura 8 – Espectro eletromagnético da luz
(DE SOUZA; DA CUNHA; DE SOUZA, 2014)

2.12.1 – Espaço de cor CIE $L^*a^*b^*$

Segundo Barcellos (2011), a principal função de um espaço de cor é poder indicar a diferença entre duas cores e poder quantificá-la.

Com isso em 1976 a CIE, conhecida também como ICI, instituição criada em 1913, recomendou a utilização do espaço de cor CIE $L^* a^* b^*$ conforme demonstrado na Figura 9. (BARCELLOS, 2011)

Figura 9 – Espaço de cor CIE $L^* a^* b^*$ (BARCELLOS, 2011)

Para a demonstração dos resultados de tingimento deste trabalho, foi utilizado o valor de ΔE que segundo Barcellos (2011) significa a medição final ou resultado de uma formulação matemática de todas as outras diferenças, como:

- ΔL – Diferença de luminosidade – significa quanto maior a luminosidade mais clara será a amostra. No caso do ΔL , quando o valor é positivo significa que a amostra está mais clara; se valor está negativo, a amostra está mais escura;
- Δa – Diferença de cor no eixo vermelho/verde – significando se o valor for positivo a amostra estará mais avermelhada, ou se negativo, mais esverdeada
- Δb – Diferença de cor no eixo azul/amarelo – significando se o valor for positivo a amostra estará mais amarelada, ou se negativo, mais azulada.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)}$$

Equação (3)

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes experimentais realizados nesta dissertação tiveram o objetivo de representar, de forma fiel, os processos industriais realizados na indústria têxtil, com o objetivo de comprovar a viabilidade não somente técnica, como comercial, da substituição do ácido acético pelo ácido cítrico, nos processos de tingimento de poliéster e poliamida.

Atualmente, grande parte das empresas de beneficiamento têxtil adotam os testes utilizados nesta pesquisa em seus departamentos de controle de qualidade. Porém, como há pouco registro sobre estas informações ou mesmo devido a confidencialidade que algumas empresas adotam, não foi possível dados concretos referente a nomes de empresas que os utilizam, contudo, os testes realizados representam da forma mais fiel possível os testes atualmente realizados nestas empresas (RODRIGUES, 1997).

Importante citar que os testes foram efetuados em escala laboratorial, sendo que testes em escala industrial poderão ser realizados em estudos futuros.

3.1 – Materiais

3.1.1 – Equipamentos:

- Balança Analítica (Gehaka AG 200, Brasil, 2010); Espectrofotômetro UV-VIS (Konika Minolta Modelo CM 3600d, Estados Unidos, 2010, demonstrado no ANEXO I); HT (Mathis ALT-1, Brasil 2012, demonstrado no ANEXO F); Rama piloto Mathis (DH5, Brasil 2012); Cabine de Luz (Macbeth Modelo Spectralight III, Estados Unidos, 2012) pHmetro (Quimis, Brasil, 2010); Agitador Magnético com aquecimento (Biomix 78 HW-1, Brasil, 2010); Bureta para titulação (Pyrex, Brasil, 2014); Kitassato para filtração a vácuo (Pyrex, 2011), Papel de Filtro qualitativo (Nalgon, 80 g.m⁻²)
- Têxteis provenientes do mercado local: ½ Malha 100% Poliéster previamente purgada; (Conformatec Indústria Têxtil); ½ Malha 100% poliamida 6 previamente purgada; (SENAI Francisco Matarazzo);

3.1.2 – Reagentes/Produtos Químicos

Foram descritos neste tópico todos os produtos químicos utilizados, quer sejam produtos químicos básicos ou produtos químicos auxiliares e corantes, onde os produtos químicos utilizados são de grau analítico.

- Água Destilada; Ácido Acético Glacial 99,5% (Quimesp); Ácido Cítrico Anidro 99,5% (CAAL); Hidróxido de Sódio 50% (Quimesp); Ladiquest 1097 (Sequestrante – Fabricante: Clariant); Setamol WS (Dispersante de Corante Disperso – Fabricante: BASF); Corante Disperso Turquesa Quimacron C-2GN – Fabricante: Quimanil; Corante Ácido Turquesa Quimanylon N-5G (Acid Blue 9) – Fabricante: Quimanil; Nylofixn PAN (Fixador de poliamida – fabricante Clariant); Preto de Eriocromo T (Quimesp); Cloreto de cálcio (Quimesp).

3.2 – Métodos

3.2.1 – Preparo das soluções de ácido acético e ácido cítrico

O experimento em questão teve o objetivo de comparar a capacidade, dos ácidos em acento de pH, partindo-se de um pH neutro em água destilada. Os respectivos ácidos foram adicionados a 1 litro de água à 25°C, em agitador magnético, adotando-se um intervalo de adição de 0,5 mL de uma solução a 10% em volume do ácido até totalizar 7,0 mL, efetuando-se a medição do pH após 3 minutos contados a partir da adição do ácido.

3.2.2 – Neutralização de solução alcalina padronizada com ácido acético e ácido cítrico.

Esse experimento visou a quantificação do volume de ácido necessário para a neutralização de uma solução alcalina.

Para os testes foram utilizadas duas concentrações alcalinas, sendo 1,0 mL.L⁻¹ e 3,0 mL.L⁻¹ de hidróxido de sódio 50%.

A concentração alcalina foi baseada em um processo fracamente alcalino, como nos casos de limpezas de artigos artificiais como a viscose e em uma concentração alta de álcali, como a utilizada em um processo de alvejamento com peróxido de hidrogênio em algodão. (CLARK, 2011)

O experimento baseou-se na neutralização de uma solução alcalina contendo as respectivas quantidades de hidróxido de sódio, com posterior titulação com a solução a 10% dos ácidos, sendo a mesma solução utilizada no item 3.2.1 até pH 7,0 – 7,1, com a ajuda de um pH-metro, representando a quantidade de ácido necessária para a neutralização de uma solução alcalina.

3.2.3 – Substituição dos Sequestrantes

Foi determinado por complexometria a quantidade em mg de CaCO_3 que um grama de produto sequestra. Este teste é denominado de HAMPSHIRE TEST, por algumas empresas. (COGNIS – BRASIL, 2010)

Para tal, em um becker de 250 mL contendo 1 g do sequestrante, foram adicionado 80 mL de água destilada, juntamente com 10 mL de uma solução à 2% de carbonato de sódio. O pH foi ajustado para 11 com hidróxido de sódio à 2%, sendo posteriormente titulada com uma solução de Cloreto de Cálcio dihidratado contendo 48,7g por litro de água destilada.

A determinação do poder sequestrante é determinada pela Equação 3:

$$\text{mg CaCO}_3 = \frac{33,15 \times V \text{ gasto CaCl}_2}{\text{peso da amostra}} \quad \text{Equação (4)}$$

Após a realização dos testes preliminares, foi feito um tingimento de Poliéster e outro de Poliamida, simulando uma dureza de 200 ppm de CaCO_3 no banho com o objetivo de verificar a diferença de rendimento tintorial de um tingimento com uma água dura e água normal de abastecimento, principalmente avaliando a performance do ácido cítrico no acerto no pH de uma banho com alta dureza.

A água normal citada é uma água comum de abastecimento, fornecida pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico de São Paulo), no mês de janeiro de 2015 no bairro do Brás sem quaisquer tratamentos prévios.

O tingimento do Poliéster foi efetuado seguindo os parâmetros normais de um tingimento a 130°C conforme Figura 10, e os insumos utilizados demonstrados na Tabela 10, utilizando-se um equipamento HT (MATHIS) de escala laboratorial (CLARK, 2011).

Figura 10: Gráfico do Tingimento de Fibra de Poliéster **Tabela 10.** Formulações de Tingimento do Poliéster

Testes	1	2	3	4	5	6
Tipo de Água	Água de abastecimento			Água Dura		
Corante Turquesa Quimacron C-2GN	2,0 %					
Ácido Cítrico	0,5 g.L ⁻¹			0,5 g.L ⁻¹		
Ácido Acético	0,5 g.L ⁻¹		0,5 g.L ⁻¹	0,5 g.L ⁻¹		0,5 g.L ⁻¹
Ladquest 1097	0,5 g.L ⁻¹			0,5 g.L ⁻¹		

O tingimento da Poliamida 6 foi efetuado seguindo os parâmetros normais de um tingimento a 96°C conforme Figura 11, e os insumos utilizados demonstrados na Tabela 11, utilizando-se um equipamento HT de escala laboratorial (CLARK, 2011).

Após efetuado o tingimento em ambas as fibras, foi efetuada a leitura por espectrometria de reflectância, com o objetivo de verificar as possíveis diferenças de cor entre os tingimentos efetuados.

Figura 11: Gráfico do Tingimento de Fibra de Poliamida (CLARK, 2011) **Tabela 11.** Formulações de Tingimento da Poliamida

Testes	1	2	3	4	5	6
Tipo de Água	Água de abastecimento				Água Dura	
Acid Blue 9	2,0 %					
Ácido Cítrico	0,5 g.L ⁻¹				0,5 g.L ⁻¹	
Ácido Acético	0,5 g.L ⁻¹		0,5 g.L ⁻¹	0,5 g.L ⁻¹		0,5 g.L ⁻¹
Ladiquest 1097			0,5 g.L ⁻¹	0,5 g.L ⁻¹		

* Sequestrante produzido pela Clariant

3.2.4 – Substituição dos Auxiliares de Tingimento pelo Ácido Cítrico.

Foram efetuadas a substituição dos dispersantes e igualizantes de tingimento de poliéster, utilizados no tingimento das fibras de poliamida e poliéster, com o objetivo de verificar a eficácia do mesmo contra os auxiliares comumente utilizados no mercado. No caso deste estudo, foi efetuada a substituição dos igualizantes e dispersantes para tingimento de fibras de poliéster. (CLARK, 2011)

3.2.4.1 – Substituição dos Dispersantes de Poliéster pelo Ácido Cítrico

O teste de dispersão de corantes dispersos visa determinar a capacidade do dispersante em manter o corante disperso, utilizado no tingimento das fibras de Poliéster, na forma dispersa no meio, evitando a aglutinação do corante e consequente problemas no tingimento (CLARK, 2011).

O procedimento baseia-se em um processo de tingimento a 130°C por 30 minutos, sem o substrato têxtil com posterior filtração a vácuo em papel de filtro do banho de tingimento, sendo utilizado para o processo de tingimento: 3g.L⁻¹ de Corante Disperso Turquesa Quimacron C-2GN. (Fabricante: Quimanil, São Paulo, Brasil), 2g.L⁻¹ do Dispersante a ser testado, com o pH ajustado em 4,0 com ácido acético.

Os testes foram realizados conforme a Tabela 12. Foi efetuado também, como controle, um processo sem produtos auxiliares, utilizando-se somente o corante.

Tabela 12. Formulações dos testes de dispersão

Testes	1	2	3	4
Ácido Acético	pH 4,0	pH 4,0		
Ácido Cítrico	-		pH 4,0	0,5 g.L ⁻¹
Setamol WS*	-	2,0 g.L ⁻¹	2,0 g.L ⁻¹	

* Dispersante a base de naftaleno sulfonado produzido pela BASF

3.2.4.2 – Substituição dos Igualizantes de Poliéster pelo Ácido Cítrico

O respectivo teste tem como objetivo avaliar o poder de igualização do ácido cítrico em um processo de tingimento a 130°C.

Neste procedimento, conforme método desenvolvido pelo autor, foram cortadas 4 pequenas amostras de uma malha 100% poliéster contendo 1g cada, tintas previamente com corantes de molécula média, das respectivas cores: vermelha (1% escarlata 3 GL, Quimanil, São Paulo Brasil), amarela (1% amarelo C-3G 200, Quimanil, São Paulo Brasil), azul (1% azul C-2R, Quimanil, São Paulo Brasil) e uma purgada sem tingimento, sendo todas costuradas por uma das extremidades e efetuados um processo semelhante à um tingimento comum, porém sem corante.

Foi avaliada a função do ácido cítrico como igualizante. Para tal, fizemos os testes conforme a Tabela 13. Foi feito também um processo sem produtos auxiliares, como controle.

O poder de igualização de um auxiliar têxtil, representa a capacidade do auxiliar de tingimento (igualizante) proporcionar um tingimento uniforme, sem manchas e/ou pintas e com o mesmo rendimento tintorial.

Tabela 13. Formulações dos testes de igualização

Testes	1	3	4	5
Ácido Acético	pH 4,0	pH 4,0		
Ácido Cítrico	-		pH 4,0	0,5 g.L ⁻¹
Oligotech ID*	-	1,0 g.L ⁻¹	1,0 g.L ⁻¹	

* Igualizante para tingimentos de poliéster produzido pela AUXITECH.

3.3 – Solidez dos tingimentos

A solidez é uma medida que expressa o nível de desbote e a alteração de cor que um tecido apresenta durante sua utilização e manuseio. O desbote é também conhecido no mercado como "sangramento" da cor. A solidez é influenciada por diversos fatores como tipo de fibra e processos de tingimento. A medição de solidez segue testes que permitem avaliar através de notas o grau de desbote e alteração de cor que certa tonalidade pode apresentar sob determinadas exigências de uso (RODRIGUES, 1997).

Foi realizado segundo norma ABNT NBR ISO 105-E01, ensaio de solidez a cor a água, com o objetivo de determinar a existência de diferenças da qualidade tintorial dos materiais tintos utilizando-se os ácidos cítrico e acético, utilizando-se tecido testemunha conforme demonstrado na Figura 12 e perspirômetro conforme Figura 13.

Figura 12: Tecido multifibras

Figura 13: Perspirômetro

Os resultados foram analisados em cabine de luz, utilizando-se como iluminante a luz do dia, utilizando-se de uma escala cinza de transferência de cor, onde foi adotado nota 1 para pior resultado de solidez e nota 5 como melhor resultado de solidez (VALENTE; DE OLIVEIRA, 2011).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Testes do Poder de Complexação dos Ácidos.

Tabela 14. Resultados Analíticos dos Testes de Poder Sequestrante

Produto	mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ de produto
Ácido Acético	0
Ácido Cítrico	366,71
Ácido Láctico	19,84
Ácido Málico	54,06
Ácido Oxálico	0
Ácido Tartárico	17,28
Ladiquest 1097*	231,31

* Sequestrante produzido pela CLARIANT.

Conforme demonstrado na Tabela 14, os resultados demonstraram que somente o ácido cítrico obteve performance semelhante no quesito complexação de cálcio, comparando-se com o produto Ladiquest 1097, produto este líder de mercado. Fato este primordial para definir a linha de pesquisa somente neste ácido, onde foram abordados as diversas aplicações possíveis e seus respectivos resultados. Para tal, foi comparado a performance de complexação dos íons de cálcio dos ácidos hidroxicarboxílicos frente à um sequestrante de mercado, conforme metodologia de Hampshire Test.

Outro fator importante pela escolha deste ácido na linha de pesquisa, está no fato de comercialmente ser de fácil aquisição, devido ao alto consumo em outros setores da indústria.

4.2 – Resultado das soluções de ácido acético e ácido cítrico

O experimento teve o objetivo de determinar a quantidade necessária de ácido a ser utilizada para a obtenção do pH ideal para o tingimento de fibras sintéticas, tais como, poliamida e poliéster, utilizando uma variação de 0,5 e 7,0 mL de uma solução a 10% do em massa do ácido, equivalentes a 0,05 a 0,7 g.L⁻¹ conforme Figura 14.

Figura 14: Gráfico do pH em relação a concentração de ácido em g.L⁻¹

Como observado na Figura 14 os ácidos testados possuem performance semelhante quando comparados em relação a redução de pH, significando que industrialmente a quantidade necessária para obtenção de pH ideal para tingimento de fibras de poliéster e/ou poliamida será a mesma, não havendo a necessidade de alteração da quantidade de ácido utilizado nas formulações de tingimento.

Importante citar que apesar dos ácidos em questão possuírem número distintos de grupos carboxílicos (um no ácido acético e três no ácido cítrico), as características de acerto de pH de uma solução são semelhantes. Isto acontece pela semelhança do grau de dissociação dos dois ácidos (pKa), sendo 4,76 para o ácido acético e 3,13 para o ácido cítrico (HARRIS, 2001).

Com relação a neutralização de pH alcalino, como no caso da neutralização de um processo de alvejamento com peróxido de hidrogênio, os resultados apresentados na Figura 15, demonstram que, da mesma forma da obtenção de um pH ácido para um respectivo tingimento, o ácido cítrico também se apresentou bastante semelhante na neutralização de pH alcalino, como, por exemplo, em um processo de alvejamento de algodão com peróxido de hidrogênio.

Figura 15: Gráfico do volume necessário para a neutralização em g.L^{-1}

Os resultados apresentados demonstram que a substituição do ácido acético, normalmente utilizado, pelo ácido cítrico é perfeitamente viável no que diz respeito ao acerto de pH ácido ou neutralização, sendo que, em ambas as situações, as quantidades de ácido utilizadas praticamente foram as mesmas.

4.3 – Substituição de produtos auxiliares de tingimento pelo ácido cítrico

4.3.1 – Ácido Cítrico como Dispersante de Corantes Dispersos

O respectivo teste consiste na simulação das condições normais de um tingimento de poliéster, com a utilização dos produtos químicos auxiliares normalmente utilizados no processo, em um pH 4,5 – 5,5 comumente utilizado na indústria, porém sem adição do tecido, com posterior filtração a vácuo do banho de tingimento (CLARK, 2011)

Conforme na Figura 16, tem-se os resultados dos testes de dispersão realizados conforme a Tabela 12, onde se verifica que a eficácia do ácido cítrico na dispersão dos corantes dispersos utilizados no tingimento de fibras de poliéster.

Figura 16: Papeis filtro após o teste de dispersão

Figura 16.a: Sem Produto

Figura 16.b: pH 4,0 com ácido acético + 2,0 g.L⁻¹ dispersante

Figura 16.c: pH 4,0 com ácido cítrico + 2,0 g.L⁻¹ dispersante

Figura 16.d: 0,5 g.L⁻¹ Ácido Cítrico

Para a avaliação dos resultados dos testes de dispersão, utilizamos o aspecto dos papéis filtro, onde consideramos os melhores resultados os papeis filtro cujo, os orifícios do funil se apresentam mais definidos.

Com relação a isso, podemos observar na Figura 16, que os resultados contendo ácido cítrico foram bastante superiores às amostras que não o continham, concluindo a eficácia do ácido cítrico como dispersante.

Evidencia-se com este teste o poder de dispersão do ácido cítrico em comparação com o ácido acético, onde o ácido cítrico apresentou características de dispersão do corante superior ao ácido acético, bem como, obteve uma ação dispersante maior que os dispersantes comumente utilizados nos processos industriais.

Não foram encontrados em literaturas científicas, métodos analíticos quantitativos que possam demonstrar a eficácia de dispersão dos corantes dispersos.

Devido ao fato do teste de dispersão ter sido feito em somente uma prova, deverá ser efetuado novos testes para se afirmar a real característica do ácido cítrico como dispersante de corantes dispersos, afim de saber se os resultados apresentados foram ou não afetados por erros experimentais ou outros fatores externos.

4.3.2 – Ácido cítrico como auxiliar de ensaboamento de corantes reativos, dispersante de oligômeros e igualizante de tingimento.

Devido ao fato dos ácido cítrico também possuírem efeito de dispersão, conforme evidenciado nesta pesquisa, a utilização deste durante os processos de remoção do corante reativo não fixado na fibra de algodão durante o tingimento, denominados também de ensaboamento, é de vital importância. Normalmente este processo é feito com dois ou três enxágues em água a 95°C utilizando-se 1g.L⁻¹ do auxiliar para ensaboamento e um último enxágue a temperatura ambiente sem produto (SALEM, 2005).

Porém, como os testes foram efetuados em escala laboratorial, os testes de substituição do ácido cítrico como auxiliar de ensaboamento não foram conclusivos, pois, as águas residuais dos enxágues apresentaram coloração semelhante nos testes com e sem a utilização do ácido cítrico, onde teoricamente os resultados se apresentaram de forma mais significativa em tingimentos em escala industrial, resultado este confirmado também nos testes de igualização para tingimento, o que poderá ser feito em pesquisas futuras.

4.4 – Resultados finais dos tingimentos efetuados

Foram efetuadas as respectivas leituras de cor, por espectrometria, em 3 tingimentos por amostra e 2 leituras por tingimento, totalizando 6 leituras por tingimento, onde o resultado apresentado na Tabela 15 é a média destas leituras. Os resultados demonstram o ΔE , que significa a somatória do intervalo da leitura de cor da amostra comparando-se com amostra referência, onde no caso dos testes efetuados, a amostra referência adotada foi o tingimento contendo somente o corante e ácido acético.

As Figuras 17 e 18 demonstram os gráficos de ΔE medidos nas amostras tintas, com seus respectivos desvios de leitura, onde os dados completos de leitura de encontram no Anexo J.

Tabela 15. Resultados de leitura por expectofotômetro do ΔE das amostras tintas expressa pelo média de ΔE e desvio padrão das leituras (σ)

Fibra	Poliamida		Poliéster	
	(ΔE)	σ	(ΔE)	σ
Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido cítrico (água de abastecimento da SABESP)	0,50	0,205	0,39	0,110
Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético e 0,5 g.L-1 de Ladiquest 1097 (água de abastecimento da SABESP)	0,84	0,159	0,29	0,076
Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético (água com 200 mg de CaCO ₃ – água dura)	0,94	0,112	0,24	0,057
Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido cítrico (água com 200 mg de CaCO ₃ – água dura)	0,77	0,096	0,26	0,015
Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético e 0,5 g.L-1 de Ladiquest 1097 (água com 200 mg de CaCO ₃ – água dura)	1,07	0,131	0,31	0,046

A Tabela 16 demonstra estatisticamente por Teste t de probabilidade, a semelhança dos tingimentos efetuados, onde pode-se verificar que a probabilidade de semelhança entre os tingimentos de poliéster é alta, concluindo-se que, estatisticamente, não há diferença entre os tingimentos de poliéster, porém, os tingimentos de poliamida obtiveram probabilidade de semelhança inferior a 5%, com exceção ao comparativo das amostras tintas em água dura, utilizando-se ácido acético sem e com sequestrante, ou seja, estatisticamente podemos concluir que não há semelhança entre os tingimentos de poliamida excluindo-se a amostra utilizando-se sequestrante em água dura e da SABESP.

Tabela 16. Teste t de probabilidade de igualdade do comparativo das amostras tintas

TESTE t	PROBABILIDADE (%)	
	Poliamida	Poliéster
Comparativo de processos de tingimento		
“Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido cítrico (água dura)” X “Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético (água dura)”	1,898	54,98
“Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido cítrico (água dura)” X “Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético + sequestrante (água dura)”	0,104	2,634
“Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido cítrico (água dura)” X “Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido cítrico (água SABESP)”	1,687	1,407
“Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido cítrico (água dura)” X “Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético + sequestrante (água SABESP)”	3,790	38,89
“Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético (água dura)” X “Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético + sequestrante (água dura)”	8,401	5,10
“Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético (água dura)” X “Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido cítrico (água SABESP)”	0,106	1,44
“Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético (água dura)” X “Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético + sequestrante (água SABESP)”	24,40	28,95
“Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético + sequestrante (água dura)” X “Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido cítrico (água SABESP)”	0,019	11,88
“Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético + sequestrante (água dura)” X “Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético + sequestrante (água SABESP)”	1,985	53,33
“Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido cítrico (água SABESP)” X “Tingimento com 0,5 g.L-1 de ácido acético + sequestrante (água de SABESP)”	1,018	7,92

Figura 17: Gráfico de Leitura do (ΔE) com seu respectivo desvio padrão nos tingimentos de poliamida

Figura 18: Gráfico de Leitura do (ΔE) com seu respectivo desvio padrão nos tingimentos de poliéster

Importante citar que os tingimentos utilizando-se ácido cítrico em banho contendo 200 mg de CaCO_3 , obtiveram menor ΔE comparando-se com os tingimentos contendo somente ácido acético, usados como referência. Pode-se concluir com isso a eficácia do ácido cítrico como sequestrante de sais de cálcio, podendo ser utilizado com essa função em banhos de tingimento, principalmente em fibras de poliamida.

Não foram observadas diferenças significativas nos tingimentos efetuados, conforme amostras contidas nas Figuras 19 e 20. Estes resultados demonstraram que não houve diferenciação de cor, a olho nu, das amostras tintas, viabilizando assim, a utilização do ácido cítrico como substituinte do ácido acético.

Figura 19: Resultado comparativo dos tingimentos realizados sobre fibra de poliamida 6

Figura 20: Resultado comparativo dos tingimentos realizados sobre fibra de poliéster

Outro fator importante a ser citado foi a regularidade dos tingimentos utilizando-se ácido cítrico, onde obtiveram o menor valor de desvio entre as leituras efetuadas, evidenciando assim, a regularidade dos tingimentos efetuados, sugerindo um poder de igualização de tingimento do ácido cítrico, porém, sem a devida comprovação científica em escala laboratorial.

4.5 – Testes de solidez dos tingimentos efetuados

Para verificar a qualidade final dos tingimentos, foram efetuadas testes de solidez a água conforme norma ABNT NBR ISO 105-E01, objetivando comparar os tingimentos utilizando-se o ácido acético e cítrico.

Os testes foram realizados sobre as amostras tintas, sendo que, nas amostras tintas de poliamida, foi aplicado 4% de fixador para tingimento de Poliamida (Nylofixan PAN – Clariant Brasil), após o tingimento efetuado.

Conforme os resultados demonstrados nas Figuras 21 e 22, foi atribuída nota 5 nos testes de solidez de transferência de cor, sem quaisquer diferenças entre os artigos tintos com ácido acético e cítrico, quer seja em água dura ou de abastecimento, com isso, podemos concluir que além dos resultados já previamente demonstrados, a utilização do ácido cítrico não terá impactos na qualidade dos artigos tintos, e também não haverá necessidade de alteração das formulações de tingimento contendo ácido acético.

Figura 21: Tecidos multifibras após teste de solidez do tingimento de poliamida (ABNT NBR ISO 105-E01 – transferência de cor)

Figura 22: Tecidos multifibras após teste de solidez do tingimento de poliéster.
(ABNT NBR ISO 105-E01 – transferência de cor)

4.6 – Avaliação dos impactos ambientais

Considerando as questões ambientais, a pesquisa focada na utilização do ácido cítrico, passou por duas vertentes primordiais no que diz respeito a questão ecológica:

- Menor impacto ambiental do produto;
- Substituição de dois ou mais produtos pelo ácido cítrico, diminuindo assim a carga de produtos químicos lançados ao meio ambiente.

Relacionando com o impacto ambiental, podemos considerar, conforme as Tabelas 4 e 5 que não há nenhuma restrição quanto ao descarte de ácido cítrico e seus sais na forma de citratos, referindo-se exclusivamente a toxicidade aos meios aquáticos conforme legislação vigente (CONAMA, 2005).

Foi abordado também na Tabela 6, há um valor restritivo para a eliminação de compostos contendo Fósforo, com isso, é imperativo que haja redução na utilização de compostos contendo fósforo em sua formulação, as principais matérias primas utilizadas na confecção de sequestrantes possuem fósforo em sua formulação.

Outro ponto importante a ser citado é o fato do ácido cítrico possuir maior biodegradabilidade comparativamente com o ácido acético, onde os resultados teóricos demonstraram que o ácido cítrico demanda aproximadamente 68% do volume de oxigênio necessário para a degradação da carga orgânica em comparação com o ácido acético, ou seja, a biodegradação será mais rápida e simples (BRQUIM, 2015).

Ficou evidenciado que a substituição técnica é possível, e trará consigo benefícios ambientais às empresas que efetuarem a substituição do ácido acético pelo ácido cítrico, tanto pelo fato do ácido cítrico possuir maior biodegradabilidade, demonstrados em DQO (Demanda Química de Oxigênio), conforme demonstrado na Tabela 17, comparando-se com o ácido acético, mas também, pela diminuição da carga de produtos químicos que as empresas utilizarão.

Tabela 17. Valores comparativos de DQO do Ácido Cítrico e Acético

Ácido	DQO g.L ⁻¹
Ácido Acético	1,07 g.L ⁻¹
Ácido Cítrico	0,728 g.L ⁻¹

(BRQUIM, 2012)

4.7 – Avaliação dos impactos a saúde ocupacional

Com base nos dados teóricos fornecidos pela BRQUIM (2015) apresentados, pode-se observar que a toxicidade oral em ratos do ácido cítrico é aproximadamente 3 vezes menor que a do ácido acético e 10 vezes menor que a do ácido fórmico e não foi encontrado informações sobre a toxicidade inalatória do ácido cítrico, onde por experiência deste autor o ácido cítrico não possui odor significativo.

Além do fator toxicidade do ácido cítrico ser inferior ao ácido acético e fórmico, o mesmo ácido cítrico não é mencionado na NR-15 do Ministério do Trabalho, diferentemente do ácido acético e fórmico que são citados. Outro fator importante a ser analisado é a volatilidade do ácido acético e fórmico que faz com que os mesmos possuam odor desagradável e irritante para as vias respiratórias. (BRQUIM, 2012), o que não acontece com o ácido cítrico que além de não possuir odor tem a forma de pó facilitando o seu manuseio.

Com isso, além dos benefícios já constatados o ácido cítrico, também trará benefícios aos colaboradores das empresas que o utilizarem, além de trazer menores problemas ao empresariado com relação à sanções trabalhistas.

4.8 – Análise da viabilidade comercial

Primeiramente, para efetuarmos os cálculos de viabilidade comercial devemos nos referenciar em alguns produtos de mercado e seus respectivos preços.

Com isso, para exemplificar a Tabela 18 demonstra os valores médios comerciais de alguns produtos que foram utilizados no trabalho de pesquisa:

Tabela 18. Preço médio dos Produtos em R\$ (AUXITECH DO BRASIL, 2015)

Produto	Preço com Impostos (R\$ por kg)
Igualizante para Poliéster (Oligotech ID, Auxitech, Brasil)	12,50
Igualizante para Poliamida (Auxinyl PA, Auxitech, Brasil)	9,85
Sequestrante (Ladiquest 1097, Clariant, Brasil)	4,50
Dispersante para corante Disperso (Setamol WS, Basf, Brasil)	4,05
Ácido Acético (grau industrial)	3,85
Ácido Cítrico (grau industrial)	6,30

4.8.1 – Análise de custo de receita

Para exemplificarmos melhor, foi feito um comparativo de dois processos de tingimento, sendo um para tingimento de fibras de poliéster e outro para poliamida.

Para determinar o custo da receita adotaremos os seguintes parâmetros conforme a Tabela 19, os parâmetros se referem à um processo de tingimento em laboratório, utilizando uma relação de banho conforme experiência do autor desta pesquisa.

Tabela 19. Parâmetros dos Processos de Tingimento

Quantidade de Material a ser Processado	10 g
Relação de Banho	1:10
Volume de Banho do Processo	100 mL

A Tabela 20 demonstra o comparativo de duas formulações de tingimento de poliéster, sendo um processo convencional, utilizando-se ácido acético e os auxiliares comuns de um processo de tingimento e outro com a utilização somente do ácido cítrico. O custo foi relacionado, somente os produtos químicos e auxiliares utilizados, excluindo-se o corante, para tal usamos as referências do processo da Tabela 19 e os custos da Tabela 18:

Tabela 20: Comparativo de formulações de tingimento de poliéster

Formulações	Convencional (g.L⁻¹)	Com Ácido Cítrico (g.L⁻¹)
Igualizante para tingimento	2,0	2,0
Dispersante	1,0	
Sequestrante	0,5	
Ácido Acético	0,3	
Ácido Cítrico		0,5

A Tabela 21 demonstra o comparativo de duas formulações de tingimento de poliamida, sendo um processo convencional utilizando-se do ácido acético e os auxiliares comuns de tingimento e outro com a utilização somente do ácido cítrico. O custo foi relacionado: somente os produtos químicos e auxiliares utilizados, excluindo-se o corante. Para tal, usamos as referências da processo da Tabela 19 e os custos da Tabela 18.

Tabela 21: Comparativo de formulações de tingimento de poliamida

Formulações	Convencional (g.L⁻¹)	Com Ácido Cítrico (g.L⁻¹)
Igualizante para tingimento	2,0	2,0
Sequestrante	0,5	
Ácido Acético	0,3	
Ácido Cítrico		0,5

Os resultados demonstram uma economia significativa na substituição pelo ácido cítrico nos processos de tingimento de poliéster como citado na Tabela 22, e apesar da substituição pelo ácido cítrico no tingimento de poliamida, apresentar uma economia menor comparativamente ao poliéster, conforme demonstrado na Tabela 23, sua substituição também, se justifica, considerando-se que uma tinturaria média tinge aproximadamente 100 a 200 toneladas por mês, a economia anual será significativa.

Tabela 22. Comparativo dos custos por kg das formulações de tingimento de poliéster

Formulações	Convencional (g.L ⁻¹)		Com Ácido Cítrico (g.L ⁻¹)	
	Custo (R\$)	Quantidade (kg)	Custo (R\$)	Quantidade (kg)
Igualizante para tingimento	0,25	0,02	0,25	0,02
Dispersante	0,0405	0,01		
Sequestrante	0,0225	0,005		
Ácido Acético	0,0115	0,003		
Ácido Cítrico			0,0315	0,005
Custo por kg	0,3245		0,2815	
ECONOMIA POR PROCESSO		(13,26%)		

Tabela 23. Comparativo dos custos por kg das formulações de tingimento de poliamida

Formulações	Convencional (g.L ⁻¹)		Com Ácido Cítrico (g.L ⁻¹)	
	Custo (R\$)	Quantidade (kg)	Custo (R\$)	Quantidade (kg)
Igualizante para tingimento	0,197	0,02	0,197	0,02
Sequestrante	0,0225	0,005		
Ácido Acético	0,0115	0,003		
Ácido Cítrico			0,0315	0,005
Custo por kg	0,231		0,2285	
ECONOMIA POR PROCESSO		(1,10%)		

A diferença significativa de economia entre os dois processos de tingimento de poliéster está relacionada diretamente com o número de produtos auxiliares utilizados no tingimento, onde no tingimento de poliamida, a diferença foi menor devido ao menor número de produtos auxiliares utilizado comparando-se com tingimentos de poliéster.

5 – CONCLUSÃO

Como citado em manual elaborado pela CETESB e direcionado para a indústria têxtil, há uma presente necessidade na redução da carga de efluentes geradas por este tipo de indústria (BASTIAN, 2009)

Este fator faz com que a indústria de beneficiamento busque constantemente novas tecnologias para a redução da carga de efluentes lançados diariamente ao meio ambiente. Com isso, o desenvolvimento da pesquisa, utilizando-se ácido cítrico no processo produtivo, vem ao encontro com esta real necessidade.

Contudo, o ácido cítrico já é largamente utilizado, tendo como a indústria alimentícia seu principal mercado. Porém, o mesmo ácido também é utilizado por outras indústrias, inclusive a indústria têxtil. Devido à flexibilidade dos processos na indústria têxtil, frente outros tipos de indústrias, a utilização do Ácido Cítrico na indústria têxtil propicia a demonstração de seus benefícios e vantagens de uma forma mais ampla.

A aplicação do ácido cítrico na indústria têxtil ainda não é largamente difundida devido ao paradigma do preço elevado frente principalmente ao ácido acético. Com isso, o objetivo desta pesquisa foi demonstrar que a substituição dos ácidos utilizados na indústria têxtil nos processos de tingimento, pelo ácido cítrico é viável, tanto nos aspectos técnicos, ecológicos, ocupacionais sem esquecer a viabilidade econômica da substituição.

Foi possível verificar com as análises de custos efetuadas que houve redução nos custos das formulações, comprovando a viabilidade comercial na substituição do ácido acético pelo ácido cítrico.

Os testes de tingimentos efetuados comprovou-se que estatisticamente não existem diferenças significativas entre os tingimentos realizados, principalmente na fibra de poliéster. Porém na fibra de poliamida constatou-se menor ΔE nas amostras tintas com ácido cítrico, evidenciando a eficácia deste ácido como sequestrante.

Para finalizar houve constatação que a substituição do ácido acético utilizado pela indústria têxtil pelo ácido cítrico é possível tecnicamente, ecologicamente correto, proporciona mínimo impacto a saúde ocupacional e é economicamente viável, atendendo os princípios da sustentabilidade.

5.1 – Sugestões para novas pesquisas

- Avaliar a performance do ácido cítrico como igualizante para corantes dispersos e ácidos em escala produtiva;
- Verificar a economia dos custos de tratamento de efluente comparando-se efluentes com ácido acético e cítrico;
- Avaliar se o ácido cítrico possui características de estabilização de peróxido de hidrogênio em alvejamentos de algodão;
- Verificar a eficácia do ácido cítrico em tingimentos com fibras celulósicas utilizando-se corante reativo.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBEY, Barbara. **The Complete Book of Knitting**. Courier Corporation, 2012.

ABIQUM - Associação Brasileira da Indústria Química. Atividades Setoriais: **Saneamento e Tratamento de Água**, 2009. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>, Acessado em 18/12/2012.

ADANUR, S. **Wellington Sears handbook of industrial textiles**. CRC Press, 1995.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.

ANDRADE, V. **Ácidos Orgânicos: Ácido Cítrico, Ácido Acético e Ácido Lático e sua importância na biotecnologia**, IV CONNEPI, Belém, 2009.

BARCELLOS, Robson. **Novo método de mapeamento de espaços de cor através de redes neurais artificiais especializadas**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2011.

BASTIAN, Elza Y. Onishi; ROCCO, Jorge Luiz Silva. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. **São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL**, 2009.

BRQUIM: **Fichas de Segurança de Produtos Químicos**. Disponível em <<http://www.brquim.com/fispq/14290.pdf>>, acessado em 14/01/2015.

CARR, C. (Ed.). **Chemistry of the textiles industry**. Springer Science & Business Media, 2005.

CLARK, M. (Ed.). **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Applications of Dyes**. Elsevier, 2011.

COGNIS, Hampshire Test, **Apostila de Testes Analíticos**. São Paulo, 2010

COLDEBELA, C. **Produção de ácido cítrico**. Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2009

CONAMA. **Resolução. 357/2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 2005.

CONAMA. **Legislação Federal sobre Classificação das Águas** (potabilidade/balneabilidade) e Poluição das Águas. Resoluções Nº 020/1986, 1986.

CONAMA. **Legislação Federal sobre Classificação das Águas** (potabilidade/balneabilidade) e Poluição das Águas. Resoluções Nº 274/2000, 2000.

CUIN, Alexandre. Síntese, estrutura e propriedades de complexos de molibdênio, prata e chumbo com ácido alfa-hidroxicarboxílicos. 2004.

DPF – Delegacia da Polícia Federal: Legislação e formulários. Disponível em <<http://www.dpf.gov.br/servicos/produtos-quimicos/legislacao>>, acessado em 07/02/2015.

DE SOUZA, Maria Cecília BV; DA CUNHA, Maria Fernanda V.; DE SOUZA, Nelson Angelo. Luz e o Desenvolvimento da Indústria da Química Orgânica Desde a Antiguidade. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, pp. 103-111, 2014.

DEMADIS, Konstantinos D.; LYKOUDIS, Panos. Chemistry of Organophosphonate Scale Growth Inhibitors: 3. Physicochemical Aspects of 2-Phosphonobutane-1, 2, 4-Tricarboxylate (PBTC) And Its Effect on CaCO₃ Crystal Growth. **Bioinorganic chemistry and applications**, v. 3, n. 3-4, pp. 135-149, 2005.

FOURNE, F. Synthetic Fibers: Machines and Equipments, Manufacture, Properties. **Hanser, Cincinnati**, 1999.

GANDHI, Kim (Ed.). **Woven textiles: Principles, technologies and applications**. Elsevier, 2012.

GOMES J.N.R. **Corantes Dispersos**, Química Qualidade Materiais Têxteis. Minho: Universidade do Minho, 2008

GUARATINI, Cláudia CI; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n. 1, pp. 71-78, 2000.

HASSEMER, M. SENS, M. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 7, n. 1, pp. 30-36, 2002.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 862 p.

HUMMEL, J.J. **The dyeing of textile fabrics**. London: Adamant Media Corporation, 2006. 534 p.

IEMI, Instituto de Estudos de Marketing Industrial. **Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira**. São Paulo, SP, 2013.

ITMA, Internationale Textilmaschinen Ausstellung. Barcelona, 2011. Disponível em; <<http://www.itma.com/event-info/itma-2011-review>>. Acessado em 11/02/2015

KARMAKAR, Samir Ranjan. **Chemical technology in the pre-treatment processes of textiles**. Elsevier, 1999.

KOLICHESKI, Mônica Beatriz; SOCCOL, Carlos Ricardo. OTIMIZAÇÃO DO MEIO E CONDIÇÕES DE CULTURA NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO POR FERMENTAÇÃO SUBMERSA. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 13, n. 2, 1995.

KON, A. COAN, D. Transformações da indústria têxtil brasileira: a transição para a modernização. **Revista de economia Mackenzie**, v. 3, n. 3, 2009.

LIMA, Urgel de Almeida. **Biotecnologia Industrial. Vol. 3**. São Paulo: Blucher, 2001.

LINTOMEN, L. **Avaliação do processo de extração líquido-líquido para recuperação e purificação do ácido cítrico**. 1999. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia Química.

LORD, Peter Reeves. **Handbook of yarn production: Technology, science and economics**. Elsevier, 2003.

MMA – Ministério do Meio Ambiente – **Agenda 21**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/agenda-21>>, acessado em 15/01/2015.

MTE, Ministério do Trabalho e Emprego. **Norma Regulatória – NR 15**, Sobre os limites de exposição a produtos químicos, 2011

OLIVEIRA, R. **Determinação da Dureza de Água**. João Pessoa: CCT/UFPB, 2009

O'NEIL, M.J. **The Merck Index**. 14^o Edition. Whitehouse Station: Merck Index Editorial Offices, 2006

PASTORE, Neivair Sponchiado; HASAN, Salah Mahmud; ZEMPULSKI, Denize Aparecida. Produção de ácido cítrico por *Aspergillus niger*: avaliação de diferentes fontes de nitrogênio e de concentração de sacarose. **ENGEVISTA**, v. 13, n. 3, 2011.

PEREIRA, G. S. Introdução à tecnologia têxtil. Apostila do curso têxtil em malharia e confecção, módulo II. **Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina, Unidade de ensino Aranguá**, 2010.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 2003. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)–Departamento de Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina.

REGULAMENTADORA, Norma. 15–MTE-NR 15 e suas alterações. **Anexo1**, v. 2, n. 3, p. 5.

RIO+20. Conferência das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento

Sustentável. Disponível em:

<http://www.rio20.gov.br/clientes/rio20/rio20/sobre_a_rio_mais_20/temas.html>.

Acessado em 12/02/2015

ROCHA, V. F. **Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares.** Niterói: Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, 2009

RODRIGUES, E. C. **Controle de Qualidade em Química Têxtil**, Métodos Práticos. Rio de Janeiro: SENAI/N, SENAI/CETIQT, CNPq, IBICT, PADCT, TIB, 1997.

ROMÃO, W. et. al. **Poli(Tereftalato de Etileno), PET:** Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. Campinas: Instituto de Química, Unicamp, 2009

ROSA, J.M.; BAPTISTA, E.A.; SANTANA, J. C. C. **Degradação Fotoquímica e reuso da água obtida de um efluente tratado com H₂O₂.** Exacta, v. 8, n. 2, p. 169-178, São Paulo, 2010a

ROSA, J.M. **Sustentabilidade no Beneficiamento Têxtil:** Produção de tingimentos com reuso de efluente tratado por fotocatalise via UV/H₂O₂. São Paulo, Dissertação de Mestrado, UNINOVE – Universidade Nove de Julho, 2010b

RUSCHIONI, R.: **Processos de acabamento em úmido de malha em aberto sob considerações ecológicas e aspectos de qualidade.** Química Têxtil, n.86, p.54-65, 2007.

SANCHES, R. A. **Procedimento para o Desenvolvimento de Tecido de Malha a partir de Planejamento de Experimentos.** Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado.

SALEM, V. **O Beneficiamento Têxtil na Prática**, 1. Ed. São Paulo, Golden Química do Brasil, 2005.

SENAI. **Curso de Beneficiamento**. São Paulo: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, 2008., Editora do SENAI, São Paulo, 2012.

SILVA FILHO, M. N. **Produtos Químicos Utilizados na Indústria Têxtil e a Questão Ecológica**. São Paulo: Química Têxtil, 1994.

SHORE, J. **Colorants and Auxiliaries, v.1: Colorants**, 2nd Edition. SDC, Manchester, 2002a.

SHORE, J. **Colorants and Auxiliaries, v.2: Auxiliaries**, 2nd Edition, SDC, Manchester, 2002b.

TIANO, P. **Cor e colorimetria**. CRQ IV Região, 2009. Disponível em <www.crq4.org.br>. Acessado em 12/02/2015

TRBULSI, L.R. **Microbiologia. 4. Ed**. Rio de Janeiro: Editora Atheneu, 2005.

VALENTE, J. P. S; PADILHA, P. M; SILVA, A. M. M. **Oxigênio dissolvido (OD)**, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu-SP. Eclética Química, p. 49-66, 1997.

VALENTE, Amanda Caroline; DE OLIVEIRA, Rui. POLIAMIDA: SOLIDEZ DA COR PARA O DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA. **Revista da UNIFEBE**, v. 1, n. 09, 2011

WEIL, E. D. **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. John Wiley, New York, v. 1, p. 976, 2004a.

WEIL, E. D. **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. John Wiley, New York, v. 4, p. 966, 2004b.

7 – ANEXOS

ANEXO A – Características físico químicas e ocorrência do ácido cítrico (WEIL, 2004b)

O ácido cítrico é um ácido orgânico tricarboxílico presente na maioria das frutas, sobretudo em cítricos como o limão e a laranja. Sua fórmula química é $C_6H_8O_7$ (Ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico)

A acidez do ácido cítrico é devida aos três grupos carboxilas $-COOH$ que podem perder um próton em soluções, como consequência forma-se um íon citrato.

Na temperatura ambiente, o ácido cítrico é um pó cristalino branco, podendo existir na forma anidra (sem água), ou como monohidrato que contém uma molécula de água para cada molécula de ácido cítrico.

Tabela 1. Sais do ácido cítrico

Sal	Fórmula molecular
Citrato de amônia	$(NH_4)_2HC_6H_6O_7$
Citrato de cálcio	$Ca_3(C_6H_5O_7)_2$
Citrato de chumbo	$Pb_3(C_6H_5O_7)_2$
Citrato de cobalto	$Co_3(C_6H_5O_7)_2$
Citrato de cobre	$C_6H_8O_7 \cdot 2Cu$
Citrato férrico	$C_6H_8O_7 \cdot XFe$
Citrato de lítio	$Li_3C_6H_5O_7$
Citrato de magnésio	$Mg_3(C_6H_5O_7)_2$
Citrato de manganês	$MnC_6H_5O_7$
Citrato de níquel	$Ni_3(C_6H_5O_7)_2$
Citrato de potássio	$K_3C_6H_5O_7$
Citrato de sódio di-hidratado	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$
Citrato de zinco	$Zn_3(C_6H_5O_7)_2$

Tabela 2. Ocorrência natural do ácido cítrico

Frutas e Vegetais	% em massa	Tecidos e fluídos humanos	ppm em massa
Limão	4,0 – 8,0	Sangue	15
Tangerina	0,9 – 1,2	Plasma	25
Laranja	0,6 – 1,0	Hemácias	10
Framboesa	1,0 – 1,3	Leite materno	500 – 1250
Morango	0,6 – 0,8	Urina	100 – 750
Maçã	0,008	Sêmen	2000 – 4000
Batata	0,3 – 0,5	Saliva	4 – 24
Tomate	0,25	Suor	1 – 2
Aspargos	0,08 – 0,2	Lágrima	5 – 7
Alface	0,016	Glândula tireoide	750 – 900
Berinjela	0,01	Rins	20
Ervilhas	0,05	Ossos	7500

ANEXO B – Características físico químicas e ocorrência do ácido acético (WEIL, 2004a)

O ácido acético (do latim *acetum*, azedo), CH_3COOH , oficialmente chamado por ácido etanoico, é um ácido carboxílico (especificamente, um ácido monocarboxílico), saturado e de cadeia aberta. Em sua forma impura, é popularmente conhecido como vinagre ($\pm 7\%$ de ácido acético em solução aquosa). Quando ele está livre de água é conhecido como ácido acético glacial. É conhecido por ser um ácido fraco, corrosivo, com vapores que causam irritação nos olhos, ardor no nariz e garganta e congestão pulmonar. Um reagente químico importante e largamente utilizado na indústria química, usado na produção de politereftalato de etileno (PET), o acetato de polivinil utilizado na cola de madeira, também utilizado para limpeza e desinfecção, sendo a demanda anual estimada por este ácido em 2003 foi de $3,1 \cdot 10^6$ t., incluindo a produção de acetato de vinila e anidrido acético.

Tabela 1. Propriedades físico químicas do ácido acético

Fórmula molecular	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
Massa molar	60,04 g.mol ⁻¹
Aparência	Líquido transparente
Ponto de ebulição	117,87
Acidez (pKa)	4.75 (25°C)
Solubilidade	Totalmente miscível
Viscosidade	1,22 mPa (25°C)

Tabela 2. Ponto de congelamento do ácido acético em água

Concentração de ácido acético (%)	Ponto de congelamento (°C)
100	16,64
99,95	16,50
99,70	16,00
99,60	15,84
99,2	15,12
98,8	14,49
98,4	13,86
98,0	13,25
97,6	12,66
97,2	12,09
96,8	11,48
96,4	10,83
96,0	10,17

Tabela 3. Densidade do ácido acético

Temperatura (°C)	Densidade (g.cm⁻³)
20	1,049
25	1,043
30	1,038
47	1,019
67	0,996
87	0,973
107	0,949
127	0,925
147	0,900
167	0,873
187	0,845
197	0,829
207	0,814
217	0,797

ANEXO C – Características físico químicas básicas de outros ácidos α -hidroxicarboxílicos estudados. (MERCK, 2006)

Tabela 1. Características físico químicas dos ácidos α -hidroxicarboxílicos estudados

Ácidos	d-Lático	Málico
Nomenclatura IUPAC	ácido 2-hidróxipropânico	Ácido hidroxibutanodioico
Aparência	Líquido incolor	Líquido incolor
Fórmula Molecular	$C_3H_6O_3$	$C_4H_6O_5$
Massa Molar ($g \cdot mol^{-1}$)	90,08	134,06
Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	1,20	1,61
Ponto de Fusão ($^{\circ}C$)	53	130
Solubilidade em água ($g \cdot L^{-1}$) 25$^{\circ}C$	Totalmente Miscível	558
Acidez (pK_a)	3,85	3,40
Ocorrência na natureza	Soro do leite	Frutas como maçã e pera

Ácidos	Oxálico	Tartárico
Nomenclatura IUPAC	Ácido etanodióico	Ácido 2,3-dihidroxbutanodióico
Aparência	Cristais brancos	Cristais Brancos
Fórmula Molecular	$C_2H_2O_4$	$C_4H_6O_6$
Massa Molar ($g \cdot mol^{-1}$)	90,03	150,09
Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	1,90	1,79
Ponto de Fusão ($^{\circ}C$)	101	172
Solubilidade em água ($g \cdot L^{-1}$) 25$^{\circ}C$	143	1330
Acidez (pK_a)	1,27	2,98
Ocorrência na natureza	Plantas do gênero <i>oxallis</i> , podendo ser encontrado no tomate e espinafre	Fermentação da uva, tamarindo, abacaxi ou amora

ANEXO D – Aparelho MATHIS ALT-1 e respectivas canecas utilizadas nos tingimentos realizados

ANEXO E – Rama piloto MATHIS utilizada para a secagem das amostras de tintas

**ANEXO F – Cabine de luz utilizada para a avaliação visual dos tingimentos
– marca MACBETH, MODELO SPECTRALIGHT III**

ANEXO G – Espectrofotômetro marca KONICA MINOLTA MODELO CM 3600d, utilizado para a leitura dos resultados dos tingimentos efetuados

ANEXO H – Dados completos das leituras de cor efetuadas sobre as amostra tintas.

Dados completos referentes às leituras das amostras tintas de Poliamida

Ácido/auxiliar utilizado no tingimento	L	a	b	c	DE
Ácido Acético (1)	54,82	-35,12	-32,05	47,55	
Ácido Acético (2)	54,93	-34,96	-31,98	47,38	
Ácido Acético (3)	54,90	-35,32	-32,40	47,93	
Ácido Acético (4)	54,94	-35,36	-32,39	47,96	
Ácido Acético (5)	54,86	-35,17	-31,95	47,51	
Ácido Acético (6)	55,05	-35,13	-32,40	47,79	
Ácido Cítrico (1)	55,92	-34,58	-32,19	47,24	0,77
Ácido Cítrico (2)	54,61	-34,99	-32,74	47,92	0,29
Ácido Cítrico (3)	55,56	-35,55	-32,69	48,29	0,32
Ácido Cítrico (4)	55,15	-34,81	-32,57	47,67	0,41
Ácido Cítrico (5)	56,38	-35,35	-32,61	48,09	0,73
Ácido Cítrico (6)	55,40	-34,82	-32,67	47,75	0,49
Ácido Acético+sequestrante (1)	55,73	34,74	-31,65	46,99	0,70
Ácido Acético+sequestrante (2)	56,17	-34,95	-31,88	47,30	0,89
Ácido Acético+sequestrante (3)	56,85	-34,91	-31,78	47,21	0,90
Ácido Acético+sequestrante (4)	56,54	-34,58	-31,59	46,83	0,84
Ácido Acético+sequestrante (5)	56,23	-34,77	-31,87	47,17	0,62
Ácido Acético+sequestrante (6)	57,30	-35,36	-32,08	47,75	1,07
Ácido Acético em água dura (1)	54,23	-35,02	-30,02	46,12	1,02
Ácido Acético em água dura (2)	53,47	-34,81	-30,54	46,30	1,06
Ácido Acético em água dura (3)	54,04	-34,97	-30,50	46,40	0,95
Ácido Acético em água dura (4)	54,33	-34,99	-30,36	46,32	0,98
Ácido Acético em água dura (5)	55,61	-34,77	-30,42	46,20	0,78
Ácido Acético em água dura (6)	55,71	-35,10	-30,42	46,44	0,82
Ácido Cítrico em água dura (1)	54,22	-35,67	-31,22	47,40	0,71
Ácido Cítrico em água dura (2)	53,95	-35,44	-31,16	47,19	0,64
Ácido Cítrico em água dura (3)	53,72	-35,09	-30,80	46,69	0,91
Ácido Cítrico em água dura (4)	54,21	-35,45	-30,93	47,05	0,79
Ácido Cítrico em água dura (5)	54,43	-35,11	-30,50	46,50	0,72
Ácido Cítrico em água dura (6)	54,30	-35,30	-30,37	46,57	0,83
Ácido Acético+sequestrante em água dura (1)	54,69	-34,88	-30,29	46,20	0,88
Ácido Acético+sequestrante em água dura (2)	54,97	-35,05	-30,20	46,26	1,00
Ácido Acético+sequestrante em água dura (3)	55,58	-35,31	-30,07	46,38	1,23
Ácido Acético+sequestrante em água dura (4)	54,43	-34,60	-30,03	45,81	1,11
Ácido Acético+sequestrante em água dura (5)	54,96	-35,00	-30,24	46,25	1,01
Ácido Acético+sequestrante em água dura (6)	54,94	-34,81	-29,84	45,84	1,19

Dados completos referentes às leituras das amostras tintas de Poliéster

Ácido/auxiliar utilizado no tingimento	L	a	b	c	DE
Ácido Acético (1)	46,66	-16,19	-37,56	40,90	
Ácido Acético (2)	46,47	-16,20	-37,72	41,05	
Ácido Acético (3)	46,41	-16,12	-37,61	40,92	
Ácido Acético (4)	46,50	-16,10	-37,54	40,84	
Ácido Acético (5)	46,56	-16,10	-37,58	40,89	
Ácido Acético (6)	46,44	-16,14	-37,77	41,08	
Ácido Cítrico (1)	46,05	-16,11	-37,34	40,67	0,30
Ácido Cítrico (2)	45,99	-16,06	-37,11	40,40	0,38
Ácido Cítrico (3)	46,07	-16,41	-37,21	40,67	0,34
Ácido Cítrico (4)	45,94	-16,26	-37,12	40,53	0,36
Ácido Cítrico (5)	46,42	-16,62	-37,32	40,85	0,36
Ácido Cítrico (6)	46,56	-16,81	-36,83	40,48	0,61
Ácido Acético+sequestrante (1)	46,90	-16,51	-37,25	40,75	0,30
Ácido Acético+sequestrante (2)	46,76	-16,34	-37,97	41,43	0,25
Ácido Acético+sequestrante (3)	47,17	-16,56	-37,76	41,23	0,42
Ácido Acético+sequestrante (4)	46,24	-15,92	-38,01	41,21	0,30
Ácido Acético+sequestrante (5)	46,49	-16,28	-38,15	41,47	0,21
Ácido Acético+sequestrante (6)	47,21	-16,46	-38,19	41,59	0,23
Ácido Acético em água dura (1)	46,21	-16,01	-37,63	40,90	0,25
Ácido Acético em água dura (2)	46,22	-16,03	-38,07	41,31	0,35
Ácido Acético em água dura (3)	46,04	-16,01	-37,63	40,90	0,23
Ácido Acético em água dura (4)	46,67	-16,27	-37,89	41,24	0,19
Ácido Acético em água dura (5)	46,88	-16,58	-37,54	41,04	0,20
Ácido Acético em água dura (6)	46,84	-16,62	-37,52	41,03	0,23
Ácido Cítrico em água dura (1)	46,48	-16,21	-38,09	41,40	0,26
Ácido Cítrico em água dura (2)	46,31	-16,21	-38,03	41,34	0,27
Ácido Cítrico em água dura (3)	46,06	-16,02	-37,65	40,92	0,23
Ácido Cítrico em água dura (4)	46,44	-16,23	-37,84	41,17	0,26
Ácido Cítrico em água dura (5)	46,42	-16,19	-37,68	41,04	0,27
Ácido Cítrico em água dura (6)	46,48	-16,23	-37,56	40,92	0,25
Ácido Acético+sequestrante em água dura (1)	46,16	-15,98	-37,98	41,20	0,35
Ácido Acético+sequestrante em água dura (2)	46,99	-16,57	-37,81	41,28	0,28
Ácido Acético+sequestrante em água dura (3)	46,86	-16,48	-37,79	41,22	0,29
Ácido Acético+sequestrante em água dura (4)	46,03	-16,01	-37,77	41,02	0,26
Ácido Acético+sequestrante em água dura (5)	46,83	-16,55	-37,28	40,79	0,29
Ácido Acético+sequestrante em água dura (6)	46,23	-16,08	-37,62	40,91	0,38