

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de um novo processo de branqueamento de fibras de origem proteica utilizando ozono como agente oxidante

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Ana Patrícia da Rocha Cardoso

CeNTI: Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Doutor Fernando Pereira

Orientador na empresa: Doutora Carla Joana da Silva

Março de 2009

Agradecimentos

Quero expressar o agradecimento sincero a todas as pessoas que me apoiaram e encorajaram, tornando este projecto possível, em especial, aos meus orientadores, o Doutor Fernando Pereira e a Doutora Carla Joana da Silva.

Gostaria de expressar a minha gratidão ao Doutor Fernando Pereira, pelo acompanhamento e atenção demonstrada e ainda pelas sugestões dadas no decurso do trabalho, que em muito contribuíram para o seu desenvolvimento.

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos à Doutora Carla Joana da Silva pela dedicação demonstrada e constante motivação, pelos ensinamentos dados, pela amizade e companheirismo e ainda pela confiança em mim depositada para realizar este trabalho.

Gostaria de agradecer ao Departamento de Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, a oportunidade que me concedeu para realizar o meu projecto de desenvolvimento em ambiente empresarial.

Agradeço ao CeNTI, na pessoa do seu director, Engenheiro António Vieira, pela disponibilidade de meios físicos e técnicos indispensáveis à realização dos trabalhos que suportaram este projecto. Gostaria ainda de expressar os meus sinceros agradecimentos aos colegas desta instituição, a Carina, a Maria José, a Andrea, a Esmeralda, a Ana, a Sandra, a Egídia, o José, o Carlos, o José Carlos, o Miguel, o João, o Tiago, o Bruno Jarrais, o Bruno Matos, o Nelson, o Ricardo e o José Fernando. Obrigado a todos pelo apoio e pela amizade e companheirismo.

Agradeço ao CITEVE, em especial ao Engenheiro José Morgado, por me ter facilitado o acesso aos equipamentos da Unidade de Tinturaria e do Laboratório de Ultimeção Têxtil, bem como a todas as pessoas do CITEVE, especialmente ao Sr. Manuel, por se ter disponibilizado para me ajudar na execução das técnicas, particularmente na primeira fase do projecto.

Às minhas colegas, Carla, Ana e Ana Sofia, pela compreensão, amizade e companheirismo demonstrado ao longo do trabalho e da escrita da tese.

Aos meus pais e restante família, aos meus amigos e ao Ricardo, pela paciência e compreensão nos momentos mais atribulados e pelo apoio que sempre demonstraram ao longo desta etapa do meu percurso académico.

A todos, muito obrigada.

Resumo

O objectivo deste projecto de mestrado foi o desenvolvimento de um novo processo de branqueamento de substratos têxteis à base de fibras proteicas, utilizando ozono como agente oxidante. Este estudo surgiu na sequência da necessidade da diminuição do impacto ambiental dos processos, na medida em que os métodos convencionais de branqueamento utilizados na indústria têxtil são grandes consumidores de água e energia, para além de utilizarem produtos químicos que são nocivos para o meio ambiente.

Adoptou-se um planeamento factorial completo para estudar a influência de três variáveis, designadamente o tempo de ozonização, o teor em humidade do substrato têxtil e o solvente de humidificação, no grau de branco da lã submetida ao tratamento com ozono. O tempo de ozonização e o solvente de humidificação parecem ter desempenhado um papel importante no branqueamento do substrato têxtil. Foi possível apurar que a utilização do oxidante A como solvente de humidificação conduziu à obtenção de valores de grau de branco mais elevados, em condições processuais mais favoráveis. Usando a metodologia de superfície de resposta como estratégia de optimização, foi possível obter a região óptima de operação para a maximização do grau de branco do substrato têxtil. Nas condições óptimas de operação (tempo, 30 minutos e concentração de oxidante A, 6,5% (v/v)) obteve-se um grau de branco igual a $43,1 \pm 0,5$, num processo conduzido à temperatura ambiente. Usando a metodologia do planeamento factorial foi também possível optimizar as etapas de tratamento oxidativo e redutivos constituintes do processo de branqueamento convencional frequentemente utilizado nas indústrias de lanifícios da Covilhã, tendo-se obtido uma redução de 75% no tempo processual e de 15 °C na temperatura processual, o que resultou num grau de branco igual a $42,1 \pm 0,6$, muito próximo do obtido com o processo convencional não optimizado ($44,2 \pm 0,8$).

Os testes de caracterização do substrato têxtil branqueado evidenciaram o elevado poder oxidante do ozono e permitiram apurar que este não provocou danos nas fibras de queratina (efectuando análises de FT-IR e de SEM e ensaios de resistência à tracção), quando comparando com a amostra de controlo (sem qualquer tratamento).

Com a tecnologia proposta neste trabalho foi possível obter reduções importantes no consumo de agentes branqueadores e outros produtos químicos auxiliares, bem como no consumo de água e energia, sem comprometer a qualidade e o grau de branco do substrato têxtil.

Palavras-chave: Processos têxteis, Branqueamento, Fibras proteicas, Ozono, Optimização

Abstract

The purpose of this study was to develop a new bleaching process for protein textile substrates, using ozone as the oxidizing agent. This study follows the necessity of using environmental friendly processes, since the conventional bleaching methods normally used in textile industries are responsible for high consumptions of water and energy, as well as hazardous chemicals.

A full factorial design was adopted to study the influence of three different variables, namely ozonation time, substrate moisture and humidifying solvent, on the degree of whiteness of ozonated wool. Ozonation time and humidifying solvent seem to play a critical role in the textile substrate bleaching. Oxidizing A proved to be the humidifying solvent that produces the higher degree of whiteness, in the most favorable operating conditions. Response surface methodology was used as an optimisation strategy to attain the set of operating conditions that maximize the degree of whiteness of the textile substrate used. Under optimised conditions (ozonation time, 30 minutes, oxidizing A concentration, 6,5% (v/v)), the degree of whiteness attained in a room temperature process was $43,1 \pm 0,5$. Factorial design methodology was also used to optimize the oxidative and reductive treatment steps of the conventional bleaching process that is often used in Covilhã woollen industries, where a reduction in process time of 75% and a reduction in operating temperature of 15°C were attained, providing a substrate with a degree of whiteness of $42,1 \pm 0,6$, a value that is very close to that attained by the non optimized conventional process ($44,2 \pm 0,8$).

The characterization tests performed confirmed that ozone is a powerful oxidizing agent and that no damage was observed on the keratin bleached textile fibres (by FT-IR and SEM analyses and tensile strength tests) when comparing with the control sample (without any treatment).

The technology proposed in this study enabled significant reductions in the consumption of bleaching agents and other auxiliary chemicals, as well as on the consumption of water and energy, without compromising the quality and degree of whiteness of the bleached textile substrate.

Keywords: Textile processes, Bleaching, Protein fibres, Ozone, Optimization

Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tabelas.....	viii
Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2 Contributos do Trabalho.....	1
1.3 Organização da Tese	2
Estado da Arte	3
Materiais e Métodos.....	9
1.4 Lã e Reagentes.....	9
1.5 Processos de branqueamento.....	9
1.5.1 Branqueamento convencional.....	9
1.5.2 Branqueamento com ozono.....	10
1.6 Caracterização dos substratos têxteis.....	13
1.6.1 Grau de branco.....	13
1.6.2 Resistência à tracção.....	13
1.6.3 Grau de Garner	13
1.6.4 Solidez à luz.....	14
1.6.5 Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	14
1.6.6 Espectroscopia de infravermelho (FT-IR).....	14
1.7 Planeamento experimental.....	14
1.7.1 Processo de branqueamento convencional.....	14
1.7.2 Optimização do processo de branqueamento com ozono à escala laboratorial.....	14
Discussão dos Resultados.....	17
1.8 Optimização do processo de branqueamento convencional.....	17
1.9 Optimização do processo de branqueamento com ozono.....	19

1.9.1 Estudos preliminares: Humidade das amostras têxteis.....	19
1.9.2 Avaliação da influência dos factores tempo de ozonização, humidade do substrato têxtil e solvente de humidificação, no grau de branco da lã branqueada com ozono.....	20
1.9.3 Avaliação da contribuição de cada um dos agentes oxidantes, do efeito combinado desses agentes e do oxigénio para o grau de branco.....	23
1.9.4 Avaliação da influência dos factores tempo de operação e concentração de oxidante A no grau de branco da lã.....	26
1.9.5 Avaliação do desempenho do processo de branqueamento em fase líquida, em termos do grau de branco da lã.....	31
1.9.6 Avaliação da influência do caudal de ozono no grau de branco da lã.....	32
1.10 Comparação dos processos de branqueamento no que concerne à qualidade do substrato têxtil.....	32
Conclusões.....	40
Avaliação do trabalho realizado.....	43
1.11 Objectivos Realizados.....	43
1.12 Outros Trabalhos Realizados.....	43
1.13 Limitações e Trabalho Futuro.....	43
1.14 Apreciação final.....	44
Referências.....	45
Breve abordagem teórica à ferramenta estatística de planeamento de experiências Design of Experiments (DOE).....	49
Planeamento experimental relativo à optimização do processo de branqueamento convencional.....	56
Optimização do passo oxidativo.....	56
Optimização do passo redutivo.....	56
Optimização do processo de branqueamento convencional.....	58
Optimização do passo oxidativo	58
Optimização do passo redutivo.....	68
Relação entre a humidade das amostras têxteis e o tempo de permanência na estufa	79

Solvente de humificação: Água destilada.....	79
Solvente de humificação: Oxidante A a 20% (v/v).....	79
Curva de calibração do ozonizador.....	81
Fotografias da instalação experimental para o branqueamento com ozono.....	82
Influência do solvente de humificação no grau de branco das amostras de lã branqueadas com ozono.....	84
Influência do teor em humidade no grau de branco das amostras de lã branqueadas com ozono, usando oxidante A a 20% (v/v) como solvente de humificação.....	86
<i>Influência dos factores tempo de operação e concentração de oxidante A no grau de branco da lã.....</i>	<i>88</i>
Validação dos modelos obtidos pela ferramenta estatística Design Of Experiments ...	90
Optimização do Processo de Branqueamento com Ozono.....	90
Avaliação da influência dos factores tempo de operação e concentração do oxidante A (solvente de humificação), no grau de branco da lã.....	90
Análise económica para selecção do ponto óptimo de operação.....	92
Carta de controlo da média do grau de branco da lã.....	93
Imagens de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).....	95

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1: Representação esquemática dos componentes morfológicos da fibra de lã</i>	<i>3</i>
<i>Figura 3.2: Representação da instalação experimental para o branqueamento com ozono. .</i>	<i>12</i>
<i>Figura 4.3: Gráfico de Pareto: efeito dos factores estudados no grau de branco das amostras branqueadas com ozono.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 4.4: Região de operação seleccionada, em função do tempo de ozonização e da humidade do substrato têxtil, para (a) água destilada e (b) oxidante A, como solventes de humedificação.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 4.5: Superfície de resposta para o efeito do tempo de ozonização e da concentração de oxidante A no grau de branco.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4.6: Região óptima de operação, como função do tempo de operação e da concentração de oxidante A, e ponto óptimo seleccionado.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4.7: Valores de grau de branco das amostras de lã branqueadas, obtidos pela variação do caudal de ozono.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 4.8: Valores de grau de branco das amostras de lã branqueadas, em função do tempo de exposição à luz solar.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4.9: Espectros FT-IR das amostras de lã sem tratamento (a), branqueada pelo processo convencional (b) e branqueada pelo processo desenvolvido (c).....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4.10: Diferença de cor das amostras de lã branqueadas pelos dois processos estudados, em relação à amostra controlo (sem qualquer tratamento).....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.11: Imagens SEM das amostras de lã sem qualquer tratamento (a), branqueada pelo processo convencional (b) e pelo processo com ozono (c), para uma ampliação de 2000X.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura A.1: Representação esquemática de um modelo processual do tipo “caixa negra” (adaptado de http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/, Fevereiro 2009)..</i>	<i>Error: Reference source not found</i>
<i>Figura A. 2: Estratégia de optimização da técnica de planeamento experimental Design Of Experiments (adaptado de Kraber, 2006).....</i>	<i>Error: Reference source not found</i>
<i>Figura A. 3: Diagrama representativo das etapas envolvidas na análise de dados experimentais através da técnica de planeamento de experiências Design Of Experiments</i>	

(adaptado de <http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/>, Fevereiro 2009).. Error: Reference source not found

Figura A. 4: Diagrama representativo da geração de um planeamento composto, a partir de um planeamento factorial envolvendo o estudo do efeito de dois factores (adaptado de <http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/>, Fevereiro 2009).....Error: Reference source not found

Figura A. 5: Comparação de três tipos de planeamentos compostos, circunscrito (a), de face centrada (b) e inscrito (c), para o estudo de dois factores (adaptado de <http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/>, Fevereiro 2009).....Error: Reference source not found

Figura C.1.1: Gráfico de probabilidade de distribuição normal, com nenhum factor seleccionado (a) e após selecção dos factores significativos (b)....Error: Reference source not found

Figura C.1.2: Distribuição normal dos resíduos.....Error: Reference source not found

Figura C.1.3: Distribuição dos resíduos versus ordem de execução do ensaio..Error: Reference source not found

Figura C.1.4: Distância de Cook versus ordem de execução do ensaio..Error: Reference source not found

Figura C.1.5: Superfície de resposta para o efeito de interacção entre temperatura e pH no grau de branco (tempo e concentração de peróxido fixados nos níveis inferiores).....Error: Reference source not found

Figura C.1.6: Superfície de resposta para o efeito do pH e da concentração de peróxido no grau de branco, com o tempo e a temperatura fixados nos níveis inferiores (a) e superiores (b).....Error: Reference source not found

Figura C.1.7: Região óptima de operação, como função da temperatura processual e do pH do banho de branqueamento, e ponto óptimo seleccionado...Error: Reference source not found

Figura C.2.1: Gráfico de Pareto: efeito dos factores estudados no grau de branco das amostras branqueadas com Blankit AR.....Error: Reference source not found

Figura C.2.2: Distribuição normal dos resíduos.....Error: Reference source not found

Figura C.2.3: Distribuição dos resíduos versus ordem de execução do ensaio..Error: Reference source not found

[Figura C.2.4: Distância de Cook versus ordem de execução do ensaio..Error: Reference source not found](#)

[Figura C.2.5: Superfície de resposta para o efeito da concentração de Blankit e da razão de banho no grau de branco, com o tempo e a temperatura fixados nos níveis inferiores \(a\) e superiores \(b\).....Error: Reference source not found](#)

[Figura C.2.6: Superfície de resposta para o efeito da concentração de Blankit e do tempo no banho no grau de branco, com a temperatura e a razão de banho fixadas nos níveis inferiores \(a\) e superiores \(b\).....Error: Reference source not found](#)

[Figura C.2.7: Região óptima de operação, como função da concentração de Blankit e da razão de banho, e ponto óptimo seleccionado.....Error: Reference source not found](#)

[Figura C.2.8: Valores de grau de branco das amostras de lã branqueadas, obtidos pela implementação do Método do Passo Ascendente.....Error: Reference source not found](#)

[Figura C.2.9: Diferença de cor das amostras de lã branqueadas, obtida pela implementação do Método do Passo Ascendente.....Error: Reference source not found](#)

[Figura D.1.1: Variação da humidade das amostras de lã com o tempo de secagem na estufa.....Error: Reference source not found](#)

[Figura D.2.1: Variação da humidade das amostras de lã com o tempo de secagem na estufa.....Error: Reference source not found](#)

[Figura E.1: Curva de calibração do gerador de ozono, referente ao caudal de ozono produzido.....Error: Reference source not found](#)

[Figura E.2: Curva de calibração do gerador de ozono, referente à concentração de ozono produzida e à intensidade da descarga eléctrica.....Error: Reference source not found](#)

[Figura F.1: Representação do reactor laboratorial \(a\), do gerador de ozono \(b\) e do sistema de destruição do ozono residual \(c\).....Error: Reference source not found](#)

[Figura F.2: Detalhe do suporte construído para a colocação das amostras têxteis e da posição do substrato têxtil no reactor, relativamente aos difusores de ozono \(A: substrato têxtil branqueado; B: difusores de ozono; C: suporte das amostras têxteis\). Error: Reference source not found](#)

[Figura F.3: Detalhe do reactor laboratorial e dos difusores de ozono, no teste de branqueamento em meio líquido.....Error: Reference source not found](#)

[Figura J.1.1.1: Distribuição normal dos resíduos.....Error: Reference source not found](#)

[Figura J.1.1.2: Distribuição dos resíduos versus ordem de execução do ensaio.....Error: Reference source not found](#)

[Figura J.1.1.3: Distância de Cook versus ordem de execução do ensaio.....Error: Reference source not found](#)

[Figura L.1: Carta de controlo da média para o grau de branco \(brancura de Berger\) da amostra de controlo.....Error: Reference source not found](#)

[Figura M.1: Imagens SEM das amostras de lã sem qualquer tratamento \(a\), branqueada pelo processo convencional \(b\) e pelo processo com ozono \(c\), para uma ampliação de 500X. Error: Reference source not found](#)

[Figura M.2: Imagens SEM das amostras de lã sem qualquer tratamento \(a\), branqueada pelo processo convencional \(b\) e pelo processo com ozono \(c\), para uma ampliação de 1000X.Error: Reference source not found](#)

[Figura N.1: Curva de tensão-deformação obtida para a amostra de lã sem qualquer tratamento \(controlo\).....Error: Reference source not found](#)

[Figura N.2: Curva de tensão-deformação obtida para a amostra de lã branqueada pelo processo convencional.....Error: Reference source not found](#)

[Figura N.3: Curva de tensão-deformação obtida para a amostra de lã branqueada pelo processo desenvolvido.....Error: Reference source not found](#)

Índice de Tabelas

<i>Tabela 3.1: Níveis dos factores estudados no planeamento factorial 2³.....</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 3.2: Níveis dos factores estudados no planeamento factorial 2².....</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 4.3: Receita dos processos de branqueamento convencional (antes e após optimização) e respectivos valores do grau de branco das amostras de lã.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 4.4: Receita dos processos de branqueamento convencional optimizados e respectivos valores do grau de branco das amostras de lã.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 4.5: Valores do grau de branco das amostras de lã obtidos nas condições definidas pelo planeamento factorial para o processo de branqueamento com ozono.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 4.6: Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do teste de t de Student para o grau de branco, segundo o planeamento factorial para o processo de branqueamento com ozono.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 4.7: Valores de grau de branco obtidos para as amostras de lã sujeitas a tratamento com oxigénio ou ozono, para os dois solventes de humidificação testados</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 4.8: Valores obtidos para o grau de branco das amostras de lã tratadas nas condições definidas pela metodologia de superfície de resposta com face centrada.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 4.9: Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do teste de t de Student para o grau de branco, segundo a metodologia de superfície de resposta com face centrada.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 4.10: Análise de variância (ANOVA) do modelo quadrático representativo do grau de branco na gama estudada.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 4.11: Bandas de infravermelho (cm⁻¹) para as amostras de lã sem tratamento (controlo), branqueada pelo processo convencional optimizado e branqueada pelo processo desenvolvido.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 4.12: Comparação entre as propriedades das amostras de substrato têxtil controlo e tratadas pelos processos de branqueamento convencional e com ozono optimizados.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela B.1. 1: Níveis dos factores estudados no planeamento factorial 2⁵⁻¹....</i>	<i>Error: Reference source not found</i>
<i>Tabela B.1. 2: Níveis dos factores estudados no planeamento factorial 2⁴....</i>	<i>Error: Reference source not found</i>

Tabela C.1.1: Valores do grau de branco das amostras de lã obtidos nas condições definidas pelo planejamento factorial para o passo oxidativo do processo de branqueamento convencional.....Error: Reference source not found

Tabela C.1.2: Valores obtidos para o grau de branco das amostras de lã tratadas nas condições definidas pela metodologia de superfície de resposta rotacional. . .Error: Reference source not found

Tabela C.1.3: Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do teste de t de Student para o grau de branco, segundo a metodologia de superfície de resposta rotacionalError: Reference source not found

Tabela C.1.4: Análise de variância (ANOVA) do modelo quadrático representativo do grau de branco na gama estudada.....Error: Reference source not found

Tabela C.2.1: Efeito da razão de banho no grau de branco das amostras de lã sujeitas ao passo oxidativo e aos passos oxidativo e redutivo do processo convencional. .Error: Reference source not found

Tabela C.2.2: Valores do grau de branco das amostras de lã obtidos nas condições definidas pelo planejamento factorial para o passo redutivo do processo convencional..Error: Reference source not found

Tabela C.2.3: Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do teste de t de Student para o grau de branco, segundo o planejamento factorial para o passo redutivo do processo convencional.....Error: Reference source not found

Tabela C.2.4: Análise de variância (ANOVA) do modelo linear representativo do grau de branco na gama estudada.....Error: Reference source not found

Tabela G.1: Valores de grau de branco obtidos para as amostras de lã branqueadas com ozono, para os diferentes solventes de humidificação testados. . . .Error: Reference source not found

Tabela H.1: Valores de grau de branco obtidos para as amostras de lã branqueadas com ozono, para as diferentes percentagens de humidade testadas. . . .Error: Reference source not found

Tabela I.1: Valores do grau de branco das amostras de lã obtidos nas condições definidas pelo planejamento factorial para o processo de branqueamento com ozono Error: Reference source not found

Tabela I.2: Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do teste de t de Student para o grau de branco, segundo o planejamento factorial para o processo de branqueamento com ozono.....Error: Reference source not found

Tabela I.3: Análise de variância (ANOVA) do modelo linear representativo do grau de branco na gama estudada.....Error: Reference source not found

Tabela K.1: Custos dos agentes oxidantes utilizados no processo de branqueamento com ozono.....Error: Reference source not found

Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O objectivo deste projecto de mestrado foi o desenvolvimento de um novo processo de branqueamento de substratos têxteis, à base de fibras proteicas, utilizando ozono como agente oxidante. O trabalho consistiu no desenvolvimento e optimização do processo, à escala laboratorial, utilizando um reactor de ozono, sendo as actividades desenvolvidas na área de Engenharia das Superfícies do CeNTI (Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes), onde estão disponíveis diversos equipamentos de caracterização dos substratos modificados.

Os objectivos deste projecto incluíram ainda a optimização do processo de branqueamento convencional, numa primeira fase, de forma a comparar os resultados obtidos por este processo com os obtidos pelo novo processo.

A ideia de desenvolver um processo de branqueamento de lã com recurso ao ozono, surgiu na sequência de duas necessidades principais: uma necessidade processual, relacionada com a exigência da diminuição do impacto ambiental dos processos, e uma necessidade de consumo, traduzida pela aplicação crescente da lã, e das fibras naturais em geral, em novas áreas, como a dos têxteis para o desporto. A lã apresenta propriedades que a tornam particularmente interessante para a aplicação em vestuário para desporto, e onde o branqueamento assume enorme importância uma vez que a cor predominante destes artigos é o branco.

1.2 Contributos do Trabalho

Com este projecto foi possível desenvolver um processo de branqueamento inovador, com reduções importantes no consumo de agentes branqueadores e outros produtos químicos auxiliares, bem como no consumo de água e energia, e consequentemente, na quantidade e carga poluente dos efluentes. A obtenção de um produto que satisfaça as necessidades do mercado, através da introdução de novas tecnologias no processamento de fibras têxteis, que privilegiem a protecção do ambiente e da saúde humana constitui uma necessidade premente, em consequência dos objectivos fixados pela legislação europeia REACH (Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals). Tal legislação é relativa ao registo, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas, definindo as regras relativas ao fabrico, à colocação no mercado e à utilização das substâncias químicas. Contempla ainda a definição de restrições a que determinadas substâncias podem estar sujeitas, se for demonstrado que apresentam riscos inaceitáveis para a saúde humana ou para o ambiente,

pelo que é importante desenvolver processos alternativos, baseados numa menor dependência de produtos químicos e numa redução do seu impacto ambiental.

Este projecto de mestrado enquadrou-se num projecto interno do CeNTI, que tem como finalidade desenvolver um processo de branqueamento de substratos têxteis, à escala industrial, que constitua uma alternativa ecológica aos processos convencionais, de forma a cativar potenciais clientes.

1.3 Organização da Tese

No capítulo 2 apresenta-se o Estado da Arte, no qual se faz uma breve caracterização do substrato proteico em estudo, sendo apresentados os principais aspectos relativos à sua constituição morfológica e às suas propriedades. São também referidos os processos convencionais de branqueamento utilizados no tratamento de substratos proteicos, bem como os seus inconvenientes. Apresenta-se ainda o ozono como alternativa ecológica aos processos de branqueamento tradicionais, sendo referidas algumas das suas aplicações actuais ao nível industrial. São também discutidas as vantagens da adopção de planeamentos experimentais factoriais na optimização de processos.

No capítulo 3 encontram-se descritas as técnicas e os procedimentos experimentais adoptados no decurso da optimização do processo de branqueamento convencional e do processo de branqueamento com ozono.

Os resultados e respectiva discussão são apresentados no capítulo 4 desta dissertação. Apresenta-se o modelo matemático que descreve o grau de branco do substrato tratado pelo processo de branqueamento com ozono, obtido pela ferramenta estatística de optimização, bem como se reportam referências que explicam os resultados obtidos. Comparam-se também os processos de branqueamento optimizados, convencional e desenvolvido, no que concerne à qualidade do substrato têxtil tratado.

No capítulo 5 apresentam-se as conclusões do trabalho, que resumem os principais resultados do trabalho elaborado, sendo enquadrados os resultados obtidos com os objectivos enunciados.

No capítulo 6 são apresentadas as sugestões e as perspectivas para trabalho futuro.

Em anexo encontram-se informações que sendo consideradas menos relevantes, servem para a melhor compreensão e esclarecimento do trabalho. Apresenta-se o modelo matemático que descreve o grau de branco do substrato têxtil sujeito ao processo de branqueamento convencional, obtido pela ferramenta estatística de optimização.

Estado da Arte

A lã é uma fibra natural à base de queratina, que apresenta uma estrutura morfológica complexa e heterogênea, pelo que o seu conhecimento, bem como o das propriedades da superfície da fibra são de extrema importância para desenvolver processos têxteis eficazes (Maxwell e Huson, 2005). Na estrutura da fibra distinguem-se dois componentes morfológicos principais, a cutícula e o córtex, que formam a única fase contínua nas fibras de queratina. A estrutura morfológica da fibra de lã é apresentada esquematicamente na figura 2.1. Na fibra da lã, as proteínas apresentam uma estrutura secundária em hélice- α , ou enrolamento aleatório, com as ligações dissulfureto entre os resíduos de cisteína em lados adjacentes da hélice.

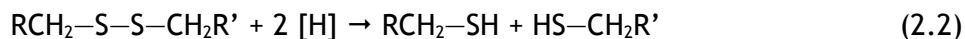
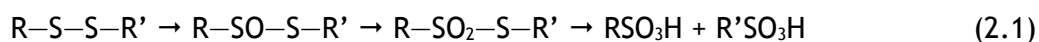
O córtex constitui cerca de 90% das fibras de queratina, sendo responsável pelas suas propriedades mecânicas. É formado por células fusiformes sobrepostas, dispostas paralelamente ao eixo da fibra. As células da cutícula constituem a camada mais externa da fibra da lã e representam cerca de 10% da fibra, sendo responsáveis por propriedades como a hidrofobicidade, a feltagem, a respirabilidade e o elevado poder isolante e anti-chama. Estas células subdividem-se em três camadas, a endocutícula, camada mais próxima do córtex, com um baixo conteúdo em enxofre, a exocutícula, camada intermédia, com um elevado teor em enxofre, e a epicutícula, camada mais externa, com uma espessura de 2-7 nm. A epicutícula compreende uma camada externa lipídica agregada a uma camada subjacente de proteínas ricas em cisteína, através de uma ligação covalente (Marti *et al.*, 2004). A camada lipídica é constituída por ácido 18-metilcosanóico (Maxwell e Huson, 2005). Os tratamentos químicos das fibras de queratina, que permitem reduzir a sua natureza hidrofóbica e melhorar as suas propriedades têxteis, apresentam efeitos agressivos que podem comprometer a integridade das células da cutícula (Woodhead *et al.*, 1997).



Figura 2.1: Representação esquemática dos componentes morfológicos da fibra de lã (Marti *et al.*, 2004).

O processo de branqueamento é geralmente aplicado aos têxteis com o objectivo de obter um produto final branco (branqueamento completo) ou de preparar os substratos para o processo de tingimento (meio branqueamento). Permite a remoção dos corantes naturais das fibras, sendo que na lã o desafio principal deste processo envolve a eliminação de gorduras e de diversas impurezas (Cardamone e Marmer, 1995). Um dos grandes problemas envolvidos no branqueamento da lã assenta no simples facto desta ser uma fibra natural, e portanto, apresentar uma variabilidade inerente, que dificulta a obtenção de um produto de qualidade, com características específicas, definidas por um mercado exigente e altamente competitivo (Woodhead *et al.*, 1997). O branqueamento da lã com peróxido de hidrogénio, em meio alcalino, é o processo industrial mais utilizado hoje em dia e contempla a utilização de estabilizadores que consomem o peróxido em excesso no banho de branqueamento, de forma a minimizar a degradação da fibra por acção do peróxido residual (Simpson e Crawshaw, 2002). No branqueamento redutivo da lã utilizam-se preferencialmente produtos baseados em ditonito de sódio estabilizado ou alternativamente, o dióxido de tioureia. A realização de um tratamento oxidativo seguido de um redutivo conduz a um aumento do grau de branco do substrato têxtil, que se traduz, no entanto, num aumento do dano das fibras; o branqueamento redutivo causa menores danos na lã, comparativamente com o oxidativo. Tal procedimento é referido como um branqueamento completo, consistindo geralmente num processo de duas ou três etapas, levadas a cabo em banhos separados. Na indústria, a realização do branqueamento completo é normalmente substituída por um tratamento oxidativo, uma vez que os ganhos em termos de aumento de grau de branco geralmente não compensam os custos adicionais com a preparação e aquecimento de um banho de branqueamento adicional (Cardamone e Marmer, 1995). No entanto, Arifoglu *et al.* (1990) desenvolveram um processo de branqueamento completo que integra os tratamentos oxidativos e o redutivo, com peróxido de hidrogénio e dióxido de tioureia, num único banho de branqueamento. Este procedimento permite diminuir a quantidade de tioureia necessária, sem comprometer o grau de branco do substrato. A utilização de enzimas como auxiliares no branqueamento com peróxido tem sido estudada, uma vez que na lã, enzimas como proteases e lipases, abrem canais para uma melhor penetração do agente oxidante. Tais enzimas são seleccionadas de acordo com a sua estabilidade num meio oxidante, de carácter alcalino.

Os efeitos dos processos de branqueamento oxidativo e redutivo nas fibras de lã podem ser descritos da seguinte forma: oxidação dos resíduos de cisteína pelo agente oxidante, resultando na quebra das ligações dissulfureto entre a cisteína e na completa conversão para ácido cisteico (eq. 2.1); quebra das ligações dissulfureto pelos agentes redutores, com a formação de grupos tiol (eq. 2.2), que podem ser rapidamente reoxidadas para a forma original. A oxidação dos resíduos de cisteína durante o branqueamento diminui a resistência das fibras de lã (Cardamone e Marmer, 1995).



O branqueamento da lã pode ainda envolver a utilização de branqueadores ópticos, de forma a obter-se uma cor branca capaz de competir, no mercado dos têxteis, com a que é alcançada nos têxteis sintéticos e de algodão (Simpson e Crawshaw, 2002). No entanto, a utilização deste tipo de produtos promove um amarelecimento da lã, sendo este efeito acelerado pela exposição à luz solar (Cardamone e Marmer, 1995).

O branqueamento de têxteis tem constituído uma fonte de descontentamento por parte dos consumidores, devido à conseqüente diminuição da durabilidade dos mesmos. Tal insatisfação despoletou vários estudos que têm como objectivo desenvolver procedimentos de branqueamento alternativos, que minimizem a degradação das fibras têxteis (Cardamone e Marmer, 1995). Além disso, os processos de branqueamento utilizados na indústria têxtil são maioritariamente realizados em condições extremas de pH e de temperatura, durante longos períodos de tempo, com a utilização de produtos químicos em excesso, que necessitam posteriormente de ser removidos por lavagem, aumentando o volume de efluente a ser tratado. Além de utilizarem produtos químicos que são nocivos para o meio ambiente, os métodos convencionais de branqueamento são grandes consumidores de água e energia, para além de envolverem a geração de efluentes com características muito nefastas para o ambiente. Tendo em conta que o tratamento de efluentes têxteis é geralmente difícil e dispendioso, deve privilegiar-se a introdução de novos processos que permitam reduzir os consumos de água e energia, bem como a quantidade de efluentes gerados e a sua carga poluente (Basto, 2007).

As restrições legais e a sensibilização para a ecologia e prevenção da poluição têm contribuído para o surgimento de técnicas avançadas de branqueamento, em substituição dos agentes oxidantes e redutores convencionais, nomeadamente processos avançados de oxidação (Perincek *et al.*, 2008). Na indústria têxtil, o ozono é essencialmente utilizado no tratamento de efluentes corados, com um elevado teor orgânico, bem como na modificação da superfície das fibras têxteis, de modo a melhorar o seu desempenho nos processos têxteis a que são submetidas.

O tratamento com ozono de efluentes de diversas naturezas resulta numa redução considerável da carência química e bioquímica de oxigénio (Oguz e Keskinler, 2007), tendo mais recentemente sido aplicado na descoloração de efluentes têxteis (Wu *et al.*, 2008). O

ozono actua (directa ou indirectamente) ao nível das ligações duplas existentes nos cromóforos, grupos que conferem a cor aos efluentes, quebrando-as e originando moléculas mais pequenas, resultando numa diminuição da cor dos mesmos (Soares *et al.*, 2006). Este agente oxidante revelou-se particularmente eficiente na remoção de corantes reactivos presentes nos efluentes têxteis (Wu *et al.*, 2008; Constapel *et al.*, 2009). Mais recentemente tem sido sugerida a utilização de processos de ozonização catalítica (ozono/carvão activado) no tratamento de efluentes têxteis, conforme descrito em Faria *et al.* (2005) e em Soares *et al.* (2007), de forma a melhorar o desempenho do ozono na eliminação da carência química de oxigénio dos efluentes têxteis (Oguz e Keskinler, 2007). Os métodos convencionais de tratamento biológico de águas residuais são ineficientes na descoloração dos efluentes têxteis, na medida em que os corantes são concebidos para resistir à degradação (Wu *et al.*, 2008; Arslan e Alaton, 2007). No entanto, a utilização de ozono numa etapa de tratamento prévio, permite converter os corantes em espécies que possam ser eliminadas pelo tratamento biológico (Wu *et al.*, 2008).

A utilização de tratamentos prévios ao branqueamento com peróxido de hidrogénio, com radiação UV e ozono, permitem obter um aumento na qualidade e na uniformidade de tingimento (Shao *et al.*, 2001).

Apenas recentemente a aplicação do ozono num processo de branqueamento têxtil foi referida por Perincek *et al.* (2008). O tratamento com ozono de fibras de angorá conduziu a um aumento no grau de branco bem como na capacidade de tingimento das mesmas, que se revelou tanto mais significativo quanto maior o tempo de ozonização utilizado. Foi considerado que o processo de tratamento com ozono, num sistema fechado, constitui uma alternativa ecológica ao processo de branqueamento convencional, uma vez que o branqueamento foi realizado num curto período de tempo, à temperatura ambiente, com um consumo reduzido de água, tornando-se por isso atractivo.

Devido às suas propriedades de elevado poder oxidante, o ozono constitui uma excelente alternativa aos processos de cloração utilizados numa grande variedade de aplicações industriais, que incluem o tratamento de águas residuais, o branqueamento de pasta de papel e a desinfecção alimentar, entre outras.

A instabilidade do ozono impede a sua armazenagem, pelo que se torna necessário a sua geração *in situ*. De entre os diferentes processos utilizados para a geração de ozono, o mais eficiente é o método de descarga por efeito corona, sendo especialmente apropriado para aplicações industriais. Através deste método, o ozono é gerado pela passagem de ar ou de oxigénio puro, entre dois eléctrodos, submetidos a uma descarga eléctrica (corona), com uma elevada diferença de potencial (cerca de 10000 V). Esta provoca a dissociação do oxigénio, sendo a formação do ozono consequência da recombinação de espécies radicalares de

oxigénio, com moléculas de oxigénio presentes no sistema. Até então, a grande dificuldade na implementação de ozono em larga escala prendeu-se com os elevados custos dos sistemas de geração deste gás. Contudo, na década de 90, o ozono começou a ser utilizado na indústria do papel, onde tem vindo a substituir o uso de cloro no processo de branqueamento da polpa celulósica, o que impulsionou o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitaram a construção de ozonizadores a um custo menor e com uma maior eficiência de conversão (Kunz *et al.*, 1999). A força directriz para a introdução do ozono no branqueamento da pasta de papel foi a crescente preocupação ambiental no que respeita à necessidade de reduções na emissão de efluentes. A utilização de ozono numa fase inicial do processo permite um decréscimo na utilização de cloro e dióxido de cloro, possibilitando uma redução das descargas de compostos orgânicos halogenados (AOX) e dissolvidos (COD) (Lindström e Wennerström, 2007). A principal vantagem deste processo consiste na obtenção de polpas livres de cloro, o que tem contribuído para uma diminuição significativa do impacto ambiental da indústria do papel.

O tratamento com ozono de águas residuais e de água potável tem sido usado ao longo das últimas décadas e constitui uma tecnologia bem estabelecida. Em alguns casos, o tratamento com ozono por si só permite a degradação de contaminantes a um nível que respeita as normas de qualidade da água, podendo também ser combinado com peróxido de hidrogénio, dissolvido na corrente aquosa, para produzir velocidades de oxidação elevadas. Um problema comum associado à oxidação de contaminantes aquosos com ozono consiste na baixa velocidade de transferência de massa do ozono para a fase aquosa, o que constitui, na maioria dos casos, o passo limitante na destruição de diversos poluentes de águas (Mitani *et al.*, 2005).

O ozono apresenta uma maior eficiência para um espectro de microrganismos mais amplo, comparativamente com o cloro e outros desinfectantes. Daí que algumas aplicações mais recentes se tenham verificado na indústria agro-alimentar, nomeadamente na desinfecção de produtos alimentares. O ozono é usado como um agente antimicrobiano, sendo a sua utilização estendida às etapas de processamento e conservação de alimentos e de lavagem e armazenamento de produtos agrícolas, nomeadamente frutos e vegetais. O ozono permite melhorar a remoção de resíduos de pesticidas presentes nos produtos agrícolas, após a colheita, tornando-os mais seguros para o consumo humano (Kon, 2007).

Neste trabalho pretendeu-se desenvolver um processo de branqueamento com ozono para fibras proteicas, recorrendo a técnicas estatísticas de planeamento de experiências. Técnicas de planeamento de experiências, tais como o *Design Of Experiments* (DOE) têm sido usadas a nível mundial em muitas indústrias, desde o início dos anos 80, sempre com o objectivo da melhoria contínua dos produtos e dos processos existentes. O DOE permite

poupar tempo e dinheiro aos seus utilizadores, na medida em que acelera e agiliza a selecção da melhor combinação possível de todos os parâmetros que estão envolvidos no fabrico ou na concepção de um determinado produto ou processo, e ao fazê-lo, fá-lo validando-o. É uma das técnicas descritas nas normas ISO/QS-9000 e TS 16949. Esta ferramenta produz melhores resultados se utilizada na fase inicial do desenvolvimento de um produto ou processo, podendo ser usado na simulação de modelos de engenharia, na construção de protótipos e na estruturação de processos de fabrico. Permite também a optimização de processos de fabrico, independentemente da fase de engenharia (concepção, projecto ou produção). A aplicação do DOE inclui 3 tarefas distintas: planeamento da experiência, desenho da experiência e análise dos resultados, sendo que a fase de planeamento é a mais importante, uma vez que envolve o conhecimento próprio do projecto em questão. É nesta fase que se define como vai ser avaliada a performance das experiências, como se medem os resultados, quais os factores que terão mais influência nos resultados finais e quais as opções a testar para cada um desses factores. O DOE permite obter o número óptimo de experiências a realizar, definindo o menor número de combinações que é necessário executar, e quais são essas combinações (Montgomery, 2000).

A adopção de planeamentos experimentais factoriais na optimização de processos permite obter uma compreensão completa da influência dos factores estudados, e das suas possíveis interacções nas variáveis de resposta. A principal vantagem de estudar a influência de vários parâmetros em simultâneo, através da metodologia do planeamento factorial, é distinguir possíveis interacções entre factores, o que não seria possível identificar através dos métodos clássicos de optimização, como sendo o método OFAT (“one-factor-at-a-time”) (Silva *et al.*, 2007). Há ainda a salientar a necessidade de um menor número de ensaios, e a possibilidade de estudar cada uma das variáveis para as diferentes condições das outras (Silva *et al.*, 2006). No Anexo A são apresentados os conceitos fundamentais relativos à técnica de planeamento de experiências *Design Of Experiments*.

Materiais e Métodos

1.4 Lã e Reagentes

O substrato têxtil utilizado neste estudo apresenta uma composição de 100% lã, em tela de tecido cru tafetá com 300 gramas/m² e 175 centímetros de largura total. Segundo informações do fornecedor, o tecido não foi submetido a qualquer tipo de tratamento de acabamento ou lavagem após a tecelagem.

O peróxido de hidrogénio a 50% (solução em água), produto comercial e o Blankit AR, da BTC Speciality Chemical foram os agentes branqueadores usados no branqueamento convencional do substrato. O carbonato de sódio, da Solvay e o Diadavin UN, da ADI Group foram os produtos químicos auxiliares utilizados no mesmo processo. Foi também usado o corante ácido vermelho de Telon BRL micro, da Dystar para um teste de caracterização de amostras do substrato.

O oxidante A a 35% (solução em água), adquirido à SIGMA-Aldrich (St. Louis, USA) e o iodeto de potássio, da Pronalab, foram os reagentes necessários ao branqueamento do substrato têxtil com ozono. Foi ainda utilizado oxigénio comercial, com uma pureza de 99,95%, fornecido pela Linde. Nos ensaios preliminares relativos ao desenvolvimento do novo processo de branqueamento utilizaram-se oxidante B a 37% (solução em água), da Riedel-de-Haën e oxidante C, da Pronalab.

1.5 Processos de branqueamento

1.5.1 Branqueamento convencional

Ambos os passos do processo convencional foram levados a cabo numa Warner Mathis AG, da LABOMAT, na Unidade de Tinturaria do CITEVE.

1.5.1.1 Passo oxidativo

O agente oxidante utilizado no branqueamento do substrato têxtil foi o peróxido de hidrogénio a 50%. O processo foi conduzido mantendo constante a razão de banho de 1:10, tendo sido tratadas amostras de cerca de 35 gramas de lã em 350 mL de uma solução de branqueamento. A preparação do banho de branqueamento compreendeu a adição de água, de um determinado volume de agente oxidante e de detergente, definidos pelo planeamento experimental. As condições de alcalinidade do banho foram obtidas através da adição de uma

solução de carbonato de sódio 1M. A Mathis foi programada para um determinado tempo e temperatura de operação, conforme as condições definidas pelo planejamento experimental. A rampa de aquecimento foi fixada em 3°C/min. Após o tratamento oxidativo, procedeu-se ao enxaguamento das amostras com água da torneira corrente. Por fim, as amostras foram colocadas a secar ao ar livre, na horizontal, por um período mínimo de 24 horas.

Os ensaios foram realizados de acordo com as condições impostas pelo planejamento experimental, definido pela ferramenta de otimização utilizada (Anexo C.1). É de notar que as experiências relativas ao mesmo tempo e temperatura processuais foram realizadas em simultâneo.

1.5.1.2 Passo redutivo

O branqueamento redutivo do substrato proteico foi efectuado utilizando como agente redutor um composto comercial à base de ditionito (hidrosulfito) de sódio estabilizado e branqueador óptico, o Blankit AR (BASF Textile Chemicals Europe, 2008). Em cada ensaio foram tratadas amostras de lã de cerca de 7 gramas, com uma determinada quantidade do produto comercial, definida pelo planejamento experimental. A razão de banho não foi mantida constante, uma vez que constituiu uma das variáveis em estudo. A Mathis foi programada para um determinado tempo e temperatura de operação, conforme as condições definidas pelo planejamento experimental. A rampa de aquecimento foi fixada em 3°C/min. Depois de branqueadas, as amostras foram enxaguadas com água da torneira corrente e colocadas a secar ao ar livre, na horizontal, por um período mínimo de 24 horas.

Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com as condições experimentais impostas pelo planejamento experimental (Anexo C.2), sendo as experiências referentes ao mesmo tempo e temperatura processuais realizadas em simultâneo.

1.5.2 Branqueamento com ozono

1.5.2.1 Estudos preliminares: Humidade das amostras têxteis

Desenvolveram-se vários estudos preliminares relacionados com o efeito da humidade do substrato têxtil no grau de branco obtido após tratamento com ozono, sendo a humidade definida com base na seguinte expressão:

$$\text{Humidade}(\%) = \left[\frac{m(\text{amostra impregnada}) - m(\text{amostra seca})}{m(\text{amostra seca})} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

Determinação da relação entre a humidade das amostras de lã e o tempo de secagem na estufa, para dois solventes de humedificação

Humedificaram-se 4 amostras do substrato têxtil com cerca de 2,5 gramas, em 50 mL de solvente, espremerem-se e secaram-se em papel, de forma a retirar o excesso de solvente, e colocaram-se a secar numa estufa a 30°C, sem ventilação. Efectuou-se a pesagem destas amostras em intervalos de tempo regulares (5 em 5 minutos). O procedimento adoptado foi o mesmo para ambos os solventes de humedificação estudados, água destilada e solução de oxidante A a 20% (v/v).

Determinação da influência do solvente de humedificação no grau de branco das amostras de lã branqueadas com ozono

Humedificou-se uma amostra do substrato têxtil com cerca de 2,5 gramas, em 50 mL de um dos solventes em estudo, água destilada, solução de oxidante A a 20% (v/v), solução de oxidante B 0,1 M e solução de oxidante C 0,1 M. A humidade das amostras foi mantida constante e igual a 20%, sendo o seu ajuste efectuado na estufa durante um período de tempo definido pela relação acima referida (ver Anexo D.1). O processo de branqueamento foi conduzido durante 15 minutos, ao qual se adicionou 5 minutos com passagem de oxigénio no reactor.

Determinação da influência da humidade no grau de branco das amostras de lã branqueadas com ozono, usando como solvente de humedificação peróxido de hidrogénio

Humedificaram-se 4 amostras do substrato têxtil com cerca de 2,5 gramas, em 50 mL de solução de oxidante A a 20% (v/v) e espremeram-se de forma a retirar o excesso de solvente. Os valores de humidade testados foram 5, 10, 20 e 40 %, sendo o seu ajuste efectuado na estufa durante um período de tempo definido pela relação previamente determinada para a solução de oxidante A (ver Anexo D.2). O processo de branqueamento foi conduzido durante 15 minutos, ao qual se adicionou 5 minutos com passagem de oxigénio no reactor.

1.5.2.2 Processo de branqueamento à escala laboratorial

O ozono foi utilizado como agente oxidante no branqueamento do substrato têxtil proteico, sendo produzido *in situ*, num ozonizador Ozon Generator 500, da Fischer, a partir de oxigénio comercial, através de uma descarga corona. O processo foi conduzido à temperatura ambiente e mantendo constante o caudal de ozono (2,80 g/h), conforme definido pela curva de calibração cedida (Anexo E).

O processo de branqueamento foi conduzido em fase gasosa, num reactor de volume de 10 L, produzido pela Paralab. O ozono foi alimentado à parte inferior do reactor através de dois tubos em aço inoxidável 316, revestidos a Hasteloy C, que lhes confere maior resistência.

Estes tubos apresentam dispersores de gás na extremidade, em teflon, com um diâmetro de 10 µm. A abertura e o fecho do reactor são efectuados por um sistema pneumático de ar comprimido. Todos os tubos do sistema são de teflon, material inerte ao ataque químico do ozono. O ozono residual do sistema foi destruído pela passagem através de dois frascos lavadores de 500 mL cada, colocados em série, contendo solução de iodeto de potássio a 10 % (m/m). Na figura 3.1 apresenta-se uma representação do reactor laboratorial e do sistema de produção de ozono.

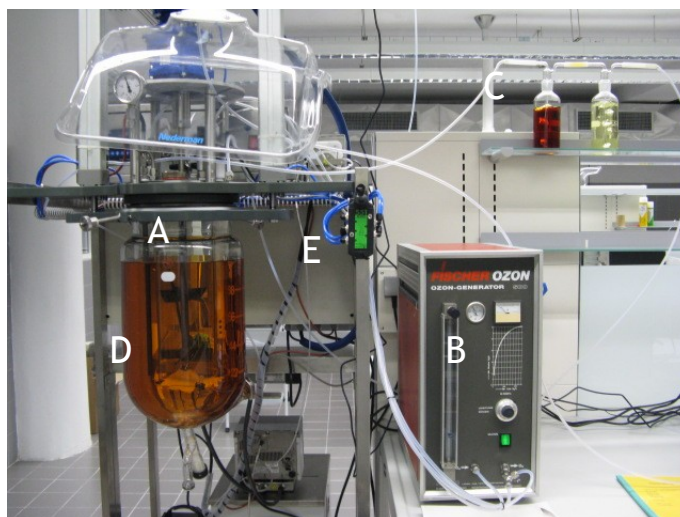


Figura 3.2: Representação da instalação experimental para o branqueamento com ozono (A: Reactor laboratorial; B: Gerador de ozono; C: Sistema de destruição do ozono residual; D: Substrato têxtil; E: Sistema de accionamento de abertura/fecho do reactor).

As amostras de lã foram dimensionadas de tal forma que pudessem ser adaptadas num suporte construído para o efeito. Assim, a quantidade de substrato tratado em cada ensaio foi de cerca de 2,5 gramas. A adaptação das amostras foi feita de modo a que estas ficassem esticadas na horizontal, com o lado direito virado para baixo. Depois de branqueadas, as amostras foram colocadas a secar numa hotte, na horizontal, por um período mínimo de 24 horas. Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com as condições experimentais definidas nos planeamentos factoriais (secções 4.2.2 e 4.2.4), sendo adicionado ao tempo de operação um período com passagem de oxigénio no reactor (igual a 5 ou 10 minutos), de forma a diminuir a quantidade de ozono presente no reactor aquando da sua abertura, para minimizar os seus efeitos nocivos.

No Anexo F encontram-se fotografias com detalhes referentes à instalação experimental.

1.6 Caracterização dos substratos têxteis

1.6.1 Grau de branco

As medições do grau de branco (brancura de Berger, brancura CIE e tonalidade) das amostras têxteis foram realizadas num colorímetro Spectraflash SF 450, da Datacolor International, presente no Laboratório de Ultimação Têxtil do CITEVE. Fizeram-se cinco leituras de grau de branco em pontos diferentes da amostra, a partir das quais se determinou um valor médio. Esta leitura foi feita com a amostra dobrada, de forma a minimizar a entrada de luz através do espaço entre as fibras, que poderia afectar o valor lido. A brancura de Berger foi seleccionada como variável de resposta dos planeamentos experimentais definidos pelo programa de optimização.

1.6.2 Resistência à tracção

Os ensaios de resistência à tracção foram efectuados numa máquina de ensaios à tracção, da marca Shimatzu AG-IN, com uma célula de carga de 1 kN, presente no Departamento de Física da Universidade do Minho. Os ensaios foram realizados em triplicado, utilizando uma pré-tensão de 5N, uma velocidade constante de 20 mm/min e uma distância entre maxilas igual a 5 cm. A determinação da força de ruptura e do alongamento máximo das amostras têxteis foi extrapolada a partir da representação gráfica da força a que as amostras foram sujeitas, em função do seu alongamento.

1.6.3 Grau de Garner

Com o intuito de verificar o impacto do branqueamento na qualidade das fibras de lã, realizou-se um teste qualitativo para avaliar o grau de modificação da superfície das fibras branqueadas (adaptado de Trotman *et al.*, 1934). As amostras foram coloradas em 100 mL de uma solução 0,1% de um corante ácido vermelho (Telon BRL micro), acidificada com 5 mL de HCl a 0,1 N, durante 10 minutos, com uma agitação constante de 100 rpm. Depois de coloradas, as amostras foram colocadas a secar ao ar livre, na horizontal, por um período de 24 horas. As medições das coordenadas de cor L^* , a^* , b^* , C^* e h e da diferença de cor DE^* (iluminante/ observador D65 10 Deg) das amostras têxteis foram realizadas no colorímetro Spectraflash SF 450, da Datacolor International, presente no Laboratório de Ultimação Têxtil do CITEVE. Quanto maior o valor de DE^* , maior foi a modificação ocorrida à superfície das fibras.

1.6.4 Solidez à luz

Com o objectivo de estudar o efeito do branqueamento do substrato têxtil na solidez à luz do mesmo, colocou-se uma amostra de lã branqueada por cada um dos processos estudados, na parte interior de uma janela, exposta à luz solar. Efectuou-se uma medição periódica do grau de branco das amostras, tendo-se registado a sua variação com o tempo.

1.6.5 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

As imagens de SEM foram obtidas no Laboratório de Análise de Defeitos do CITEVE, num microscópio electrónico de varrimento XL 30 ESEM, da Philips, sob vácuo. As amostras têxteis foram previamente revestidas com ouro, para aumentar a sua condutividade e assim permitir uma melhoria na qualidade das imagens obtidas. As imagens foram adquiridas com três ampliações diferentes: 500x, 1000x e 2000x.

1.6.6 Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

Os espectros de infravermelho das amostras de lã (controlo e branqueadas) foram obtidos num espectrómetro FT-IR, Perkin-Elmer 100, equipado com um acessório de ATR universal, com cristal de diamante. Utilizou-se uma resolução de 4 cm^{-1} , tendo-se efectuado 10 ciclos de varrimento numa gama de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} . A intensidade das bandas espectrais foi determinada em transmitância.

1.7 Planeamento experimental

1.7.1 Processo de branqueamento convencional

Os detalhes relativos ao planeamento experimental adoptado na optimização do passo oxidativo e do passo redutivo do processo de branqueamento convencional encontram-se descritos nos Anexos B.1 e B.2.

1.7.2 Optimização do processo de branqueamento com ozono à escala laboratorial

1.7.2.1 Avaliação da influência dos factores tempo de operação, humidade do substrato têxtil e solvente de humidificação, no grau de branco da lã branqueada com ozono

Identificaram-se três variáveis, tempo de ozonização (A), humidade das amostras têxteis (B) e solvente de humidificação (C) como tendo influência no branqueamento com ozono. Esta identificação foi feita através de uma pesquisa prévia na literatura e de ensaios preliminares.

O efeito destas variáveis no branqueamento com ozono foi estudado executando um planejamento factorial completo 2^3 , com 4 repetições no ponto central. A variável (C) é categórica tendo sido testados dois solventes: água destilada e solução de oxidante A a 20% (v/v). A gama e os níveis dos factores considerados encontram-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Níveis dos factores estudados no planeamento factorial 2^3

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
A: Tempo (min)	5	25	45
B: Humidade (%)	5	27,5	50
C: Solvente	Água DI	Água DI/Oxidante A	Oxidante A

1.7.2.2 Avaliação da influência dos factores tempo de operação e concentração de oxidante A (solvente de humidificação), no grau de branco da lã branqueada com ozono

A influência do tempo de operação (A) e da concentração de oxidante A (B) no branqueamento com ozono foi estudada usando um planejamento factorial completo 2^2 , com 4 repetições no ponto central. A gama e os níveis dos factores considerados encontram-se na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Níveis dos factores estudados no planeamento factorial 2^2

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
A: Tempo (min)	5	30	55
B: Conc. oxidante A (%v/v)	0,5	5,25	10

Os valores da concentração de oxidante A tabelados referem-se à concentração real, na medida em que se usou oxidante A a 35% (solução em água). Assim, por exemplo, uma solução com concentração de oxidante A de 0,5 % (v/v) corresponde a uma solução obtida pela diluição de 1,67 mL de oxidante A 35%, em 100 mL de água.

Para efeito de cálculos estatísticos, as variáveis foram codificadas, de acordo com a eq. (3.2):

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \quad (3.2)$$

onde x_i representa o valor codificado da variável independente, X_i o valor real da variável independente, X_0 o valor real da variável independente no ponto central e ΔX_i o valor de amplitude da gama de valores reais da variável independente. Todos os ensaios experimentais foram realizados aleatoriamente.

A ferramenta informática “Design expert” versão 7.1.6 (State-Ease Inc., Minneapolis, USA) foi usada para as análises estatística e gráfica dos dados experimentais obtidos. O grau de branco (brancura de Berger) foi definido como a variável de resposta dos ensaios relativos ao planeamento experimental. A significância estatística dos coeficientes da regressão foi determinada através do teste t de Student e a da equação do modelo, pelo teste de *Fischer*. A proporção da variância explicada pelo modelo obtido foi dada pelo coeficiente de determinação, R^2 . As condições óptimas de operação relativas a cada um dos passos ou processos analisados foram obtidas através de uma análise gráfica efectuada com o programa “design-expert”.

Discussão dos Resultados

1.8 Optimização do processo de branqueamento convencional

O processo de branqueamento convencional abordado é o que é frequentemente utilizado nas indústrias de lanifícios da Covilhã e consiste numa adaptação do processo desenvolvido pela *Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation* (CSIRO). O processo adaptado baseia-se numa combinação de dois passos, um passo oxidativo seguido de um passo redutivo, tal como o realizado pela CSIRO, combinação esta que permite a obtenção de um maior grau de branco dos substratos têxteis (CSIRO Textile and Fibre Technology, 2006); no entanto o primeiro implica um tratamento mais agressivo do substrato, principalmente no que respeita ao tempo processual, pois só assim conduz aos resultados desejados de grau de branco.

No Anexo C apresentam-se os resultados relativos à optimização do passo oxidativo e do passo redutivo do processo de branqueamento convencional, efectuada com recurso à ferramenta estatística “design-expert”. Pretendeu-se maximizar o grau de branco (brancura de Berger) da lã em condições operatórias que permitissem uma redução nas quantidades de consumíveis do processo, mas principalmente uma minimização do tempo e da temperatura processuais. Após concluída a optimização, foi possível efectuar a comparação dos resultados obtidos pelo processo convencional utilizado nas indústrias de lanifícios da Covilhã, com os obtidos pelo mesmo processo optimizado (tabela 4.1).

Tabela 4.3: Receita dos processos de branqueamento convencional (antes e após optimização) e respectivos valores do grau de branco das amostras de lã

	Branqueamento convencional optimizado	Branqueamento convencional
Razão banho (g/mL)	1:10	1:10
Passo oxidativo		
Conc. Peróxido (mL/L)	10	20
Conc. Detergente (mL/L)	1	1
Tempo (min)	30	120
Temperatura (°C)	45	60
pH	8,5	8,5
Passo redutivo		
Conc. Blankit AR (g/L)	10	4
Tempo (min)	30	120
Temperatura (°C)	45	60
Grau de branco (W*)	42,1±0,6	44,2± 0,8

Os principais ganhos decorrentes da otimização do processo convencional foram em termos de tempo (o processo global passou a ser realizado em 25% do tempo) e de temperatura processuais (conseguiu-se uma redução de 15 °C). Há ainda a salientar a manutenção da uniformidade das condições operatórias (tempo e temperatura) nas duas etapas do processo, após otimização. O processo otimizado consistiu num passo oxidativo menos agressivo para o substrato, na medida em que se utilizou metade da concentração do agente oxidante (10 mL/L em vez de 20 mL/L), e que se reduziu o tempo e a temperatura de branqueamento, conforme referido anteriormente. O passo redutivo implicou a utilização de uma concentração superior de agente redutivo (10g/L em vez de 4g/L), para um tempo e uma temperatura processuais inferiores, de forma a obter-se um grau de branco semelhante ao obtido pelo processo convencional. Pensa-se que o acréscimo de custos com a utilização de uma maior quantidade de Blankit AR compensará as reduções de custos relacionados com o consumo energético, na medida em que no processo global, os banhos de branqueamento são mantidos a 45°C (em vez de 60°C) durante 1 hora (em vez de 4 horas). No entanto, só efectuando uma análise de custos se poderia determinar a viabilidade económica do processo otimizado.

Numa outra abordagem o processo poderia ter sido otimizado tendo em vista a obtenção de um grau de branco superior, caso a tónica fosse posta na obtenção de um grau de branco que satisfizesse as exigências do mercado, permitindo um aumento dos custos do processo. Assim, realizou-se um branqueamento oxidativo mais agressivo (tabela 4.2), seguido de um branqueamento redutivo nas condições do ponto óptimo. Na tabela 4.2, encontram-se as condições operatórias relativas ao processo de branqueamento convencional otimizado para uma redução de custos e para um aumento do grau de branco.

Tabela 4.4: Receita dos processos de branqueamento convencional otimizados e respectivos valores do grau de branco das amostras de lã

	Branqueamento otimizado para redução de custos	Branqueamento otimizado para aumento de grau de branco
Razão banho (g/mL)	1:10	1:10
Passo oxidativo		
Conc. Peróxido (mL/L)	10	30
Conc. Detergente (mL/L)	1	1
Tempo (min)	30	120
Temperatura (°C)	45	52
pH	8,5	8,5
Passo redutivo		
Condições presentes na tabela 4.1		
Grau de branco (W*)	42,1±0,6	51,4± 0,4

1.9 Optimização do processo de branqueamento com ozono

Esta fase do projecto compreendeu o desenvolvimento do novo processo de branqueamento com ozono, à escala laboratorial, em fase gasosa. A razão principal pela qual se optou por desenvolver o processo em fase gasosa tem a ver com o propósito deste projecto, que envolvia o estudo de uma tecnologia que permitisse reduções importantes no consumo de água e de energia, bem como na geração de efluentes, comparativamente com os processos de branqueamento convencionais. Há também a destacar a existência de limitações à transferência de massa do ozono para a fase líquida, devido à sua baixa solubilidade, conforme referido em Chu *et al.* (2007), que poderiam comprometer a eficiência do branqueamento em fase líquida. Para verificar esta hipótese, foi efectuado um teste de branqueamento em meio líquido, que permitiu confirmar a baixa solubilidade do ozono em água, que explica a baixa velocidade de transferência de massa deste gás para a fase líquida, dificultando a sua chegada à superfície do substrato têxtil a tratar e impedindo a sua interacção com o mesmo (ver secção 4.2.5).

1.9.1 Estudos preliminares: Humidade das amostras têxteis

Numa primeira etapa foi efectuado um estudo sobre a influência do teor de humidade das amostras de lã no grau de branco obtido após o processo de branqueamento com ozono. A necessidade da realização deste estudo preliminar prendeu-se com o facto do conteúdo em água de um substrato têxtil ser de extrema importância em termos da eficiência de um processo de ozonização (Perincek *et al.*, 2008).

Numa primeira fase, o ajuste da humidade foi efectuado numa estufa a 30°C, sem ventilação, tendo-se determinado uma relação entre a percentagem de humidade da amostra e o tempo de secagem na estufa, usando água destilada como solvente de humidificação (Anexo D.1). Além da água destilada, testaram-se outros solventes de humidificação, como sendo, oxidante A a 20% (v/v), oxidante B 0,1M e oxidante C 0,1M, com o intuito de determinar a sua influência no grau de branco das amostras tratadas com ozono. A humidade das amostras foi mantida constante e igual a 20%, sendo ajustada na estufa de acordo com a relação apresentada no Anexo D.2. O oxidante A foi o solvente de humidificação para o qual se obteve o maior valor de grau de branco, igual a $40,2 \pm 0,6$, seguido pela água destilada, para a qual se observou um grau de branco igual a $27,8 \pm 0,9$. Os restantes resultados relativos a este estudo estão presentes no Anexo G. Após seleccionar o oxidante A como solvente de humidificação, pretendeu-se efectuar um estudo preliminar sobre o efeito que o teor de humidade nas amostras de lã teria no grau de branco obtido após um processo de branqueamento com ozono. Assim, utilizou-se oxidante A a 20% (v/v) como solvente de humidificação, tendo-se variado o teor de humidade entre 5 e 40%. Obteve-se o maior valor

de grau de branco, $41,0 \pm 0,6$, para uma percentagem de humidade de 20%. Os resultados obtidos para os restantes níveis de humidade testados apresentam-se no Anexo H. Neste caso, o ajuste da humidade foi efectuado com base na relação entre a humidade e o tempo de secagem na estufa, previamente determinada para este solvente de humidificação (Anexo D.2).

1.9.2 Avaliação da influência dos factores tempo de ozonização, humidade do substrato têxtil e solvente de humidificação, no grau de branco da lã branqueada com ozono

Na primeira etapa do estudo, pretendeu-se efectuar uma selecção das variáveis, para assim determinar quais os factores com maior impacto no grau de branco da lã, obtido após o branqueamento com ozono, de modo a prosseguir com os estudos relativos à optimização do processo. Para tal, recorreu-se à ferramenta “design-expert” e executou-se um planeamento factorial completo, tendo-se estudado o efeito do tempo, da humidade, do solvente de humidificação, bem como das suas interações, no processo de branqueamento. Durante este estudo foi mantida constante a quantidade de substrato tratada, bem como a temperatura processual (temperatura ambiente) e o caudal de ozono (2,80 g/h). Os solventes de humidificação testados foram a água destilada e o oxidante A a 20% (v/v), para os quais se tinham obtido valores superiores de grau de branco, nos testes preliminares. O ajuste de humidade foi efectuado com base nas relações anteriormente referidas (Anexo D). Ao tempo de operação adicionaram-se 5 minutos com passagem de oxigénio pelo reactor, para remoção do ozono residual dentro do reactor.

Na tabela 4.3 encontram-se registados os valores de grau de branco obtidos para cada uma das amostras de lã sujeitas ao branqueamento com ozono, nas condições indicadas.

Tabela 4.5: Valores do grau de branco das amostras de lã obtidos nas condições definidas pelo planeamento factorial para o processo de branqueamento com ozono

Ensaio	Variáveis			Resposta
	Tempo (min)	Humidade (%)	Solvente	Grau branco
1	5	5	Água DI	20,5 ± 0,6
2	45	5	Água DI	25,2 ± 0,9
3	5	50	Água DI	21,6 ± 0,6
4	45	50	Água DI	32 ± 1
5	5	5	Oxidante A	41 ± 1
6	45	5	Oxidante A	36,1 ± 0,7
7	5	50	Oxidante A	34,4 ± 0,4
8	45	50	Oxidante A	43,5 ± 0,4
9	25	27,5	Água DI	29,4 ± 0,3
10	25	27,5	Oxidante A	39,6 ± 0,5
11	25	27,5	Água DI	31 ± 1
12	25	27,5	Oxidante A	39,9 ± 0,5
13	25	27,5	Água DI	26,9 ± 0,8
14	25	27,5	Oxidante A	40,4 ± 0,5

A análise estatística referente à variável de resposta analisada (grau de branco) encontra-se sumariada na tabela 4.4.

Tabela 4.6: Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do teste de *t* de Student para o grau de branco, segundo o planeamento factorial para o processo de branqueamento com ozono

Factores	Grau de branco		
	Coefficiente	Erro padrão	valor de <i>t</i>
Intersecção	31,79	± 0,66	---
A: Tempo	2,41	± 0,66	3,65 ^c
B: Humidade	1,09	± 0,66	1,65
C: Solvente	6,96	± 0,66	10,55 ^a
AB	2,46	± 0,66	3,73 ^c
AC	-1,36	± 0,66	-2,06
BC	-0,89	± 0,66	-1,35
Ponto central (1)	4,27	± 1,43	2,99
Ponto central (2)	1,22	± 1,43	0,85

^a(0,0001 < *p* < 0,001) ^b(0,001 < *p* < 0,01) ^c(0,01 < *p* < 0,05)

A significância dos factores considerados foi determinada com base nos parâmetros estatísticos t de Student e valor de p . Assumiu-se que os factores com um nível de confiança superior a 95% seriam considerados extremamente significativos para o modelo. De acordo com os resultados do teste t de Student, verificou-se claramente que o solvente de humidificação constituiu o factor mais significativo para o grau de branco, com um nível de probabilidade igual a 0,0001. Analisando os valores de grau de branco presentes na tabela 4.3, é possível observar que os valores mais elevados se obtiveram nos ensaios 5-8, 10, 12 e 14, que corresponderam à utilização do oxidante A a 20% (v/v) como solvente de humidificação da amostra têxtil. Também o factor tempo ($p=0,0148$), assim como a interacção de primeira ordem entre tempo e humidade ($p=0,0136$) desempenharam um papel importante no branqueamento com ozono do substrato proteico, com níveis de significância acima dos 98%. Todos estes factores apresentaram um efeito positivo no grau de branco da lã, significando que o seu aumento levaria ao aumento da resposta em estudo.

Alternativamente, a determinação da influência dos factores estudados no grau de branco pode ser efectuada através da análise do gráfico de Pareto (figura 4.1). Mais uma vez se confirma que o solvente de humidificação é o factor com maior impacto na variável de resposta. O factor humidade também foi incluído no modelo ($p=0,1609$), pois para efeitos de “screening” seleccionam-se por norma variáveis com níveis de significância acima dos 80%, e pode desta forma obter-se um modelo hierárquico.

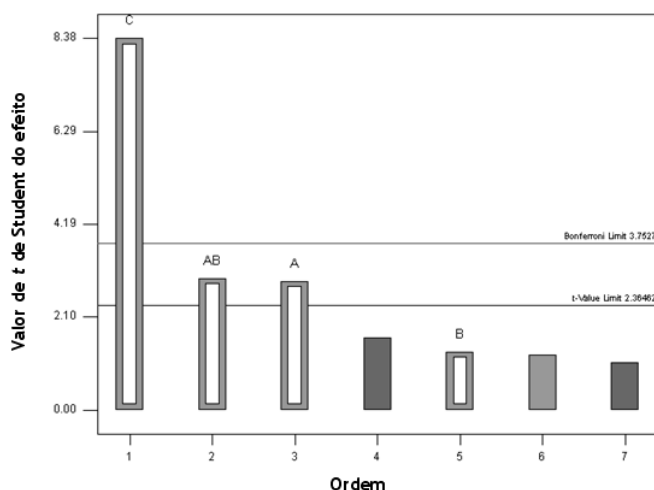


Figura 4.3: Gráfico de Pareto: efeito dos factores estudados no grau de branco das amostras branqueadas com ozono.

Na figura 4.2 apresentam-se as regiões de operação (assinaladas a cinzento claro), originadas pela ferramenta de optimização gráfica do programa estatístico “design-expert”, para valores de grau de branco (W^*) superiores a 30 e 40, para os solventes de humidificação água destilada e oxidante A, respectivamente.

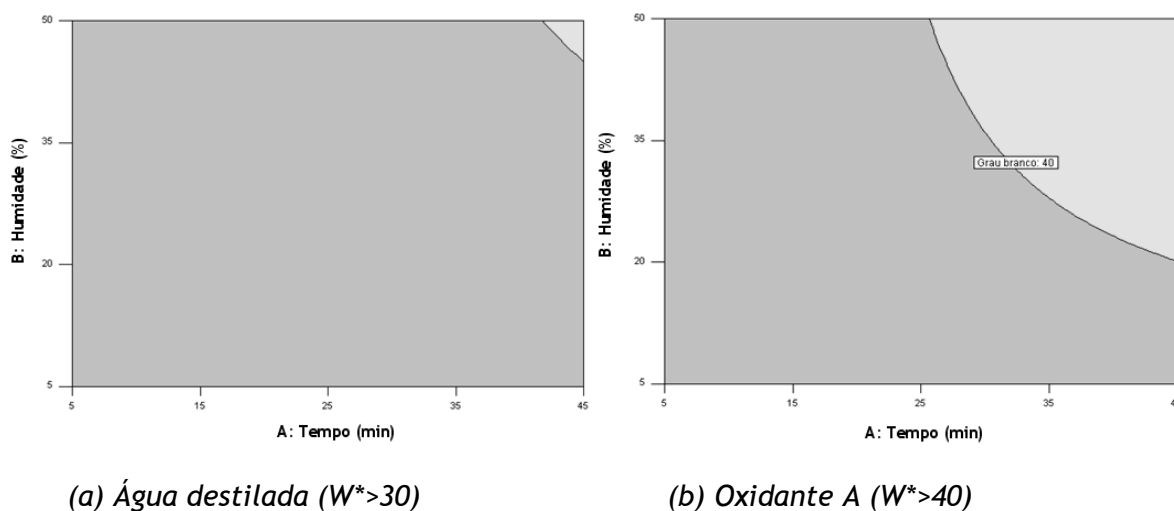


Figura 4.4: Região de operação seleccionada, em função do tempo de ozonização e da humidade do substrato têxtil, para (a) água destilada e (b) oxidante A, como solventes de humidificação.

Analisando a figura 4.2, é possível verificar que usando água destilada como solvente de humidificação, é necessário um tratamento mais agressivo do substrato, com um maior tempo processual e uma humidade elevada, para obter um grau de branco superior a 30. Quando se utilizou oxidante A na humidificação das amostras de lã, obtém-se um grau de branco superior a 40, numa gama mais alargada de condições processuais. Assim, decidiu-se prosseguir o estudo com o oxidante A como solvente de humidificação, uma vez que conduziu à obtenção de valores de grau de branco mais elevados, em condições processuais mais favoráveis.

A humidade do substrato têxtil não apresentou relevância, por si só, para o grau de branco das amostras de lã, pelo que se decidiu mantê-la constante nos estudos referentes à optimização do processo. Seleccionou-se um valor de humidade contido na região de operação obtida pelo “design-expert”, para o oxidante A como solvente de humidificação (figura 4.2 (b)), igual a 30%.

1.9.3 Avaliação da contribuição de cada um dos agentes oxidantes, do efeito combinado desses agentes e do oxigénio para o grau de branco

Antes de se proceder à optimização do processo de branqueamento com ozono, houve necessidade de desenvolver estudos relativos à contribuição de cada um dos agentes oxidantes, ozono e oxidante A e do seu efeito combinado no grau de branco do substrato proteico. Como controlo, verificou-se também qual seria o efeito do oxigénio, de forma a

poder determinar qual a contribuição individual de cada solvente para a resposta estudada. Na tabela 4.5 apresentam-se os valores de grau de branco obtidos para as amostras de lã sujeitas a tratamento com oxigénio ou ozono, para os dois solventes de humidificação, água destilada e oxidante A a 20% (v/v).

Tabela 4.7: Valores de grau de branco obtidos para as amostras de lã sujeitas a tratamento com oxigénio ou ozono, para os dois solventes de humidificação testados

Solvente de humidificação	Gás	Grau de branco
Água Destilada	Oxigénio	20,0 ± 0,6
Oxidante A	Oxigénio	31,2 ± 0,6
Água Destilada	Ozono	28,7 ± 0,8
Oxidante A	Ozono	40,4 ± 0,7

O tempo de operação foi mantido constante e igual a 25 minutos, ao qual se adicionou 10 minutos com passagem de oxigénio no reactor, para remoção do ozono residual. A humidade das amostras foi mantida constante, igual a 30%. Convém referir que nesta fase o ajuste da humidade não foi efectuado na estufa, por se ter concluído que a humidade, por si só, não tinha um efeito significativo no grau de branco da lã, não sendo necessário um controlo tão rigoroso desta variável. Além disso, através da realização de um teste preliminar, apurou-se que a contribuição do oxidante A no aumento do grau de branco ($30,5 \pm 0,5$) representaria cerca de 50% do aumento total observado no tratamento com ozono. Como tal, pensou-se inicialmente que a elevada contribuição do oxidante A poderia dever-se ao método de ajuste de humidade, pois implicava a permanência das amostras na estufa a 30°C durante algum tempo (cerca de 20 minutos). O efeito da temperatura poderia assim estar a contribuir para um aumento do grau de branco, mascarando o verdadeiro efeito do ozono. Tal hipótese foi descartada com a realização destes ensaios, tendo-se obtido um grau de branco similar ($31,2 \pm 0,6$), usando apenas oxidante A como agente oxidante. Pretendeu-se também simular condições mais próximas daquelas que se observariam numa unidade industrial têxtil, onde o ajuste da humidade não é feito à custa da temperatura, mas antes com o auxílio de rolos espremedores, com pressão de ajuste controlável.

A oxidação de compostos orgânicos ou inorgânicos durante um processo de ozonização pode ocorrer através de um mecanismo de reacção directa (promovida pelo ozono) ou indirecta (realizada por oxidantes secundários, como radicais hidroxilo), ou uma combinação dos dois. O mecanismo de oxidação é determinado pela razão entre as concentrações de

ozono e de radicais hidroxilo e pelas respectivas cinéticas (Gunten, 2003). O efeito do ozono no branqueamento da lã traduziu-se num acréscimo de cerca de 9 unidades no grau de branco, que terá resultado principalmente do mecanismo de reacção directa. Isto porque, para um pH inferior a 7, o ozono está essencialmente disponível na forma molecular, tomando parte na oxidação directa (Arslan e Alaton, 2006). A reacção directa de oxidação pelo ozono (potencial redox de 2,07 V) ocorre de forma selectiva, sendo que o ozono actua como agente electrófilo nas reacções com compostos aromáticos (<http://www.lenntech.com>), os quais estão presentes em grande quantidade no substrato têxtil proteico, resultando no aumento de grau de branco observado.

Usando apenas oxidante A como solvente de humidificação, obteve-se um acréscimo no grau de branco de cerca de 11 unidades, ao passo que no ensaio realizado na presença de ozono, o aumento foi de cerca de 20 unidades. O efeito combinado do oxidante A e do ozono traduziu-se num efeito aditivo dos dois agentes, e uma contribuição de cerca de 50% de cada um dos agentes oxidantes no aumento do grau de branco da lã tratada por este processo. A utilização simultânea dos dois agentes produziu melhores resultados do que utilizando apenas um dos agentes oxidantes, uma vez que com os dois se obtém um processo de oxidação avançado. Durante um processo deste tipo, a oxidação deve-se essencialmente à acção indirecta dos radicais hidroxilo, altamente reactivos (potencial redox de 2,86 V), que reagem de forma não selectiva, oxidando a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos (<http://www.lenntech.com>

Foi possível verificar que o oxigénio não teve qualquer influência no branqueamento da lã, apesar do seu potencial redox relativamente elevado, 1,23 V (<http://www.lenntech.com>). Isto poderá ser explicado pelo facto deste agente oxidante ter tido uma baixa capacidade de formar radicais hidroxilo, não tendo o mecanismo de reacção directa permitido uma oxidação rápida dos compostos constituintes das fibras da lã.

Avaliou-se ainda o processo de branqueamento sem humidificação da amostra, não se tendo observado um aumento apreciável do grau de branco do substrato ($20,6 \pm 0,6$) comparativamente à amostra de controlo. A eficácia do processo de branqueamento com ozono depende da interacção deste com a superfície do substrato têxtil. Perincek *et al.* (2007) referiram a importância da humidificação do substrato para permitir a penetração do ozono nas fibras têxteis. Pensa-se que a presença de um filme de líquido na superfície do substrato será crucial para ocorrer uma rápida transferência de massa do ozono para a amostra têxtil permitindo ao mesmo tempo a formação de radicais hidroxilo. Na inexistência desse filme de líquido, não ocorre a formação de radicais hidroxilo, que parecem ser os principais responsáveis pela oxidação das fibras. Pereira (2005) sugeriu um mecanismo de transferência de massa do ozono que envolve 3 passos: convecção do ozono através da fase

gasosa na qual o substrato se encontra condicionado, dissolução do ozono na camada de líquido que envolve o substrato e difusão do ozono até aos centros de reacção. Pensa-se também que o filme de líquido presente na superfície do substrato deverá ser o menos espesso possível, para permitir que o ozono alcance a superfície do substrato têxtil, dada a sua baixa solubilidade em meio líquido. Tal hipótese está de acordo com os resultados obtidos para a influência do teor de humidade das amostras têxteis no processo de branqueamento com ozono, uma vez que se obteve um grau de branco superior para um teor em humidade próximo dos 20%, observando-se um decréscimo para um teor de humidade de 40% (ver Anexo H).

1.9.4 Avaliação da influência dos factores tempo de operação e concentração de oxidante A no grau de branco da lã

Tendo em conta os resultados obtidos na etapa anterior, decidiu-se prosseguir o estudo fixando o solvente como oxidante A e a humidade em 30%. Nesta fase do projecto pretendeu-se então otimizar o processo de branqueamento desenvolvido à escala laboratorial, em termos da concentração do solvente de humidificação do substrato têxtil e do tempo de operação (utilizando um planeamento factorial completo 2^2). Foi mantida constante a quantidade de substrato tratada, a temperatura processual (temperatura ambiente), o caudal de ozono (2,80 g/h), bem como a humidade das amostras, fixada em 30%. Ao tempo de operação adicionaram-se 10 minutos com passagem de oxigénio no reactor. O modelo obtido após a execução do planeamento factorial completo (ver anexo I), definido pelo “design expert” apresentou uma curvatura significativa ($p=0,0076$), o que indicou a não linearidade do modelo e a necessidade de ampliar a área em estudo, de forma a permitir uma análise rigorosa dos resultados experimentais. Neste caso, optou-se por utilizar a metodologia de superfície de resposta com face centrada, com α igual a 1. Entre os planeamentos compostos mais utilizados na metodologia de superfícies de resposta encontram-se os rotacionais (com $\alpha=1,41421$), os ortogonais (com $\alpha=1,2671$) e os de face centrada (com $\alpha=1$). Neste caso, optou-se por um planeamento composto de face centrada, pelas limitações impostas pelas variáveis (não admitem valores negativos).

O estudo dessa superfície de resposta correspondeu, na prática, à realização de um determinado número de ensaios adicionais, nas condições definidas pelo programa. Na tabela 4.6 encontra-se o planeamento experimental executado, definido pela ferramenta de optimização, podendo observar-se os valores de grau de branco obtidos para cada uma das amostras de lã sujeitas ao tratamento com ozono, nas condições indicadas. Os ensaios relativos ao planeamento completo (ensaios 1-7) foram agrupados num bloco, enquanto os relativos ao aumento do planeamento (ensaios 8-14) se agruparam noutro bloco. Isto porque,

do primeiro para o segundo grupo de ensaios, ocorreu a troca dos difusores de ozono, em consequência da sua degradação. O agrupamento dos dados experimentais em blocos permite eliminar o ruído na resposta associado a fontes de variação conhecidas (troca dos difusores) para permitir um aumento da sensibilidade dos resultados (Montgomery, 2000).

Tabela 4.8: Valores obtidos para o grau de branco das amostras de lã tratadas nas condições definidas pela metodologia de superfície de resposta com face centrada

Ensaio	Variáveis		Resposta
	Tempo (min)	Conc. oxidante A (%v/v)	Grau branco
1	5	0,5	31,3 ± 0,7
2	55	0,5	32,9 ± 0,7
3	5	10	37,3 ± 0,1
4	55	10	43,0 ± 0,9
5	30	5,25	41,9 ± 0,5
6	30	5,25	40,8 ± 0,6
7	30	5,25	41,0 ± 0,6
8	5	5,25	39,0 ± 0,9
9	55	5,25	42,3 ± 0,6
10	30	0,5	35,0 ± 0,6
11	30	10	44 ± 1
12	30	5,25	40,1 ± 0,9
13	30	5,25	41,0 ± 0,6
14	30	5,25	40,6 ± 0,8

Os resultados relativos à análise estatística referente à variável de resposta são apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.9: Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do teste de t de Student para o grau de branco, segundo a metodologia de superfície de resposta com face centrada

Factores	Grau de branco		
	Coefficiente	Erro padrão	valor de <i>t</i>
Intersecção	41,14	± 0,40	---
A: Tempo	1,77	± 0,42	4,21 ^c
B: Conc. oxidante A	4,18	± 0,42	9,95 ^a
AB	1,03	± 0,51	2,02
A ²	-1,57	± 0,62	-2,53 ^d
B ²	-2,72	± 0,62	-4,39 ^c

^a $p < 0,0001$ ^b $(0,0001 < p < 0,001)$ ^c $(0,001 < p < 0,01)$ ^d $(0,01 < p < 0,05)$

A significância dos factores considerados foi determinada com base nos parâmetros estatísticos *t* de Student e valor de *p*. De acordo com os resultados do teste de *t* de Student (tabela 4.7), verificou-se que o parâmetro mais significativo para o grau de branco foi a concentração de oxidante A, com um nível de probabilidade inferior a 0,0001. Também o factor tempo, bem como as interacções quadráticas de tempo e concentração de solvente parecem ter desempenhado um papel importante no branqueamento do substrato proteico, com um nível de confiança superior a 95%. Analisando a tabela 4.12, verifica-se que as condições que maximizam a resposta correspondem ao tempo de ozonização e à concentração de oxidante A usados nos níveis mais elevados, tendo-se obtido o valor máximo de grau de branco, igual a 43,0 para um tratamento com ozono durante 55 minutos, com uma concentração de solvente igual a 10% (v/v). A interacção entre o tempo e a concentração de solvente ($p=0,0842$) também foi incluída no modelo, uma vez que o seu nível de significância é superior a 90%, e a sua inclusão no modelo melhora o ajuste do mesmo.

O modelo matemático quadrático, proposto para o grau de branco (W^*) das amostras branqueadas com ozono, é traduzido pela seguinte equação, expressa em termos dos factores actuais:

$$W^* = 30,18 + 0,18 \times A + 1,89 \times B + 0,0086 \times AB - 0,0025 \times A^2 - 0,12 \times B^2 \quad (4.1)$$

A significância estatística da equação do modelo quadrático (Tabela 4.8) foi avaliada pela análise de variância (ANOVA) baseada no teste *F* de Fischer, o que permitiu concluir que o modelo obtido é significativo com um nível de confiança de 99,99% ($p=0,0001$). Obteve-se um coeficiente de determinação, R^2 igual a 0,96, que explica 96% da variabilidade da resposta, sendo os restantes 4% explicados pelos resíduos. Verifica-se também um acordo razoável entre os valores de R^2 ajustado (0,93) e previsto (0,79). Apesar de o modelo obtido apresentar falta de ajuste ($p=0,0402$), todos os outros parâmetros de validação do modelo, nomeadamente a análise da distribuição dos resíduos validam o mesmo. No gráfico de

distribuição normal dos resíduos, estes dispuseram-se de forma aleatória, ao longo de uma linha recta, o que constituiu uma prova para a validação do modelo (ver anexo J).

A falta de ajuste verificada pode dever-se à existência de erros sistemáticos entre os dois blocos devido à intervenção nos difusores de ozono, que não foi eliminado com a consideração do agrupamento dos dados experimentais em dois blocos. Apesar disso, como o modelo é muito significativo e a falta de ajuste se encontra no limiar da significância, a 95%, decidiu-se aceitar o modelo.

Tabela 4.10: Análise de variância (ANOVA) do modelo quadrático representativo do grau de branco na gama estudada

Fonte	SQ	GL	MQ	valor F	valor p
Modelo	168,57	5	33,71	32,47	0,0001
Resíduos	7,27	7	1,04		
Falta de ajuste	6,18	3	2,06	7,53	0,0402
Erro puro	1,09	4	0,27		
Total	189,44	13			

$$R^2 = 0,96 ; C.V. = 2,59 \%$$

SQ= soma dos quadrados; GL=graus de liberdade; MQ= média quadrada

A superfície de resposta para o grau de branco (figura 4.3) confirma que é possível aumentar o grau de branco da lã sujeita ao branqueamento com ozono, aumentando a concentração de solvente e o tempo processual.

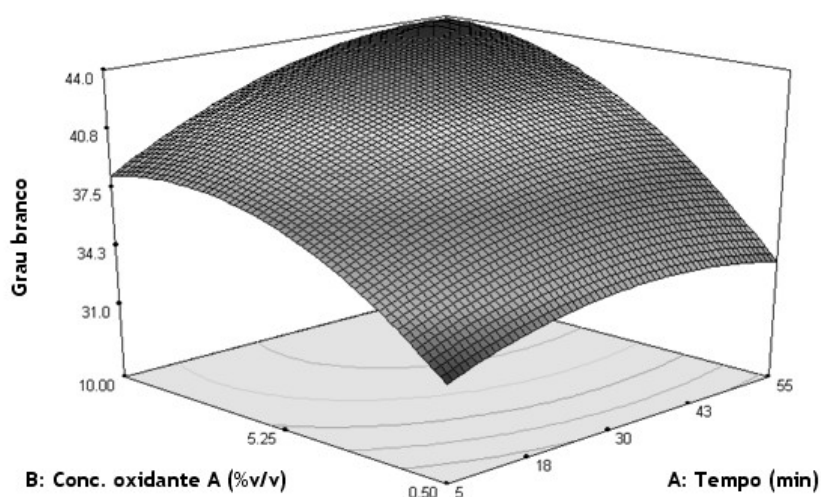


Figura 4.5: Superfície de resposta para o efeito do tempo de ozonização e da concentração de oxidante A no grau de branco.

O objectivo deste planeamento consistiu em maximizar o valor do grau de branco da lã, sujeita a branqueamento com ozono, em condições operatórias que permitissem uma minimização dos custos processuais. Recorreu-se à optimização gráfica do programa estatístico “design-expert”, de forma a obter a região óptima de operação (figura 4.4), para um grau de branco superior a 40 (critério de optimização). Qualquer ponto dentro da região assinalada a cinzento claro satisfaz a condição imposta. Em termos económicos, seria favorável escolher uma de duas opções: uma maior concentração de solvente de humidificação e um menor tempo processual, ou um tempo de tratamento com ozono e uma concentração de oxidante A intermédios. Efectuou-se uma análise de custos simples (Anexo K) de forma a avaliar qual a opção mais vantajosa em termos económicos, tendo-se concluído que seria a segunda opção.

Assim, seleccionou-se um ponto óptimo, que satisfizesse simultaneamente o critério de optimização e a obtenção de custos minimizados, correspondente às seguintes condições operatórias: tempo=30 minutos e concentração real de oxidante A = 6,5% (v/v), com uma humidade do substrato têxtil igual a 30%.

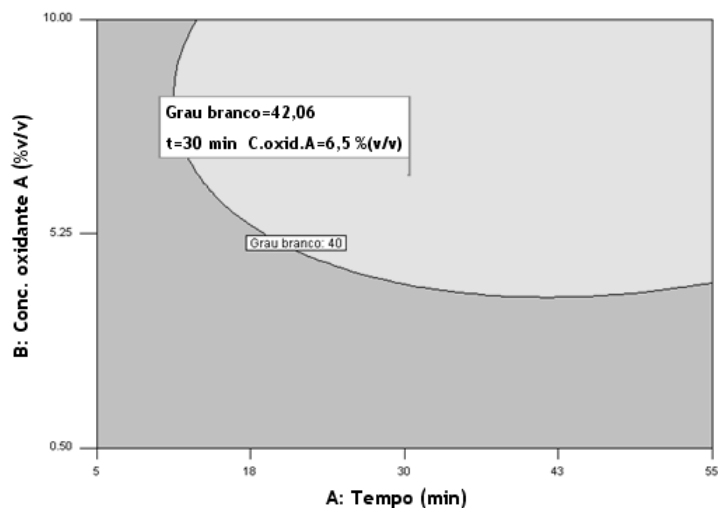


Figura 4.6: Região ótima de operação, como função do tempo de operação e da concentração de oxidante A, e ponto ótimo seleccionado.

A validação do modelo foi efectuada realizando um ensaio experimental nas condições do ponto ótimo. Nestas condições, o programa prevê um grau de branco igual a 42,06, sendo possível uma variação compreendida entre 41,09 e 43,00, para um nível de confiança de 95%. O grau de branco obtido, $43,1 \pm 0,5$ encontra-se dentro da gama prevista pelo programa, validando o modelo matemático quadrático representativo do grau de branco obtido através do tratamento com ozono.

Estudou-se também a influência de um tratamento redutivo, com Blankit AR (produto comercial à base de ditonito de sódio estabilizado e branqueador óptico) após o branqueamento com ozono, no grau de branco do substrato têxtil. Para tal, realizou-se um branqueamento redutivo nas condições ótimas de operação (ver secção 4.1), após o branqueamento com ozono, nas condições anteriormente referidas, tendo-se obtido um grau de branco igual a $46,5 \pm 0,7$, o que correspondeu a um aumento de cerca de 3 unidades.

1.9.5 Avaliação do desempenho do processo de branqueamento em fase líquida, em termos do grau de branco da lã

Testou-se ainda o branqueamento com ozono em fase líquida, tendo-se realizado um ensaio nas condições do ponto ótimo obtido para o branqueamento em fase gasosa. Obteve-se um grau de branco igual a $26,4 \pm 0,6$, valor muito abaixo do obtido para o tratamento em fase gasosa. Tal resultado está de acordo com o que seria de prever, uma vez que é sabido que a transferência de massa gás/líquido constitui o passo limitante na maioria dos tratamentos com ozono desenvolvidos em fase líquida, como sendo na destruição de poluentes presentes em águas residuais (Mitani *et al.*, 2005).

1.9.6 Avaliação da influência do caudal de ozono no grau de branco da lã

Por fim, realizaram-se dois ensaios para avaliar a influência do caudal de ozono no grau de branco do substrato proteico, nas condições do ponto ótimo. Foi seleccionado um valor inferior (1,05 g/h) e um valor superior (3,74 g/h) ao do caudal utilizado na execução dos planeamentos experimentais (2,80 g/h). Preferencialmente deveria ter-se introduzido esta variável nos planeamentos factoriais desenvolvidos. No entanto, optou-se por não o fazer por não ser possível obter o seu controlo rigoroso. Na figura 4.5 encontra-se a representação gráfica dos valores de grau de branco de lã, obtidos para cada um dos caudais de ozono testados.

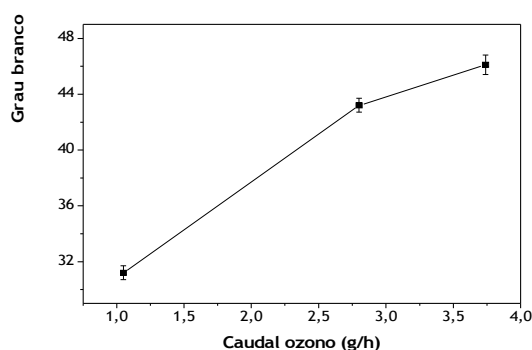


Figura 4.7: Valores de grau de branco das amostras de lã branqueadas, obtidos pela variação do caudal de ozono.

Analisando a figura 4.5 é possível verificar que o aumento do caudal de ozono se traduziu num aumento do grau de branco do substrato proteico, até um determinado nível onde ocorrerá a saturação do substrato. Verificou-se também que o valor de caudal utilizado nos estudos desenvolvidos estará próximo do caudal ótimo de operação, na medida em que o aumento no grau de branco de substrato, quando se utiliza o caudal superior, é pouco significativo (cerca de 3 unidades). Tal pode ser explicado pelo facto de se encontrar próximo do valor de caudal para o qual ocorrerá a saturação do substrato.

1.10 Comparação dos processos de branqueamento no que concerne à qualidade do substrato têxtil

Após a optimização dos processos de branqueamento convencional e com ozono, realizaram-se testes de caracterização dos substratos têxteis tratados por cada um dos

processos. Foi possível comparar os processos de branqueamento, no que concerne à qualidade do substrato têxtil, nomeadamente no que respeita a possíveis alterações das propriedades da superfície da fibra, em relação ao controlo (substrato sem qualquer tratamento).

Ainda em relação ao grau de branco, convém referir que a medição do grau de branco (usando a brancura de Berger) da amostra controlo (sem qualquer tratamento) constituiu uma forma de determinar o erro associado às medições efectuadas no colorímetro, e desta forma permitir a verificação dos valores produzidos pelo aparelho. O grau de branco da amostra controlo foi medido de cada vez que se efectuou a medição para as amostras branqueadas. Assim, foi possível determinar que o colorímetro gerou valores de grau de branco consistentes ao longo do tempo, como é possível verificar na carta de controlo da média, presente no Anexo L. O valor de grau de branco médio obtido para a amostra controlo foi igual a 19,5 com um desvio padrão de 0,9. Foi também determinada a humidade natural (teor em água) do substrato em estudo (sem qualquer tipo de tratamento), tendo-se obtido um valor igual a $11,3 \pm 0,2$ %, em massa.

Efectuou-se a avaliação do efeito da exposição à luz (solidez à luz) dos substratos têxteis branqueadas por cada um dos processos, tendo-se obtido os resultados constantes da figura 4.6.

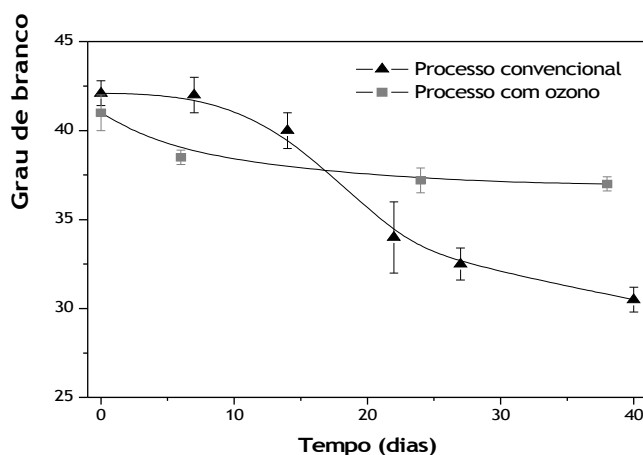


Figura 4.8: Valores de grau de branco das amostras de lã branqueadas, em função do tempo de exposição à luz solar.

Verificou-se que após cerca de 40 dias de exposição solar, ocorreu uma diminuição considerável do grau de branco da amostra de lã branqueada pelo processo convencional (cerca de 12 unidades), comparativamente com a amostra de substrato submetida ao branqueamento com ozono (cerca de 4 unidades). É de notar que a amostra que aqui se refere como sendo branqueada com ozono, não o foi nas condições referentes ao ponto óptimo, mas é antes uma amostra branqueada nas condições do ensaio 5 do primeiro

planeamento experimental relativo à optimização do processo de branqueamento com ozono (ver secção 4.2.2). Cardamane e Marmer (1995) apontam como principal desvantagem da utilização de branqueadores ópticos, a indução do amarelecimento da lã, pela exposição à luz solar, o que explica o elevado decréscimo de grau de branco observado para a amostra de lã branqueada pelo processo convencional.

A espectroscopia FT-IR, usando reflectância total atenuada (ATR) permitiu efectuar uma análise qualitativa das alterações químicas ocorridas ao nível da superfície das fibras. Observando os espectros de infravermelho (figura 4.7) obtidos para as amostras têxteis, verifica-se que a principal diferença reside na presença de uma banda com uma intensidade relativa superior, no espectro da amostra branqueada com ozono, correspondente ao ácido cisteico. Os resíduos de ácido cisteico são facilmente detectados na região espectral média do infravermelho como uma banda bem definida, próxima dos 1040 cm^{-1} (Woodhead *et al.*, 1997). Tal significa que a acção do ozono produziu um nível elevado de oxidação da superfície das fibras, resultante da oxidação das ligações dissulfureto estabelecidas entre os resíduos de cisteína a ácido cisteico. Esta alteração química resultou numa melhoria do grau de branco das fibras, conforme já tinha sido referido por Perincek *et al.* (2008). O processo convencional de branqueamento da lã envolveu uma primeira etapa oxidativa, onde terá ocorrido a oxidação dos resíduos de cisteína; no entanto, o passo posterior redutivo terá conduzido à redução do ácido cisteico a ligações dissulfureto, daí a menor intensidade relativa do pico referente ao ácido cisteico. A combinação da espectroscopia FT-IR (ATR) com a análise espectroscópica da segunda derivada, permitiria determinar, de uma forma semi-quantitativa, a formação de ácido cisteico e de produtos intermediários de oxidação (monóxido e dióxido de cisteína), durante o tratamento da lã (Woodhead *et al.*, 1997; Shao *et al.*, 2001).

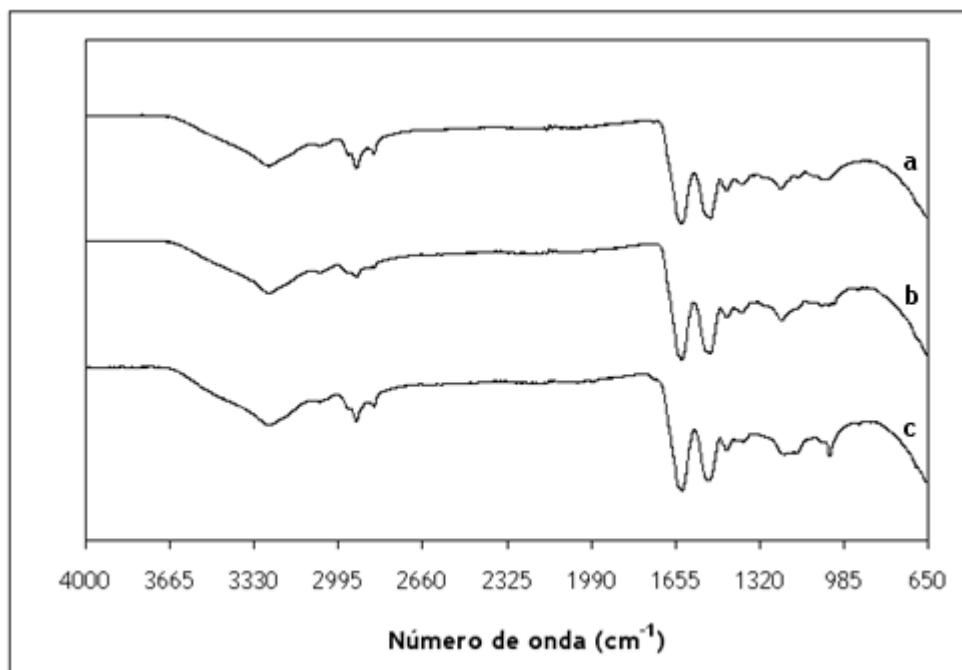


Figura 4.9: Espectros FT-IR das amostras de lã sem tratamento (a), branqueada pelo processo convencional (b) e branqueada pelo processo desenvolvido (c).

Na tabela 4.9 são apresentados os números de onda relativos às bandas de infravermelho presentes no espectro de cada uma das amostras têxteis analisadas, bem como os grupos funcionais correspondentes (Perincek *et al.*, 2008).

Tabela 4.11: Bandas de infravermelho (cm^{-1}) para as amostras de lã sem tratamento (controle), branqueada pelo processo convencional otimizado e branqueada pelo processo desenvolvido

	Controle	Branq. Convencional	Branq. Ozono
alongamento OH	3272	3263	3269
alongamento CH aromático	2923	2922	2923
Amida I	1628	1627	1627
Amida II	1515	1515	1526
alongamento CH ₂ e CH ₃	1449	1447	1450
Amida III	1234	1232	–
Ácido cisteico	–	–	1040

O espectro de infravermelho das fibras de queratina evidencia bandas características atribuídas essencialmente à vibração das ligações peptídicas (-CONH-), que se denominam por Amida I, Amida II e Amida III. A primeira relaciona-se com a vibração de alongamento da ligação C=O, ocorrendo numa gama entre os 1700 e os 1600 cm^{-1} . A Amida II (1520 cm^{-1}) diz

respeito à vibração de flexão da ligação N-H e de alongamento da ligação C-H. A Amida III corresponde à vibração de alongamento de C-N e de flexão de N-H, com alguma contribuição da vibração de alongamento da ligação C-C e da vibração de flexão da ligação C=O (Aluigi *et al.*, 2007). O processo de branqueamento com ozono produziu alterações na banda correspondente à Amida III, que pode ser explicado pela reacção rápida do ozono com os grupos olefina e com os aminoácidos aromáticos (Perincek *et al.*, 2008), como sendo a metionina e a tirosina (Pielesz e Birczynska, 2000). A espectroscopia de infravermelho apresenta limitações no que concerne ao estudo das alterações químicas na lã, uma vez que não permite detectar as alterações nas vibrações das ligações S-S e C-S, tendo de se recorrer à espectroscopia FT-Raman (Shao *et al.*, 2001).

Analisaram-se os possíveis danos nas fibras têxteis causados por cada um dos processos de branqueamento, através do teste do grau de Garner, de microscopia electrónica de varrimento (SEM), bem como de ensaios de resistência à tracção. Numa primeira etapa, realizou-se um teste qualitativo para avaliar os danos nas fibras de lã (grau de Garner). Verificou-se que a amostra branqueada com ozono apresenta um valor de DE* (3,56) superior ao observado para a amostra submetida ao processo de branqueamento convencional (2,19) (figura 4.8), o que implica que ocorreu uma maior modificação da superfície das fibras no primeiro caso. Isto não significa que o processo com ozono cause uma maior danificação das fibras proteicas, podendo apenas indicar que a superfície ficou mais disponível para o corante. Perincek *et al.* (2008) e Shao *et al.* (2001) constataram uma melhoria na capacidade de tingimento das fibras de lã previamente tratadas com ozono.

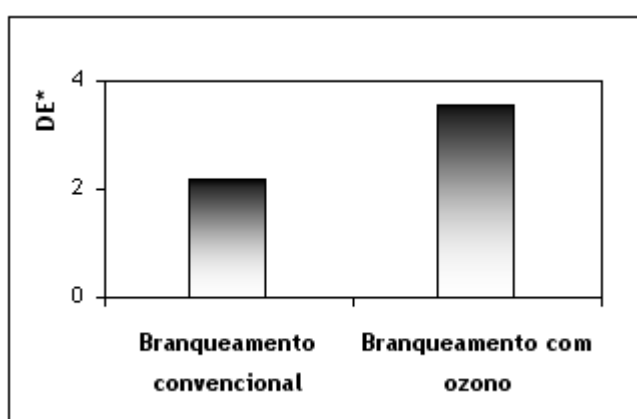
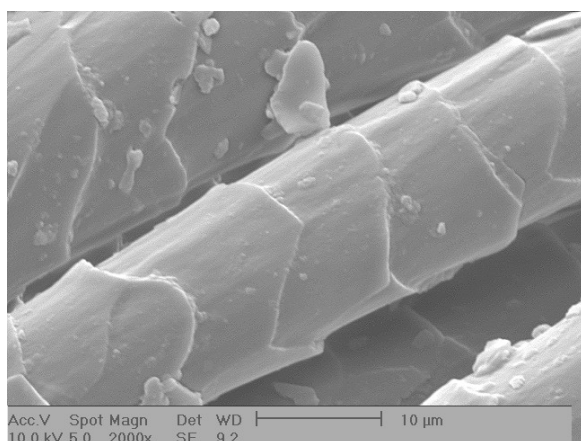


Figura 4.10: Diferença de cor das amostras de lã branqueadas pelos dois processos

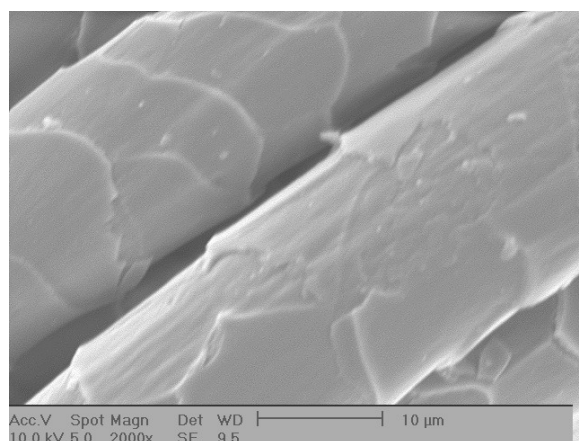
estudados, em relação à amostra controlo (sem qualquer tratamento).

As imagens obtidas por microscopia de varrimento electrónico (figura 4.9) revelaram que o processo de branqueamento convencional originou maiores danos na camada externa da superfície das fibras de lã, comparativamente com o processo de branqueamento

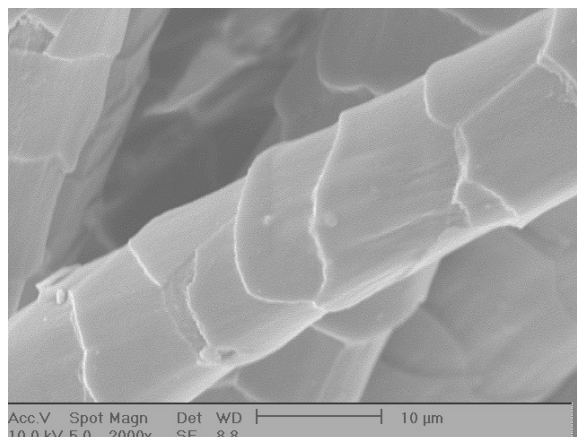
desenvolvido. Nas amostras de lã sem qualquer tratamento verifica-se a existência de detritos à superfície das fibras da lã, que serão fragmentos das células da epicutícula, como consequência de algum tipo de abrasão do substrato têxtil, bem como impurezas do substrato têxtil. Este tipo de observação é comum nas fibras de lã. As fibras sujeitas ao processo de branqueamento convencional apresentam um menor número de detritos à superfície, o que se deve provavelmente ao facto do processo ser realizado em fase líquida, que implicou como que uma “lavagem” que removeu esses resíduos da superfície das fibras. No entanto, observam-se estrias na superfície da epicutícula, bem como parece ter havido remoção de células da epicutícula, o que se traduz na fragilização das fibras do substrato. Tal fragilização poderá ter ocorrido por acção das condições alcalinas na etapa de branqueamento oxidativo e da concentração relativamente elevada de agente redutor utilizado na etapa de branqueamento redutivo. Em condições alcalinas, o dano das fibras de queratina deve-se essencialmente à quebra das ligações bissulfito (e também das ligações peptídicas), resultando no amarelecimento precoce, na perda de resistência à tracção e à abrasão, e no aumento da tendência para feltrar do substrato têxtil (Lewin *et al.*, 1984). Na amostra de lã branqueada com ozono, verifica-se que foram removidas grande parte das impurezas da superfície das fibras. Além disso, as bordas das “escamas” estão mais suavizadas do que na amostra de controlo, o que poderá indicar uma menor tendência para a feltragem. As imagens adquiridas com as ampliações de 500X e 1000X são apresentadas no Anexo M.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11: Imagens SEM das amostras de lã sem qualquer tratamento (a), branqueada pelo processo convencional (b) e pelo processo com ozono (c), para uma ampliação de 2000X.

Os ensaios de resistência à tracção permitiram determinar a tensão de ruptura e o alongamento das amostras têxteis. Após extrapolação dos valores das curvas de tensão-deformação (Anexo N), verificou-se que a lã possui uma tensão de ruptura de 215 ± 4 N e um alongamento de 25 ± 2 mm, que corresponde a uma deformação de 49 ± 4 %. Estes valores estão de acordo com os descritos na literatura; Simpson e Crawshaw (2002) apontam como valores típicos da deformação (até à ruptura) das fibras de lã, os compreendidos entre os 50 e os 60%. A lã apresenta uma elevada elasticidade, o que lhe confere propriedades de conforto, na medida em que se ajusta aos movimentos e ao corpo do utilizador. Ambos os processos de branqueamento conduziram a uma diminuição na tensão de ruptura e a um aumento no alongamento das amostras têxteis, relativamente à amostra de controlo, tendo conduzido a valores de tensão de ruptura e de deformação muito semelhantes. A amostra de lã branqueada pelo processo de branqueamento convencional apresentou uma tensão de ruptura de 197 ± 7 N e um alongamento de $28,5 \pm 0,3$ mm, o que equivale a uma deformação de $57,1 \pm 0,5$ %, ao passo que na amostra sujeita ao tratamento com ozono se obteve uma tensão de ruptura de 200 ± 3 N, um alongamento de $29,0 \pm 0,7$ mm, e uma respectiva deformação de 58 ± 1 %. As diferenças registadas em relação à amostra de controlo devem-se ao facto dos tratamentos a que o substrato têxtil foi sujeito implicarem uma certa fragilização das fibras, o que faz com que a amostra têxtil entre em ruptura para uma menor força de tensão e que alongue mais antes da ruptura. Apesar disso, pode afirmar-se que os processos de branqueamento não danificaram significativamente o substrato. Na tabela 4.10 encontram-se resumidos os resultados de grau de branco e dos ensaios de caracterização, obtidos para as amostras têxteis branqueadas pelo processo convencional e pelo processo com ozono, e para a amostra de lã sem qualquer tipo de tratamento (controlo).

Tabela 4.12: Comparação entre as propriedades das amostras de substrato têxtil controle e tratadas pelos processos de branqueamento convencional e com ozono otimizados

	Controlo	Branqueamento convencional otimizado	Branqueamento com ozono otimizado
Grau de branco	19,5 ± 0,9	42,1 ± 0,6	43,1 ± 0,5
Humidade natural (%)	11,3 ± 0,2	n.d.	n.d.
Solidez à luz	–	Fotoamarelecimento significativo	Fotoamarelecimento pouco significativo
FT-IR	Espectros FT-IR semelhantes; inexistência de alterações químicas significativas		Espectro FT-IR evidencia banda intensa de ácido cisteico e alteração da banda da Amida III; existência de alterações químicas
SEM	Presença de detritos à superfície das fibras de lã; sem fragilização aparente	Detritos à superfície das fibras de lã praticamente inexistentes; fragilização aparente (estrias e remoção de células da epicutícula)	Detritos à superfície das fibras de lã praticamente inexistentes; sem fragilização aparente (bordos das "escamas" mais suavizados)
Grau de Garner, dE*	–	2,19	3,56
Tensão de ruptura (N)	215 ± 4	197 ± 7	200 ± 3
Deformação (%)	49 ± 4	57,1 ± 0,5	58 ± 1

n.d: não determinado

Conclusões

Neste projecto de mestrado desenvolveu-se um processo de branqueamento inovador, de substratos têxteis à base de fibras proteicas, utilizando ozono. Este processo baseia-se num mecanismo de oxidação avançada (O_3 /oxidante A), tendo sido desenvolvido em fase gasosa, à escala laboratorial e aplicado no branqueamento de lã. A informação acerca dos parâmetros que influenciam o branqueamento do substrato proteico com ozono, bem como as suas interações, foi obtida através da metodologia de planeamento factorial, o que implicou a realização de um menor número de ensaios experimentais, comparativamente com os métodos clássicos de optimização. Usando a metodologia do planeamento experimental factorial foi possível estudar o efeito de três factores, tempo de ozonização, teor em humidade do substrato têxtil e solvente de humidificação, no grau de branco da lã submetida ao tratamento com ozono, tendo-se obtido uma região óptima de operação.

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que a eficácia do processo de branqueamento com ozono está dependente da humidificação do substrato têxtil, tendo-se verificado que o aumento do teor em humidade das amostras têxteis se traduziu num acréscimo do grau de branco da lã sujeita ao processo de ozonização, até um determinado valor, a partir do qual se observou um decréscimo da eficiência de branqueamento. Determinou-se que um teor em humidade das amostras têxteis igual a 30% seria razoável para originar um bom desempenho do processo de branqueamento da lã com ozono. Foi também possível apurar que a utilização de oxidante A como solvente de humidificação, conduziu à obtenção de valores de grau de branco mais elevados, em condições processuais mais favoráveis. Observou-se ainda que o aumento do tempo de ozonização se traduziu no aumento da eficiência de branqueamento da amostra têxtil.

Seleccionaram-se como condições óptimas de operação, as que satisfizeram simultaneamente os critérios de maximização de grau de branco e de minimização de custos processuais: tempo = 30 minutos e concentração real de oxidante A = 6,5% (v/v), tendo-se fixado a humidade do substrato têxtil (30%), o caudal de ozono (2,80 g/h) e a temperatura processual (temperatura ambiente). Nestas condições obteve-se um grau de branco (brancura de Berger) igual a $43,1 \pm 0,5$. Caso tivesse sido possível controlar com rigor a variável caudal de ozono, esta deveria ter sido introduzida nos planeamentos factoriais realizados. No entanto, foi possível verificar que o aumento do caudal de ozono se traduziu num aumento do grau de branco do substrato proteico, embora se tenha concluído que o caudal utilizado nos estudos desenvolvidos estará próximo do caudal de ozono para o qual ocorrerá a saturação do substrato. Foi também efectuado um teste de branqueamento em meio líquido, tendo-se obtido um grau de branco igual a $26,4 \pm 0,6$, o que permitiu confirmar a baixa solubilidade do

ozono em água, dificultando a sua chegada à superfície do substrato têxtil e impedindo a sua interacção com o mesmo.

Efectuou-se também a optimização do processo de branqueamento convencional frequentemente utilizado nas indústrias de lanifícios da Covilhã, que consiste numa combinação de dois passos, um passo oxidativo seguido de um passo redutivo. Usando a metodologia do planeamento experimental factorial foi possível a estudar o efeito dos factores que poderiam influenciar o grau de branco (brancura de Berger) da lã submetida ao tratamento oxidativo e redutivo, tendo-se obtido uma região óptima de operação, para cada uma das etapas de branqueamento. Pretendeu-se maximizar o grau de branco da lã em condições operatórias que permitissem uma redução nas quantidades de consumíveis do processo, mas principalmente uma minimização do tempo e da temperatura processuais. O processo global passou a ser realizado em 25% do tempo, tendo-se também conseguido uma redução de 15 °C na temperatura processual, o que resultou num grau de branco igual a $42,1 \pm 0,6$. A realização do branqueamento da lã segundo a receita utilizada nas indústrias de lanifícios da Covilhã conduziu à obtenção de um grau de branco igual a $44,2 \pm 0,8$.

Os resultados obtidos por FT-IR evidenciaram a oxidação das ligações dissulfureto estabelecidas entre os resíduos de cisteína (presentes na superfície das fibras de lã), a ácido cisteico, por parte do ozono, o que confirma o seu elevado poder oxidante. Através da observação das imagens obtidas por SEM foi possível concluir que o processo de branqueamento com ozono não provocou danos na camada externa das fibras da superfície do substrato têxtil (epicutícula), contrariamente ao que terá ocorrido com o processo de branqueamento convencional, tendo-se verificado a remoção de células da epicutícula, bem como a presença de estrias na superfície das fibras proteicas. No entanto, os testes físicos de resistência à tracção permitiram concluir que os processos de branqueamento realizados não danificaram significativamente o substrato têxtil, tendo-se obtido valores semelhantes para a tensão de ruptura e para a deformação das amostras têxteis, o que permite afirmar que a extensão do dano nas fibras de lã é insignificante, sendo aproximadamente a mesma para ambos os processos de branqueamento.

O processo de branqueamento com ozono, conduzido num sistema fechado, apresenta vantagens sobretudo do ponto de vista ambiental, na medida em que o branqueamento é realizado à temperatura ambiente, num período de tempo reduzido, implicando o consumo de pequenas quantidades de água, apenas necessária à humedificação do substrato têxtil. No entanto, pensa-se que o baixo consumo de água e energia, bem como a redução importante no consumo de agentes branqueadores e outros químicos auxiliares e na quantidade e carga poluente dos efluentes, relativamente ao processo de branqueamento convencional, representam reduções importantes nos custos processuais, que poderão traduzir-se na

viabilidade económica deste processo de branqueamento, pré-requisito essencial para a sua implementação à escala industrial.

Avaliação do trabalho realizado

1.11 Objectivos Realizados

Com este projecto de mestrado pretendeu-se desenvolver e otimizar um novo processo de branqueamento de substratos têxteis, à base de fibras proteicas, à escala laboratorial, utilizando ozono como agente oxidante. Foi desenvolvido um processo de branqueamento inovador, à escala laboratorial, que constitui uma alternativa ecológica aos processos de branqueamento convencionais. Os objectivos deste projecto incluíram ainda a optimização do processo de branqueamento convencional, frequentemente utilizado nas indústrias de lanifícios da Covilhã. Efectuou-se a optimização do processo, sendo que os principais ganhos foram em termos de tempo e de temperatura processuais, tendo-se obtido um processo mais atractivo em termos ambientais, e provavelmente em termos económicos.

1.12 Outros Trabalhos Realizados

A realização deste projecto permitiu também uma familiarização com diversas técnicas de controlo estatístico de dados obtidos, como sendo a técnica estatística de planeamento de experiências, *Design Of Experiments* (DOE) e as cartas de controlo. Estas técnicas constituem ferramentas importantes para os engenheiros, num contexto de qualidade total exigido actualmente.

1.13 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação identificada na optimização do processo de branqueamento com ozono relacionou-se com o facto de não se ter incluído o caudal de ozono nos planeamentos factoriais experimentais, por não ter sido possível o seu controlo rigoroso. O controlo rigoroso desta variável só seria possível após obtenção de uma curva de calibração do gerador de ozono.

Em relação a trabalho futuro, começo por realçar a necessidade de efectuar um maior número de ensaios de caracterização dos substratos modificados, que incluam a determinação da influência do tratamento com ozono na feltragem da lã, parâmetro importante em termos da qualidade da lã. Saliento também a importância de efectuar uma análise de viabilidade económica do processo desenvolvido. Com base nos resultados obtidos à escala laboratorial, será possível implementar o processo de branqueamento à escala piloto, e posteriormente

efectuar o seu scale-up para uma escala industrial, de modo a obter um processo de branqueamento de substratos têxteis, que constitua uma alternativa ecológica e económica aos processos convencionais, de forma a cativar potenciais clientes. Seria também interessante estudar a possibilidade de aplicar este processo a outros substratos têxteis, de origem proteica ou de outras origens, como sendo a celulósica (algodão, por exemplo).

1.14 Apreciação final

A realização deste projecto de mestrado permitiu-me adquirir competências técnicas na área dos processos têxteis, bem como na utilização da ferramenta estatística de planeamento de experiências *Design Of Experiments* (DOE). Esta técnica de planeamento de experiências revelou-se de extrema importância no decurso do trabalho, na medida em que constitui uma ferramenta poderosa de modelização e optimização de processos.

Foi possível cumprir com sucesso os objectivos definidos, estando parte desse êxito relacionado com a total disponibilização dos meios físicos e técnicos necessários à realização dos trabalhos que suportam este projecto, por parte do CeNTI bem como com o apoio e motivação constante por parte de todos os colegas do CeNTI, particularmente da minha coordenadora.

Referências

- Aluigi, A., Zoccola, M., Vineis, C., Tonin, C., Ferrero, F., Canetti, M., Study on the structure and properties of wool keratin regenerated from formic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, **41**, 266-273 (2007).
- Arifoglu, M., Marmer, W.N., Carr, C.M., Sequential oxidative and reductive bleaching of wool in a single bath. *Textile Research Journal*, **60** (1990).
- Arslan, I., Alaton, I., Degradation of xenobiotics originating from the textile preparation, dyeing and finishing industry using ozonation and advanced oxidation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **68**, 98-107 (2007).
- *BASF Textile Chemicals*, Business Management Textile Europe, 2008.
- Basto, C.F.D. *Interacção de ultra-sons com sistemas enzimáticos para aplicações têxteis*. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2007.
- Carr, C.M. *Chemistry of the Textiles Industry*. Springer-Verlag, 1995.
- Chu, B. ., Xing, H., Yu, F., Zhou, N., Sun, L., Jurcik, B., Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles. *Chemosphere*, **68**, 1854-1860 (2007).
- Constapel, M., Schellentrager, M., Marzinkowski, J.M., Gab, S., Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses. *Water Research*, **43**, 733-743 (2009).
- *CSIRO Textile and Fibre Technology*, Superwhite australian merino using ColorClear bleaching technology, Australian Wool Innovation Limited, 2006.
- *Design-Expert User's Guide Two-Level Factorial Tutorial 2007 (Part 1)*, <http://www.statease.com>, Novembro 2008.
- Díaz, J.D.M., Polo, M.S., Utrilla, J.R., Toledo, M.I.B., Effectiveness of different oxidizing agents for removing sodium dodecylbenzenesulphonate in aqueous systems. *Water Research*, **1-9** (2009).
- Faria, P.C.C., Orfão, J.J.M., Pereira, M.F.R, Mineralization of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. *Water Research*, **39**, 1461-1470 (2005).

- Grum, J., Slabe, J.M., The use of factorial design and response surface methodology for fast determination of optimal heat treatment conditions of different Ni-Co-Mo surfaced layers. *Journal of Materials Processing Technology*, **155-156**, 2026-2032 (2004).
- Gunten, U., Ozonation of drinking water, Part I: Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, **37**, 1443-1467 (2003).
- Kon, D., Today's ozone applications indicate a bright future. *Water Conditioning and Purification*, **49**, 36-39 (2007).
- Kraber, L. *A sticky optimization*. Consultants, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, 2006.
- Kraber, S.L., Anderson, M.J. *Keys to successful designed experiments*. Consultants, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, 2002.
- Kunz, A., Freire, R.S., Rohwedder, J.J.R., Duran, N., Construção e Otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. *Química Nova*, **22**, 3 (1999).
- *Lenntech, Water treatment and air purification*, <http://www.lenntech.com/ozone/ozone-reaction-mechanisms.htm>, Janeiro 2009.
- Lewin, M., Sello, S.B., *Handbook of Fiber Science and Technology, Chemical Processing of Fibers and Fabrics, Fundamentals and Preparation*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1984, vol.1, part B.
- Lindström, L.A., Norden, S., Wennerström, M., High consistency ozone bleaching-present status and future. *Indian Pulp and Paper Technical Association Journal*, **19** (2007).
- Marti, M., Manich, A.M., Ussman, M.H., Bondia, I., Parra, J.L., Coderch, L., Internal lipid content and viscoelastic behavior of wool fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, **92**, 3252-3259 (2004).
- Maxwell, J.M., Huson, M.G., Scanning probe microscopy examination of the surface properties of keratin fibres. *Micron*, **36**, 127-136 (2005).
- Mitani, M.M., Keller, A.A., Sandall, O.C., Rinker, R.G., Mass transfer of ozone using a microporous diffuser reactor system. *Ozone: Science and Engineering*, **27**, 45-51 (2005).
- Monteiro, L.S., A experimentação e a experiência. *Revista Portuguesa de Ciências Veterinárias*, **117**, 1-16 (2002).

- Montgomery, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley and Sons, New York, 2000.
- NIST/SEMATECH *e-Handbook of Statistical Methods*, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>, Janeiro 2009.
- Oguz, E., Keskinler, B., Comparison among O₃, PAC adsorption, O₃/HCO₃⁻, O₃/H₂O₂ and O₃/PAC processes for the removal of Bomaplex Red CR-L dye from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, **74**, 329-334 (2007).
- Pereira, S. *Melhoria da brancura de pastas sulfito ácido de eucalipto*. Tese de Mestrado, Departamento de Química da Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2005.
- Perincek, S., Bahtiyari, M.I., Korlu, A.E., Duran, K., Ozone treatment of Angora rabbit fiber. *Journal of Cleaner Production*, **16**, 1900-1906 (2008).
- Perincek, S.D., Duran, K., Korlu, A.E., Bahtiyari, I.M., An investigation in the use of ozone gas in the bleaching of cotton fabrics. *Ozone: Science and Engineering*, **29**, 325-333 (2007).
- Pielesz, A., Birczynska, A.W., The identification of structural changes in the keratin of wool fibre dyed with an azo dye using the Raman and Fourier transform infrared spectroscopy methods. *Journal of Molecular Structure*, **555**, 325-334 (2000).
- Shao, J., Liu, J., Carr, C.M., Investigation into the synergistic effect between UV/ozone exposure and peroxide pad-batch bleaching on the printability of wool. *Coloration Technology*, **117**(2001).
- Silva, C., Silva, C.J., Zille, A., Guebitz, G.M., Paulo, A.C., Laccase immobilization on enzymatically functionalized polyamide 6,6 fibres. *Enzyme and Microbial Technology*, **41**, 867-875 (2007).
- Silva, C.J., Guebitz, G.M., Paulo, A.C., Optimisation of a serine protease coupling to Eudragit S-100 by experimental design techniques. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **81**, 8-16 (2006).
- Simpson, W.S., Crawshaw, G.H. *Wool: Science and Technology*. Woodhead Publishing, 2002.
- Soares, O.S.G.P., Faria, P.C.C., Orfão, J.J.M., Pereira, M.F.R, Ozonation of textile effluents and dye solutions in the presence of activated carbon under continuous operation. *Separation Science and Technology*, **42**, 1477-1492 (2007).

- Soares, O.S.G.P., Orfão, J.J.M., Portela, D., Vieira, A., Pereira, M.F.R, Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 1664-1673 (2006).
- Woodhead, A.L., Harrigan, F.J., Church, J.S., Assessment of the chlorination of wool by infrared spectroscopy, Part I: The classical approach. *The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy*, **1**, 3, 5 (1997).
- Wu J., Doan, H., Upreti, S., Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. *Chemical Engineering Journal*, **142**, 156-160 (2008).

Breve abordagem teórica à ferramenta estatística de planeamento de experiências *Design of Experiments* (DOE)

O *Design of Experiments* (DOE) constitui uma técnica estatística de planeamento de experiências, podendo ser usada em investigação à escala laboratorial, bem como em estudos realizados em ambiente industrial (Montgomery, 2000). Permite efectuar a modelização e a optimização de processos, sendo frequentemente utilizado um modelo processual do tipo “caixa negra” (figura A.1), numa fase inicial do estudo. Este modelo envolve factores de entrada que podem ser controlados (discretos ou contínuos) pelo experimentador e uma ou mais variáveis de resposta. Os dados experimentais são utilizados para obter um modelo empírico que relacione os factores (variáveis de entrada) com a resposta (variável de saída). Geralmente o experimentador tem também de ter em conta uma série de factores que não podem ser controlados, que podem ser variáveis discretas ou contínuas (<http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/>, Fevereiro 2009).

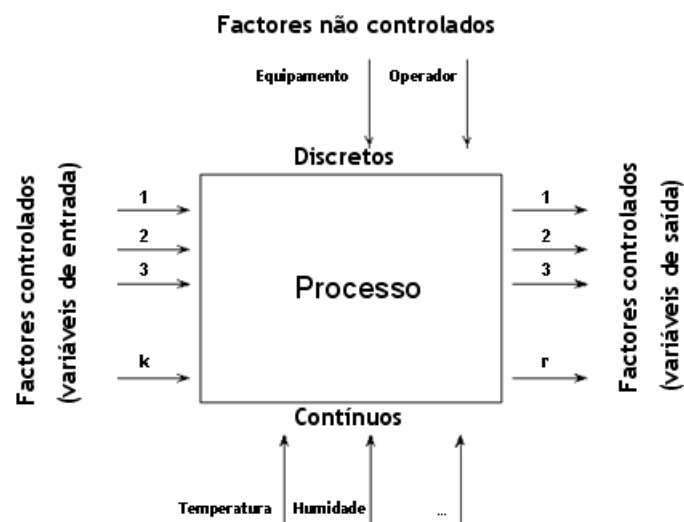


Figura A.1: Representação esquemática de um modelo processual do tipo “caixa negra” (adaptado de <http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/>, Fevereiro 2009).

Os modelos empíricos mais comuns usados no ajuste dos dados experimentais são os lineares e os quadráticos. Um modelo linear com dois factores, X_1 e X_2 pode ser descrito pela seguinte expressão:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \text{erro experimental} \quad (\text{A.1})$$

onde Y representa a resposta para um determinado nível dos factores X_1 e X_2 e o termo $X_1 X_2$ é incluído para determinar um possível efeito de interacção entre X_1 e X_2 . A constante β_0 representa o valor da variável de resposta quando ambos os factores principais são 0. Se se considerar um modelo linear que inclui três factores, X_1 , X_2 e X_3 , então a expressão que relaciona a resposta Y pode ser representada da seguinte forma (assumindo que todos os factores principais e as suas interacções foram incluídas no modelo):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \text{erro experimental} \quad (\text{A.2})$$

Os termos correspondentes aos X_i constituem os efeitos principais, havendo 3 interacções de segunda ordem e uma interacção de terceira ordem (que geralmente se omite, por uma questão de simplificação do modelo). Quando se analisam os dados experimentais, obtêm-se os coeficientes dos termos relativos aos efeitos principais e aos de interacção, de forma a determinar quais serão significativamente diferentes de zero, o que indica que serão factores significativos a incluir no modelo. Um modelo quadrático, determinado a partir do estudo de uma superfície de resposta, quando se detecta a existência de curvatura, não inclui o termo relativo à interacção de terceira ordem, apresentando no entanto três termos adicionais relativamente ao modelo linear, que representam as interacções quadráticas de um dado factor (<http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/>, Fevereiro 2009):

$$\beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (\text{A.3})$$

Os planeamentos experimentais factoriais podem ser executados com diferentes objectivos, sendo que a escolha de um determinado tipo de planeamento é dependente do objectivo que se pretende alcançar, como se pode observar na figura A.2. Na fase inicial do desenvolvimento de um produto ou processo usam-se tipicamente planeamentos factoriais fraccionários a dois níveis (de resolução IV), para identificar os factores que controlam o sistema. Nesta fase é possível obter a informação dos factores e respectivas interacções com maior impacto na variável de resposta, a partir do estudo da influência de um elevado número de factores cujas reais contribuições para o sistema não são compreendidas. A fase de desenvolvimento envolve a utilização de planeamentos factoriais completos e fraccionários (resolução V ou superior) para identificar os efeitos principais e de interacção que contribuem

significativamente para o processo. Nesta fase devem adicionar-se pontos centrais, cujas condições operatórias correspondem aos níveis intermédios dos factores em estudo, de forma a determinar se algum efeito quadrático estará presente. A fase de optimização compreende o recurso à metodologia de superfície de resposta, no caso de alguns dos factores apresentarem uma relação não linear com a variável de resposta, através da adopção de planeamentos compostos, tipo *central composite* (CCD) e *Box-Behnken* (BB). A realização de ensaios de confirmação finaliza o processo de optimização, permitindo confirmar a validade do modelo que descreve o problema em estudo (Kraber, 2006).

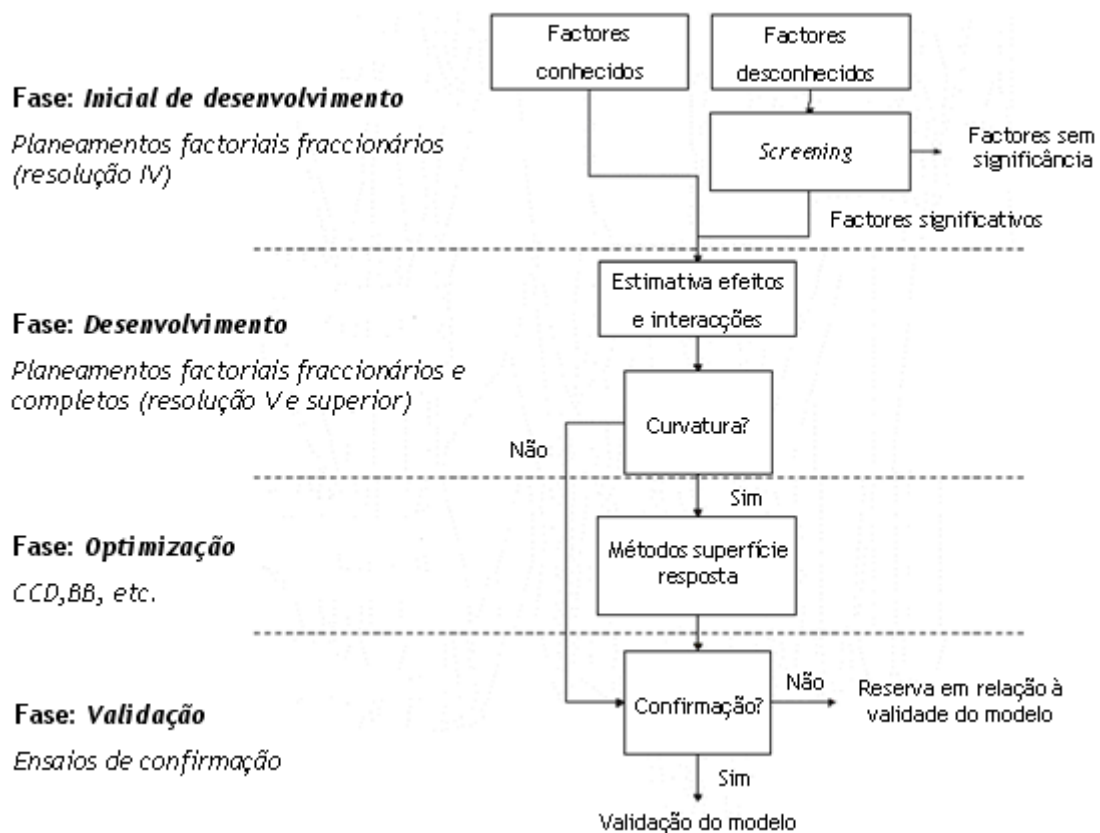


Figura A. 2: Estratégia de optimização da técnica de planeamento experimental Design Of Experiments (adaptado de Kraber, 2006).

Muitas experiências envolvem o estudo dos efeitos de dois ou mais factores numa variável de resposta, sendo os planeamentos factoriais os mais eficientes para este tipo de experiências. Um planeamento factorial permite executar todas as possíveis combinações dos factores em estudo, nos níveis definidos. Um dos tipos de planeamento factoriais mais utilizados é o factorial a dois níveis, em que se estudam os factores de interesse em dois níveis, num nível inferior (representado por -1) e num nível superior (representado por +1). A escolha correcta dos níveis para os factores depende principalmente da experiência do operador e das restrições físicas do sistema. No caso de variáveis quantitativas, o significado

dos níveis “superior” e “inferior” referem-se ao valor numérico mais alto e mais baixo dos factores. No caso de variáveis categóricas (qualitativas) os níveis referem-se a um par de diferentes condições, por exemplo, a presença ou ausência de um catalisador. O efeito de um factor é definido pela variação da resposta como consequência da alteração do nível do factor. Por vezes verifica-se que a alteração na variável de resposta em consequência da alteração do nível de um factor não é sempre a mesma para todos os níveis dos restantes factores, como resultado da existência de um efeito de interacção entre os factores (Montgomery, 2000).

A realização de um planeamento factorial completo implica que a variável de resposta seja medida para todas as possíveis combinações dos factores escolhidos, o que constitui uma vantagem em relação aos métodos clássicos de optimização, em que a variável de resposta é determinada variando um dos factores em estudo, enquanto os restantes são mantidos constantes. Existem pelo menos duas razões principais para preferir um planeamento factorial a um método clássico de optimização, como o OFAT (“one-factor-at-a-time”): o planeamento factorial permite detectar e estimar as possíveis interacções entre os factores, o que não é possível através dos planeamentos clássicos, bem como a necessidade de um menor número de ensaios do que um método clássico, para obter a mesma precisão. Regra geral, o estudo da influência de k factores na variável de resposta envolve a realização de k ensaios mais do que num planeamento factorial, para obter a mesma precisão. Um problema relacionado com os planeamentos factoriais experimentais tem a ver com o facto do número de ensaios experimentais necessários aumentar significativamente com o número de factores envolvidos. Para um planeamento factorial que envolva o estudo de k factores, em dois níveis, 2^k ensaios são necessários para obter uma informação completa sobre a variável de resposta. No entanto, quando se pretende estudar o efeito de mais de três factores na variável de resposta, é possível diminuir o número de ensaios necessários, se se assumir que as interacções de terceira ordem ou de ordem superior são desprezáveis. O princípio que está na base desta simplificação é que as interacções de ordem superior entre os factores são geralmente menos significativas do que os efeitos principais e os efeitos de interacção de segunda ordem. Assumindo este princípio, é suficiente executar apenas uma fracção de todas as possíveis combinações entre os factores, para obter uma estimativa da significância dos factores principais e dos efeitos de interacção de primeira ordem (interacção entre dois factores principais). Um planeamento deste tipo designa-se por planeamento factorial fraccionário (ou incompleto) (Montgomery, 2000).

A minimização dos erros sistemáticos presentes nos resultados experimentais consegue-se pela atribuição aleatória da ordem de execução dos ensaios experimentais pelos vários conjuntos de condições operatórias, envolvendo assim a “randomização” dos ensaios experimentais. Se se efectuarem os ensaios aleatoriamente, a estimativa do efeito de cada

tratamento vai diferir do seu verdadeiro valor essencialmente por erros aleatórios, sendo a magnitude desses erros avaliada pelo erro padrão que, em termos operacionais, constitui a medida da incerteza dos resultados. A “randomização” pode reduzir a precisão mas aumenta a exactidão dos resultados experimentais (Monteiro, 2002).

Na figura A.3 encontra-se uma representação esquemática dos passos desenvolvidos durante a análise dos dados experimentais num planeamento experimental DOE.

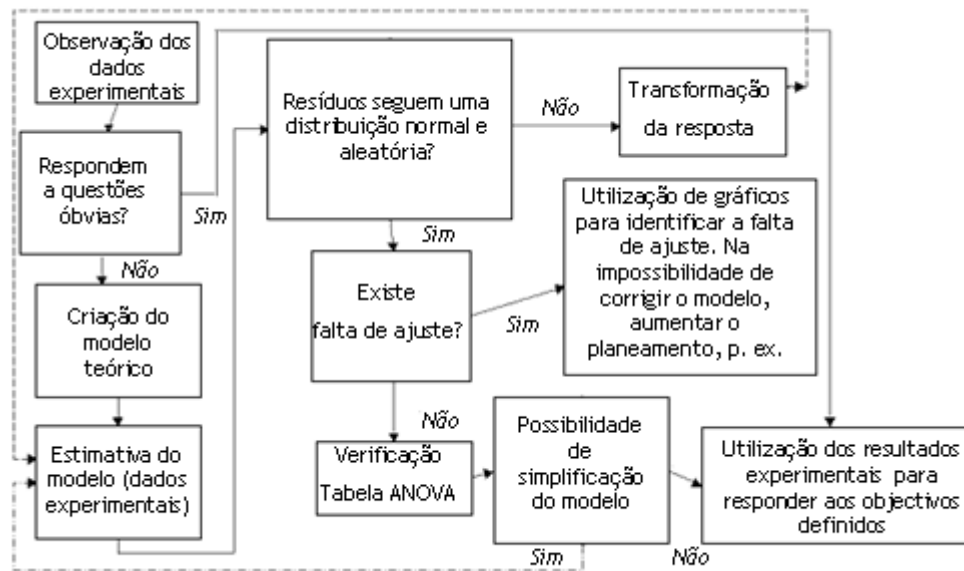


Figura A. 3: Diagrama representativo das etapas envolvidas na análise de dados experimentais através da técnica de planeamento de experiências Design Of Experiments (adaptado de <http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/>, Fevereiro 2009).

A análise dos dados obtidos por um planeamento experimental factorial é efectuada usando a ferramenta estatística da análise de variância, sendo particularmente relevantes os parâmetros estatísticos: valor de p e valor de t de Student. O valor de p quantifica a significância de cada factor no modelo que descreve a variável de resposta. Quanto menor for o valor de p tanto mais significativo será o factor, sendo que, regra geral, se admitem que os factores com um valor de p igual ou inferior a 0,05 são significativos, em termos estatísticos.

A falta de ajuste constitui outro parâmetro estatístico importante que traduz o grau de ajuste do modelo aos dados experimentais, sendo também definida com base no valor de p , sendo neste caso desejável que apresente um valor de p superior a 0,10, implicando que a falta de ajuste não é significativa, pelo que o modelo ajusta bem os dados experimentais.

Além do valor de p , também os valores do coeficiente de determinação, R^2 são importantes num planeamento de superfície de resposta. O valor de R^2 ajustado representa a fracção de variação nos dados experimentais explicada pelo modelo e o R^2 previsto refere-se à porção da variação nas previsões, explicada pelo modelo. Quando o objectivo do

planeamento experimental é otimizar um processo, é importante obter valores elevados de R^2 , na medida em que só nesse caso se pode assumir que o modelo obtido pelo programa constituiu uma boa previsão da resposta em estudo. Quanto maior o valor do coeficiente de determinação, melhor o modelo descreve o sistema, permitindo efectuar previsões acerca do seu desempenho (Kraber, 2006).

Antes de se proceder à optimização do modelo, é necessário observar os gráficos de análise dos resíduos, fornecida pelo “design-expert”, para proceder à sua validação. O experimentador deve confirmar que os resíduos estudantizados seguem uma distribuição normal (estão distribuídos de forma aleatória ao longo de uma linha recta). Deve-se também observar os dados experimentais para garantir a inexistência de valores discrepantes, através da observação do gráfico da distância de Cook. Após a etapa de validação do modelo através do diagnóstico dos seus resíduos, é possível obter superfícies de resposta que constituem representações gráficas do modelo (Kraber, 2006). A análise de resultados a partir da técnica de DOE inclui também a determinação de um conjunto óptimo de condições experimentais, que satisfaça os objectivos da experiência. Mesmo que as condições óptimas de operação já tenham sido testadas no decurso do planeamento experimental, deve efectuar-se novamente um ensaio nessas condições para verificar que não ocorreu nenhuma alteração desde a realização dos ensaios planeados, e que o valor da variável de resposta se encontra dentro do intervalo previsto pelo programa.

Geralmente os planeamentos apresentam replicações de ensaios experimentais de modo a reduzir o erro de previsão, bem como permitir uma estimativa para o erro puro, sendo que as réplicas podem ser do ponto central (definidos nos níveis intermédios de todos os factores), constituindo uma medida da estabilidade do processo e da sua variabilidade e permitindo detectar a existência de curvatura no modelo. Regra geral, adicionam-se 3 a 5 pontos centrais a um planeamento factorial completo ou fraccionário.

Se o modelo obtido após a execução do planeamento factorial completo apresentar curvatura significativa, isso significa a não linearidade do modelo, o que implica estudar uma superfície de resposta, que equivale a efectuar uma ampliação da área em estudo, de forma a permitir uma análise rigorosa dos resultados experimentais. Executam-se então planeamentos que constituem ampliações de planeamentos factoriais (completo ou fraccionário), sendo adicionados “*star points*” (figura A.4) para o estudo da região curva do modelo.

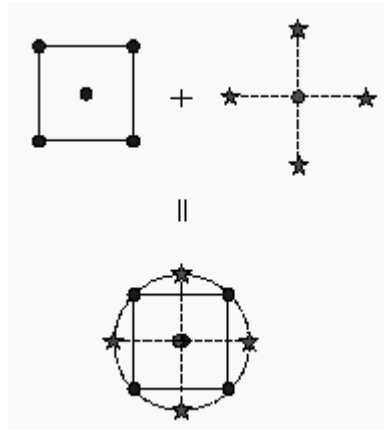


Figura A. 4: Diagrama representativo da geração de um planejamento composto, a partir de um planejamento factorial envolvendo o estudo do efeito de dois factores (adaptado de <http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/>, Fevereiro 2009).

O número de “star points” adicionados por um planejamento factorial composto é o dobro do número de factores que se pretende estudar; estes pontos correspondem a novos valores para os níveis de cada factor estudado no planejamento. Entre os planejamentos compostos mais utilizados na metodologia de superfícies de resposta encontram-se os rotacionais (com $\alpha=1,41421$), os ortogonais (com $\alpha=1,2671$) e os de face centrada (com $\alpha=1$).

A figura A.5 ilustra as posições dos “star-points” para três tipos de planejamentos compostos, dois dos quais rotacionais (inscrito e circuncrito) e o de face centrada, no estudo de dois factores (<http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/>, Fevereiro 2009).

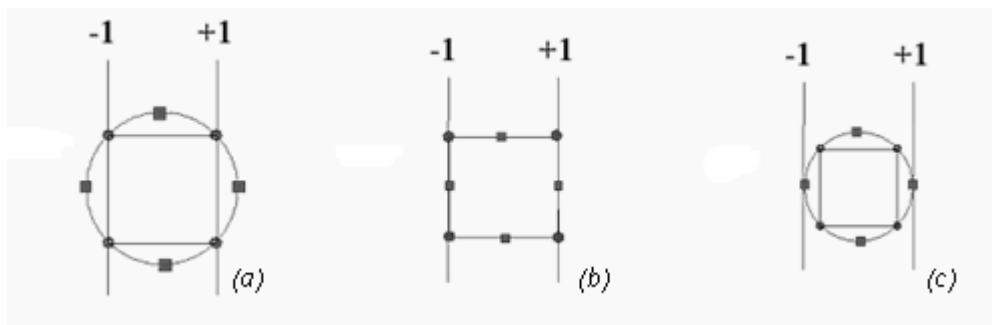


Figura A. 5: Comparação de três tipos de planejamentos compostos, circuncrito (a), de face centrada (b) e inscrito (c), para o estudo de dois factores (adaptado de <http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/>, Fevereiro 2009).

Planeamento experimental relativo à optimização do processo de branqueamento convencional

Optimização do passo oxidativo

Começou por se seleccionar os factores que poderiam afectar o grau de branco das amostras de lã obtido por um processo de branqueamento oxidativo, tendo-se admitido que este dependeria de cinco variáveis: tempo (A), temperatura (B), concentração de peróxido (C), concentração de detergente (D) e pH (E). A selecção dos factores com impacto no grau de branco foi determinada recorrendo a um planeamento factorial fraccionário 2^{5-1} , que correspondeu à realização de 16 ensaios factoriais e de 4 relativos ao ponto central. Na tabela B.1.1 estão presentes a gama e os níveis das variáveis incluídas neste planeamento.

Tabela B.1. 1: Níveis dos factores estudados no planeamento factorial 2^{5-1}

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
A: Tempo (min)	30	75	120
B: Temperatura (°C)	40	50	60
C: Conc. Peróxido (mL/L)	10	20	30
D: Conc. Detergente (mL/L)	0,5	1,25	2
E: pH	8	8,75	9,5

Optimização do passo redutivo

Foram identificadas quatro variáveis que poderiam influenciar o grau de branco das amostras de lã obtido por um processo redutivo: tempo (A), temperatura (B), concentração de *Blankit AR* (C) e razão de banho (D). O efeito destes factores foi avaliado através de um planeamento factorial completo 2^4 com quatro repetições no ponto central. A gama e os níveis das variáveis consideradas encontram-se na tabela B.2.1.

Tabela B.1. 2: Níveis dos factores estudados no planeamento factorial 2^4

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
A: Tempo (min)	30	75	120
B: Temperatura (°C)	45	60	75
C: Conc. Blankit (g/L)	2	6	10
D: Razão banho (g/mL)	0,0250	0,0625	0,1000

Os valores relativos à razão de banho, presentes na tabela, referem-se a razões de banho de 1:40 (0,0250), 1:16 (0,0625) e 1:10 (0,1000).

Optimização do processo de branqueamento convencional

Optimização do passo oxidativo

Numa primeira etapa, pretendeu-se otimizar o passo oxidativo do processo convencional. O agente oxidante utilizado é o peróxido de hidrogénio. O procedimento convencional é efectuado durante um período de 120 minutos, a uma temperatura de 60°C, usando concentrações de peróxido de hidrogénio 50% e de detergente iguais a 20 mL/L e 1 mL/L, respectivamente e com um pH compreendido entre 8 e 9.

Neste passo de branqueamento foi mantida constante a quantidade de substrato tratada e a razão de banho. O tempo e a temperatura processuais foram variados, assim como a concentração do agente oxidante e do detergente e o pH do banho de branqueamento.

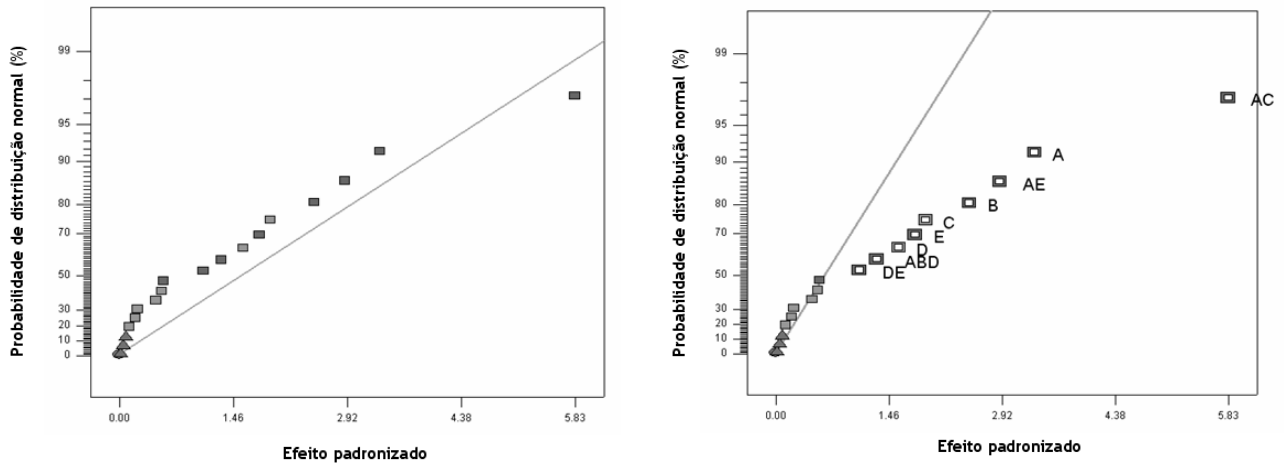
Na tabela C.1.1 encontra-se o planeamento experimental executado, definido pela ferramenta de optimização; podem observar-se os valores de grau de branco obtidos para cada uma das amostras de lã sujeitas ao tratamento oxidativo, nas condições indicadas.

Tabela C.1.1: Valores do grau de branco das amostras de lã obtidos nas condições definidas pelo planeamento factorial para o passo oxidativo do processo de branqueamento convencional

Ensaio	Variáveis					Resposta
	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Conc. Peróxido (mL/L)	Conc.Detergente (mL/L)	pH	Grau branco
1	30	40	10	0,5	8,0	34 ± 1
2	120	40	10	0,5	9,5	32,7 ± 0,8
3	30	60	10	0,5	9,5	31,6 ± 0,6
4	120	60	10	0,5	8,0	35,6 ± 0,9
5	30	40	30	0,5	9,5	43,2 ± 0,5
6	120	40	30	0,5	8,0	33,0 ± 0,8
7	30	60	30	0,5	8,0	36,3 ± 0,5
8	120	60	30	0,5	9,5	28 ± 1
9	30	40	10	2	8,0	34 ± 2
10	120	40	10	2	9,5	35,4 ± 0,8
11	30	60	10	2	9,5	32,2 ± 0,6
12	120	60	10	2	8,0	37,9 ± 0,4
13	30	40	30	2	9,5	42,2 ± 0,8
14	120	40	30	2	8,0	37 ± 1
15	30	60	30	2	8,0	40,9 ± 0,5
16	120	60	30	2	9,5	28,0 ± 0,7
17	75	50	20	1,25	8,75	40,3 ± 0,7
18	75	50	20	1,25	8,75	40,3 ± 0,8
19	75	50	20	1,25	8,75	41,8 ± 0,8
20	75	50	20	1,25	8,75	42,0 ± 0,9

A escolha de um factorial completo para o caso em estudo, implicaria a realização de 32 ensaios experimentais, o que se pode considerar um número elevado para esta estratégia de optimização. Pode obter-se a informação relativa aos efeitos principais e às interacções de ordem mais baixa, executando apenas uma fracção dos ensaios do desenho factorial completo, se se assumir que se podem desprezar os efeitos de interacção de ordem superior entre os factores em estudo (Montgomery, 2000).

A determinação dos factores que têm influência no grau de branco da lã sujeita a tratamento oxidativo pode ser efectuada através da observação do gráfico de probabilidade de distribuição normal (figura C.1.1). A selecção dos factores a incluir no modelo é feita de modo a que a linha representada passe pela maioria dos pontos referentes aos factores cujos efeitos padronizados são próximos de zero, o que implica que não terão uma influência significativa no grau de branco, sendo os pontos mais afastados da linha os relativos aos factores a incluir no modelo (Design-Expert User's Guide, 2007).



(a) nenhum factor seleccionado

(b) factores significativos seleccionados.

Figura C.1.1: Gráfico de probabilidade de distribuição normal, com nenhum factor seleccionado (a) e após selecção dos factores significativos (b).

Observando o gráfico da figura C.1.1 (b), verifica-se que todos os factores principais são significativos, bem como as interacções de segunda e terceira ordens entre esses mesmos factores. Tal significa que a execução deste planeamento factorial permitiu concluir que todos os parâmetros escolhidos tem relevância na resposta estudada, pelo que não possibilitou a selecção das variáveis mais importantes para o processo.

No entanto, através da observação dos resultados referentes aos valores de grau de branco das amostras de lã tratadas, presentes na tabela C.1.1, verificou-se que a concentração de detergente não parece influenciar o valor da resposta, pelo que se considerou a execução de um novo planeamento experimental, onde se incluíram os restantes quatro factores. É comum efectuar novos planeamentos experimentais que incluam apenas os factores com maior impacto na variável de resposta, após o screening de variáveis (Montgomery, 2000).

No segundo planeamento variou-se o tempo e a temperatura processuais, bem como a concentração de peróxido de hidrogénio e o pH. A concentração de detergente foi mantida constante e igual a 1mL/L, assim como a razão de banho, a quantidade de substrato tratada e o volume de solução de branqueamento. O valor da concentração de detergente escolhido corresponde ao valor intermédio entre os dois níveis testados, por se considerar que esta não comprometeria a eficácia de remoção da barreira lipídica presente à superfície do substrato, e consequentemente a eficiência do branqueamento. Nesta etapa realizaram-se apenas 8 ensaios, uma vez que os restantes se referiam a condições experimentais já contempladas no

planeamento factorial fraccionário anteriormente executado. Os valores de grau de branco para os conjuntos de condições operatórias presentes no planeamento anterior foram determinados calculando a média dos valores obtidos nessas condições, para os dois níveis de concentração de detergente testados. No entanto, o modelo obtido após a execução do planeamento factorial completo apresentava uma curvatura significativa, que indicava a não linearidade do modelo, com um nível de confiança inferior a 99,99 %. Tal resultado indica que a área em estudo tem de ser ampliada de forma a permitir uma análise correcta dos resultados experimentais.

Foi estudada uma superfície de resposta, o que implicou efectuar um aumento do planeamento, correspondendo na prática à realização de um determinado número de ensaios adicionais (“star points”). Neste caso, optou-se pela metodologia de superfície de resposta com um planeamento composto rotacional, considerando α igual a $\sqrt{2}$.

Na tabela C.1.2 apresenta-se a matriz experimental e os resultados obtidos com a execução do planeamento factorial aumentado. Os ensaios referentes ao planeamento factorial completo são os vinte primeiros assinalados e os restantes dez são os relativos ao aumento do planeamento.

Tabela C.1.2: Valores obtidos para o grau de branco das amostras de lã tratadas nas condições definidas pela metodologia de superfície de resposta rotacional

Ensaio	Variáveis			pH	Resposta
	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Conc. Peróxido (mL/L)		Grau branco
1	30	40	10	8,0	34 ± 1
2	120	40	10	8,0	32 ± 2
3	30	60	10	8,0	30,3 ± 0,5
4	120	60	10	8,0	37 ± 1
5	30	40	30	8,0	32,6 ± 0,6
6	120	40	30	8,0	35 ± 2
7	30	60	30	8,0	39 ± 2
8	120	60	30	8,0	35,8 ± 0,7
9	30	40	10	9,5	33 ± 1
10	120	40	10	9,5	34 ± 2
11	30	60	10	9,5	31,9 ± 0,6
12	120	60	10	9,5	28 ± 1
13	30	40	30	9,5	42,7 ± 0,8
14	120	40	30	9,5	36,9 ± 0,3
15	30	60	30	9,5	33,4 ± 0,9
16	120	60	30	9,5	28,2 ± 0,9
17	75	50	20	8,75	40,3 ± 0,7
18	75	50	20	8,75	40,3 ± 0,8
19	75	50	20	8,75	41,8 ± 0,8
20	75	50	20	8,75	42,0 ± 0,9
21	11	50	20	8,75	33,6 ± 0,8
22	139	50	20	8,75	39,1 ± 0,8
23	75	36	20	8,75	33,2 ± 0,8
24	75	64	20	8,75	37,0 ± 0,4
25	75	50	5,9	8,75	33,3 ± 0,6
26	75	50	34,1	8,75	41,6 ± 0,9
27	75	50	20	7,69	37,4 ± 0,3
28	75	50	20	9,81	24,5 ± 0,8
29	75	50	20	8,75	38,8 ± 0,8
30	75	50	20	8,75	40,4 ± 0,4

A análise estatística referente à variável de resposta considerada, grau de branco (GB) encontra-se sumariada na tabela C.1.3.

Tabela C.1.3: Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do teste de t de Student para o grau de branco, segundo a metodologia de superfície de resposta rotacional

Factores	Grau de branco		
	Coefficiente	Erro padrão	valor de t
Intersecção	39,55	± 1,26	---
A: Tempo	-0,10	± 0,79	-0,13
B: Temperatura	-0,58	± 0,79	-0,73
C: Conc. Peróxido	1,70	± 0,79	2,15 ^b
D: pH	-1,20	± 0,79	-1,52
AB	-0,024	± 0,88	-0,03
AC	-0,84	± 0,88	-0,95
AD	-1,13	± 0,88	-1,28
BC	-0,31	± 0,88	-0,35
BD	-2,07	± 0,88	-2,35 ^b
CD	0,29	± 0,88	0,33
A²	-0,78	± 1,15	-0,68
B²	-1,42	± 1,15	-1,23
C²	-0,26	± 1,15	-0,23
D²	-3,50	± 1,15	-3,04 ^a

^a(0,001 < p < 0,01) ^b(0,01 < p < 0,05)

De acordo com os resultados do teste *t* de Student, a concentração de peróxido, a interacção de primeira ordem entre temperatura e pH e a interacção quadrática de pH apresentaram um efeito significativo (nível de confiança superior a 95%) no grau de branco das amostras sujeitas ao branqueamento oxidativo. No entanto, decidiu-se incluir outros factores, como sendo, o pH ($p=0,1482$), a interacção de segunda ordem entre tempo e pH ($p=0,2183$) e a interacção quadrática de temperatura ($p=0,2365$), que apesar de apresentarem uma significância com um nível de confiança inferior a 95%, originaram valores superiores para os coeficientes de correlação fornecidos pelo programa.

O modelo matemático quadrático, proposto para a variável de resposta grau de branco (W^*), é traduzido pela seguinte equação, expressa em termos dos factores codificados:

$$W^* = 39,13 + 1,70 \times C - 1,20 \times D - 1,13 \times AD - 2,07 \times BD - 1,63 \times B^2 - 3,71 \times D^2 \quad (\text{C.1.1})$$

O modelo seleccionado é significativo com um nível de confiança de 99,97 % ($p=0,0003$), apresentando um valor de R^2 igual a 0,64. Verifica-se também um acordo razoável entre os valores de R^2 ajustado (0,55) e previsto (0,31), embora esta diferença seja suficiente para se considerar a existência de um efeito de bloco significativo. Este efeito pode ser explicado pelas limitações na utilização do equipamento, que implicaram que os ensaios relativos ao

mesmo tempo e temperatura processuais fossem realizados simultaneamente, e não isoladamente, pela ordem aleatória definida pelo “design-expert”. No entanto, o modelo obtido apresenta uma falta de ajuste significativa ($p=0,0144$), o que pode dever-se a um efeito de bloco significativo, já constatado pela discrepância entre os valores dos coeficientes ajustado e previsto. Apesar disso, o modelo é cerca de duas ordens de grandeza mais significativo do que a falta de ajuste ($p=0,0003$), daí que tenha sido aceite. A tabela ANOVA do modelo encontra-se apresentada abaixo (tabela C.1.4).

Tabela C.1.4: Análise de variância (ANOVA) do modelo quadrático representativo do grau de branco na gama estudada

Fonte	SQ	GL	MQ	valor F	valor p
Modelo	382,89	6	63,82	6,84	0,0003
Resíduos	214,66	23	9,33		
Falta de ajuste	207,61	18	11,53	8,18	0,0144
Erro puro	7,05	5	1,41		
Total	597,56	29			

$$R^2 = 0,64 ; C.V. = 8,59 \%$$

SQ= soma dos quadrados; GL=graus de liberdade; MQ= média quadrada

Antes de se proceder à optimização do modelo, é necessário observar a análise dos resíduos, fornecida pelo “design-expert”, para proceder à sua validação. Verificou-se que os resíduos estão distribuídos de forma aleatória ao longo de uma linha recta (figura C.1.2).

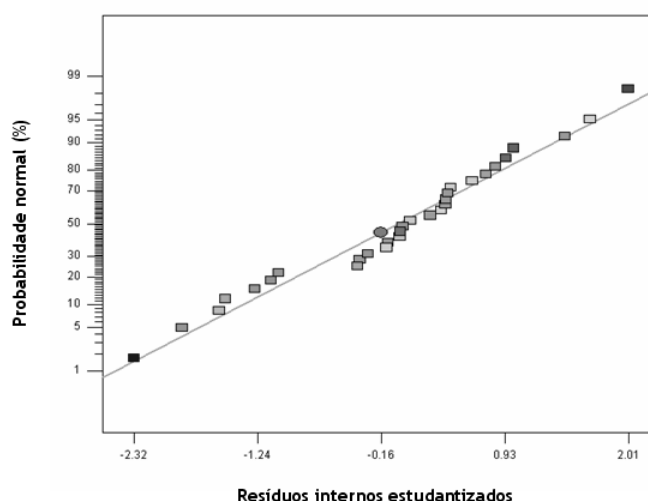


Figura C.1.2: Distribuição normal dos resíduos.

Também se verifica aleatoriedade nos resíduos internos estudentizados (figura C.1.3), não tendo sido observados pontos discrepantes no gráfico da distância de Cook (figura C.1.4).

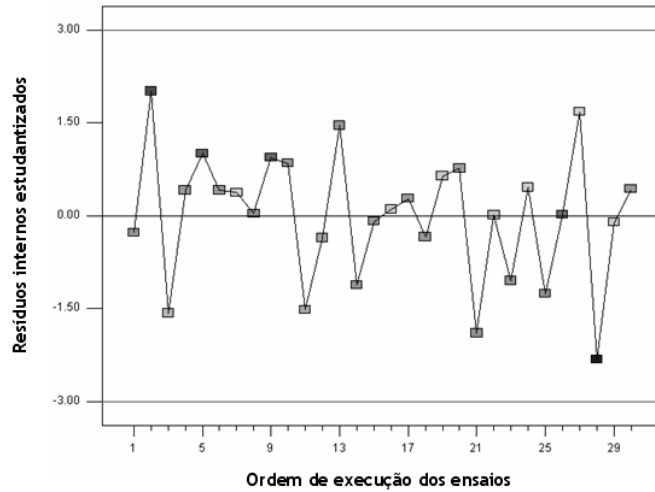


Figura C.1.3: Distribuição dos resíduos versus ordem de execução do ensaio.

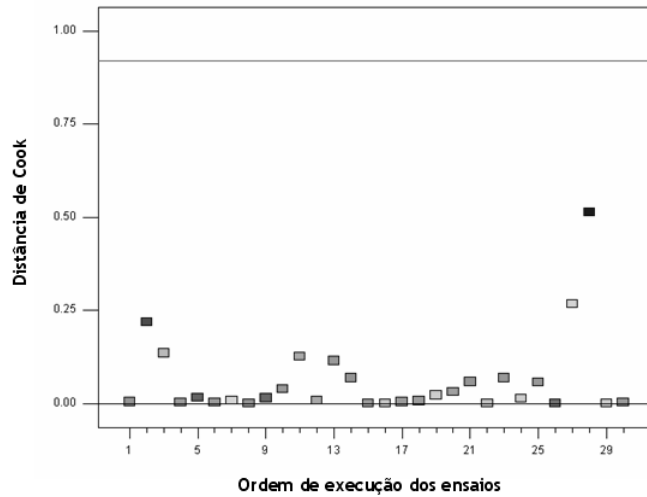


Figura C.1.4: Distância de Cook versus ordem de execução do ensaio.

Nas figuras C.1.5 e C.1.6 apresentam-se algumas das superfícies de resposta obtidas para o modelo quadrático que descreve o grau de branco na área estudada.

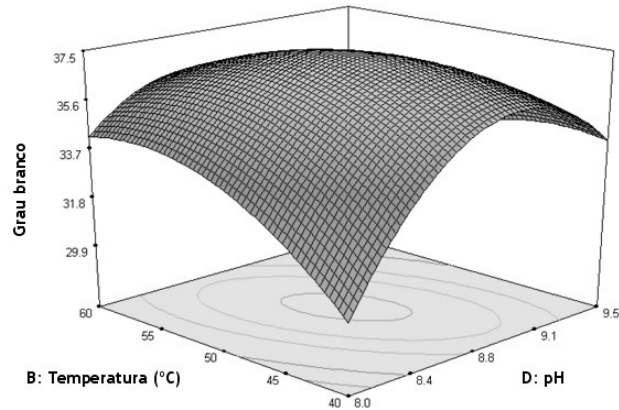


Figura C.1.5: Superfície de resposta para o efeito de interação entre temperatura e pH no grau de branco (tempo e concentração de peróxido fixados nos níveis inferiores).

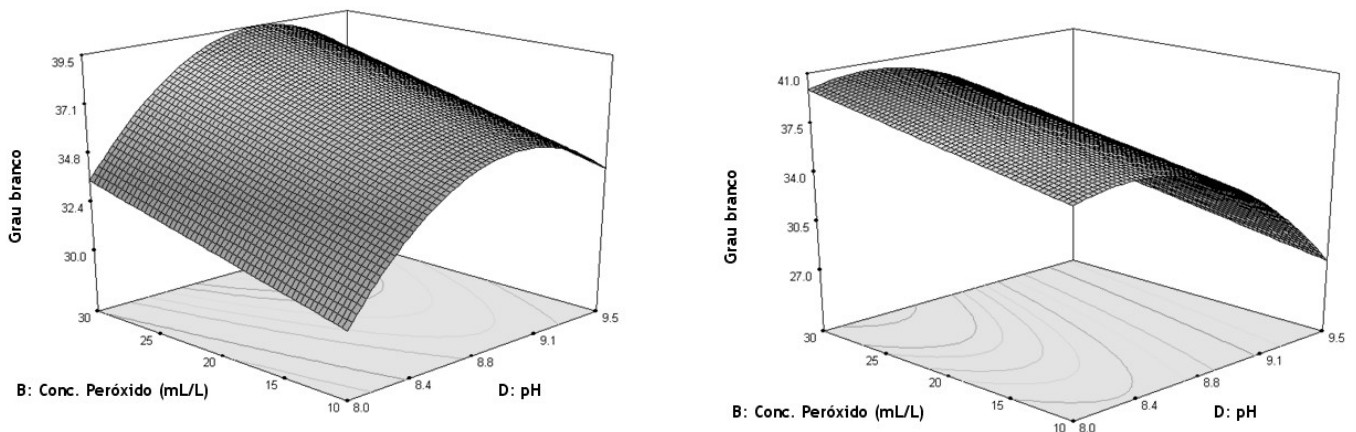


Figura C.1.6: Superfície de resposta para o efeito do pH e da concentração de peróxido no grau de branco, com o tempo e a temperatura fixados nos níveis inferiores (a) e superiores (b).

Na figura C.1.5 observa-se claramente um forte efeito de interação entre a temperatura e o pH no grau de branco da lã, provando que este efeito é um dos mais significativos do modelo, tal como já tinha sido referido anteriormente. É possível observar que o valor máximo de grau de branco é obtido para valores intermédios destes dois factores, situando-se próximo dos 37,5 para um tempo de operação igual a 30 minutos e uma concentração de peróxido igual a 10ml/L.

Analisando a superfície de resposta obtida para o efeito dos dois factores principais incluídos no modelo, pH e concentração de peróxido, no grau de branco da lã (figura C.1.6), observa-se que é possível aumentar o grau de branco aumentando a concentração de agente oxidante. Quando o tempo e a temperatura processuais são mantidos nos níveis inferiores

(figura C.1.6 (a)), o valor de grau de branco aproxima-se de um máximo para valores de pH ligeiramente superiores ao valor intermédio. Quando se fixam o tempo e a temperatura nos níveis máximos (figura C.1.6 (b))), obtém-se um valor de grau de branco superior para valores de pH próximos do nível inferior. A diferença observada relativamente aos níveis de pH para os quais o grau de branco se aproxima de um máximo, quando se fixam o tempo e a temperatura nos níveis inferiores e superiores, pode ser explicada pela relevância dos efeitos de interacção entre a temperatura e o pH e entre o tempo e pH.

O objectivo deste planeamento consistiu em maximizar o valor do grau de branco da lã, sujeita a branqueamento oxidativo, em condições operatórias que permitissem uma redução nas quantidades de consumíveis do processo, como sendo de peróxido de hidrogénio e de carbonato de sódio, utilizado para o ajuste de pH, bem como uma minimização do tempo e da temperatura do processo. Assim, recorreu-se ao programa estatístico “design-expert” para efectuar uma optimização gráfica do modelo quadrático. Assumiu-se como critério de optimização um grau de branco superior a 35, para um tempo mínimo (30 minutos) e uma concentração de peróxido mínima (10 ml/L). Qualquer ponto dentro da região óptima de operação (figura C.1.7), assinalada a cinzento claro, satisfaz as condições impostas.

Seleccionou-se um ponto dentro desta região, que se considerou ser o ponto óptimo (figura C.1.7), correspondendo às seguintes condições operatórias: tempo igual a 30 minutos, temperatura igual a 45 °C, concentração de peróxido igual a 10 ml/L e pH igual a 8,5.

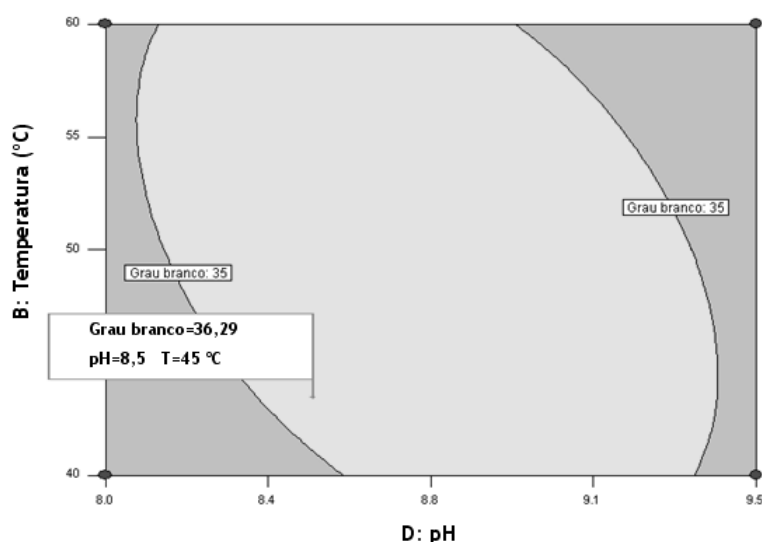


Figura C.1.7: Região óptima de operação, como função da temperatura processual e do pH do banho de branqueamento, e ponto óptimo seleccionado.

Finalmente foi necessário efectuar a validação do modelo quadrático, efectuando um ensaio experimental nas condições óptimas de operação. Nestas condições, o valor de grau de branco previsto pelo planeamento estatístico é de 36,29, com um intervalo de confiança de

[33,98-38,61] a 95%. A realização do branqueamento nas condições indicadas conduziu à obtenção de um grau de branco igual a $33,4 \pm 0,2$, valor que se encontra fora da gama prevista pelo programa. Este resultado pode ser explicado pela falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, devida à não aleatorização dos ensaios, por existirem limitações relativas à utilização do equipamento, o que acontece com frequência em ambiente industrial. Uma possível medida a implementar no sentido de diminuir a falta de ajuste do modelo poderia ter sido agrupar os dados em blocos, por exemplo, de acordo com o dia em que foram realizados. O agrupamento dos dados em blocos é uma técnica que permite eliminar ruído causado por fontes de variação conhecidas (Anderson e Kraber, 2002), permitindo um aumento da precisão na comparação entre tratamentos. Além disso, é importante referir que a dificuldade em obter um modelo que ajustasse bem os pontos experimentais também se pode ter devido ao facto deste ser definido com base em resultados experimentais obtidos em ensaios realizados num ambiente pouco rigoroso, em termos químicos. A utilização de medidores de pH e de balanças não calibradas traduzem algumas das fontes de erros aleatórios, representando condições experimentais mais próximas daquelas que se verificarão em ambiente industrial. No entanto, o objectivo deste estudo foi otimizar o processo de branqueamento convencional, e tendo em conta que este passo constitui apenas uma das duas etapas que compõem o processo global de branqueamento, o modelo foi aceite e prosseguiu-se com o estudo relativo à optimização da segunda etapa do processo de branqueamento abordado.

Optimização do passo redutivo

Nesta etapa pretendeu-se otimizar o passo redutivo do processo convencional. O agente redutor utilizado foi um produto comercial, o *Blankit AR* à base de ditionito (hidrosulfito) de sódio e branqueador óptico. O tratamento convencional é efectuado durante um período de 120 minutos, a uma temperatura de 60°C, usando uma concentração de *Blankit* igual a 4 g/L.

Durante este estudo foi mantida constante a quantidade de substrato tratada. O tempo e a temperatura processuais foram variados, assim como a concentração do agente redutor e a razão de banho. É importante salientar a inclusão do estudo do efeito da razão de banho no grau de branco do substrato têxtil, uma vez que numa primeira abordagem este factor não foi incluído no planeamento de optimização, tendo sido obtidos resultados pouco satisfatórios para o grau de branco das amostras de lã sujeitas ao tratamento redutivo.

Realizou-se um ensaio para determinar a possível influência da razão de banho no branqueamento oxidativo, verificando-se que esta não tinha efeito no grau de branco da lã, estando assim de acordo com a não inclusão deste factor na optimização do tratamento oxidativo da amostra têxtil. Na tabela C.2.1 apresentam-se os resultados relativos ao estudo

do efeito da razão de banho no grau de branco das amostras de lã, sujeitas apenas ao tratamento oxidativo e ao branqueamento oxidativo e redutivo, nas condições do processo realizado nas indústrias de lanifícios da Covilhã.

Tabela C.2.1: Efeito da razão de banho no grau de branco das amostras de lã sujeitas ao passo oxidativo e aos passos oxidativo e redutivo do processo convencional

	Razão de banho	Grau branco
Passo oxidativo	1:10	35,5±0,4
	1:40	34,6±0,6
Passo redutivo (posterior ao passo oxidativo, razão de banho de 1:10)	1:10	43,8±0,3
	1:40	51,2±0,3

Verificou-se que no passo oxidativo a razão de banho não tem influência no grau de branco da lã. Assim, esta foi correctamente mantida constante (igual a 1:10) no planeamento relativo à optimização desta etapa. Relativamente às amostras sujeitas aos dois passos de branqueamento, observou-se um acréscimo razoável no grau de branco quando se aumentou a razão de banho, pelo que se decidiu incluir este efeito na optimização do branqueamento redutivo. A relevância deste efeito nesta etapa pode ser explicada pelo facto do aumento da razão de banho conduzir ao aumento da quantidade total de *Blankit AR* o que provoca uma maior actuação na fibra, traduzindo-se num maior grau de branco, pois a solução de branqueamento não estará saturada de agente redutor.

Na tabela C.2.2 estão presentes as condições experimentais relativas aos ensaios realizados, assim como os valores de grau de branco obtidos para as amostras de lã tratadas nessas condições.

Tabela C.2.2: Valores do grau de branco das amostras de lã obtidos nas condições definidas pelo planeamento factorial para o passo redutivo do processo convencional

Ensaio	Variáveis				Resposta
	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Conc. Blankit (g/L)	Razão banho (g/mL)	Grau branco
1	30	45	2	0,025	37,3 ± 0,5
2	120	45	2	0,025	40,2 ± 0,3
3	30	75	2	0,025	38,6 ± 0,5
4	120	75	2	0,025	38,3 ± 0,7
5	30	45	10	0,025	43,9 ± 0,4
6	120	45	10	0,025	46,7 ± 0,3
7	30	75	10	0,025	45,5 ± 0,7
8	120	75	10	0,025	47,4 ± 0,5
9	30	45	2	0,1	37,0 ± 0,7
10	120	45	2	0,1	36,9 ± 0,8
11	30	75	2	0,1	35,0 ± 0,2
12	120	75	2	0,1	35,2 ± 0,5
13	30	45	10	0,1	43,3 ± 0,4
14	120	45	10	0,1	43,7 ± 0,5
15	30	75	10	0,1	41,7 ± 0,2
16	120	75	10	0,1	44,7 ± 0,4
17	75	60	6	0,0625	40,5 ± 0,9
18	75	60	6	0,0625	41,0 ± 0,7
19	75	60	6	0,0625	42,9 ± 0,9
20	75	60	6	0,0625	42,7 ± 0,7

Foi efectuada a análise estatística referente à variável de resposta, de forma a ajustá-la aos dados experimentais (tabela C.2.3).

Tabela C.2.3: Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do teste de t de Student para o grau de branco, segundo o planeamento factorial para o passo reductivo do processo convencional

Factores	Grau de branco		
	Coefficiente	Erro padrão	valor de <i>t</i>
Intersecção	40,96	± 0,26	---
A: Tempo	0,68	± 0,26	2,62 ^c
B: Temperatura	-0,16	± 0,26	-0,62
C: Conc. Blankit	3,65	± 0,26	14,04 ^a
D: Razão banho	-1,27	± 0,26	4,88 ^b
AB	-0,09	± 0,26	-0,35
AC	0,33	± 0,26	1,27
AD	-0,23	± 0,26	-0,88
BC	0,38	± 0,26	1,46
BD	-0,37	± 0,26	-1,42
CD	0,017	± 0,26	0,07
Ponto central	0,82	± 0,59	1,39

^a $p < 0,0001$ ^b $(0,0001 < p < 0,001)$ ^c $(0,001 < p < 0,01)$

A significância dos factores considerados foi determinada com base nos parâmetros estatísticos *t* de Student e valor de *p*. Assumiu-se que os factores com um nível de confiança superior a 95% seriam considerados significativos para o modelo.

De acordo com o teste de *t* de Student, verificou-se que o parâmetro mais significativo para o grau de branco foi a concentração de Blankit, com um nível de probabilidade inferior a 0,0001. Analisando os valores de grau de branco presentes na tabela C.2.2, é possível notar que os valores mais elevados se obtiveram nos ensaios 5-8 e 13-16, nos quais a concentração de agente redutor se encontra no nível mais elevado, comparativamente com os ensaios 1-4 e 9-12. Também a utilização de uma maior razão de banho (1:40=0,0250 g/mL) contribuiu para o aumento do grau de branco, o que confirma a relevância deste factor demonstrada pelo teste *t* de Student e pelo valor *p* (factor significativo com um nível de probabilidade inferior a 0,001). Também o factor tempo desempenhou um papel importante no branqueamento do substrato proteico, sendo significativo com uma probabilidade inferior a 0,05.

Alternativamente, a determinação da influência dos factores estudados no grau de branco pode ser efectuada através da análise do gráfico de Pareto (figura C.2.1). Nesta representação, é possível observar a magnitude dos efeitos seleccionados, traduzida pelos valores do parâmetro estatístico *t* de Student (Design-Expert User's Guide, 2007). Mais uma vez se confirma que a concentração de *Blankit* é o factor com maior impacto na variável de resposta.

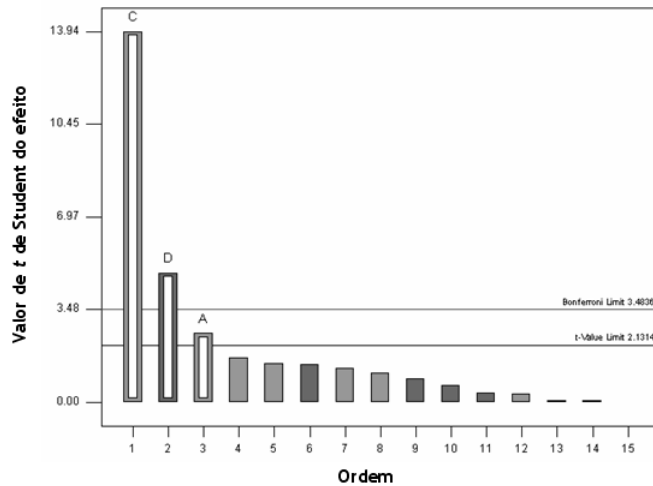


Figura C.2.1: Gráfico de Pareto: efeito dos factores estudados no grau de branco das amostras branqueadas com Blankit AR.

Através da observação desta figura é possível constatar que os factores significativos a incluir no modelo são os factores principais A: Tempo, C: Concentração de *Blankit* e D: Razão de banho, observando-se um efeito positivo dos primeiros dois factores e um efeito negativo do último. Convém ressaltar que um menor valor da razão de banho, como definido no programa, corresponde na realidade a uma maior razão de banho, pelo que a contribuição negativa deste factor significa que uma maior razão de banho origina valores superiores de grau de branco. Assim, um aumento do tempo processual, da concentração de agente redutor e da razão de banho originam um acréscimo no grau de branco da lã. Nenhum efeito de interacção se revelou significativo, a um nível de confiança superior a 95%.

O modelo linear que descreve o grau de branco (W^*) da lã sujeita ao branqueamento convencional, é descrita pela seguinte equação, expressa em termos de factores reais:

$$W^* = 36,47 + 0,015 \times A + 0,91 \times C - 33,93 \times D \quad (4.2)$$

A significância estatística da equação do modelo linear (Tabela C.2.4) foi avaliada pela análise de variância (ANOVA) baseada no teste F de Fischer, revelando que a regressão é extremamente significativa na área estudada, em termos estatísticos ($p < 0,0001$) apresentando um elevado coeficiente de determinação $R^2 = 0,94$, que explica 94% da variabilidade da resposta, sendo os restantes 6% explicados pelos resíduos. Tais resultados indicam que o modelo descreve bem a região estudada. Observa-se também um bom acordo entre os valores de R^2 ajustado (0,92) e previsto (0,89).

Tabela C.2.4: Análise de variância (ANOVA) do modelo linear representativo do grau de branco na gama estudada

Fonte	SQ	GL	MQ	valor F	valor p
Modelo	246,65	3	82,22	74,82	< 0,0001
Curvatura	2,16	1	2,16	1,97	0,1808
Resíduos	16,48	15	1,10		
Falta de ajuste	12,19	12	1,02	0,71	0,7111
Erro puro	4,29	3	1,43		
Total	265,30	19			

$$R^2 = 0,94 ; C.V. = 2,55 \%$$

SQ= soma dos quadrados; GL=graus de liberdade; MQ= média quadrada

O gráfico de distribuição normal dos resíduos (figura C.2.2) permite confirmar o pressuposto de normalidade do modelo, uma vez que estes se dispuseram de forma aleatória, ao longo de uma linha recta, o que constitui uma prova adicional para a validação do modelo. Também se verifica aleatoriedade nos resíduos internos estudantizados (figura C.2.3), não tendo sido observados pontos discrepantes no gráfico da distância de Cook (figura C.2.4).

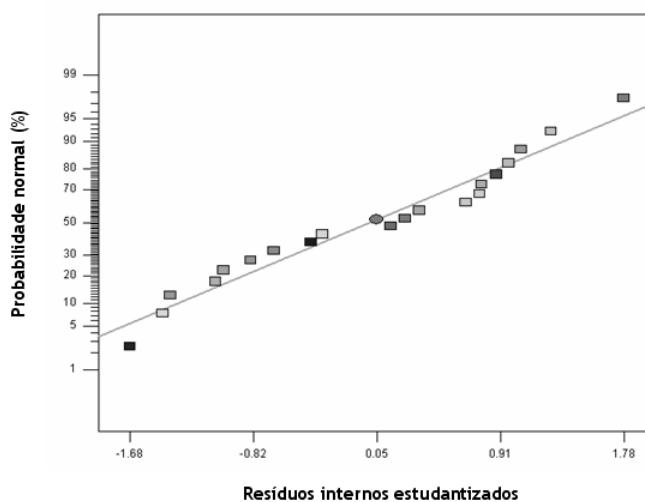


Figura C.2.2: Distribuição normal dos resíduos.

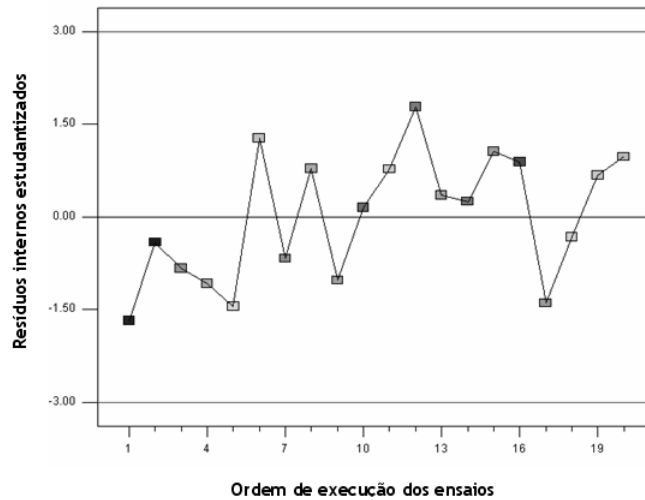


Figura C.2.3: Distribuição dos resíduos versus ordem de execução do ensaio.

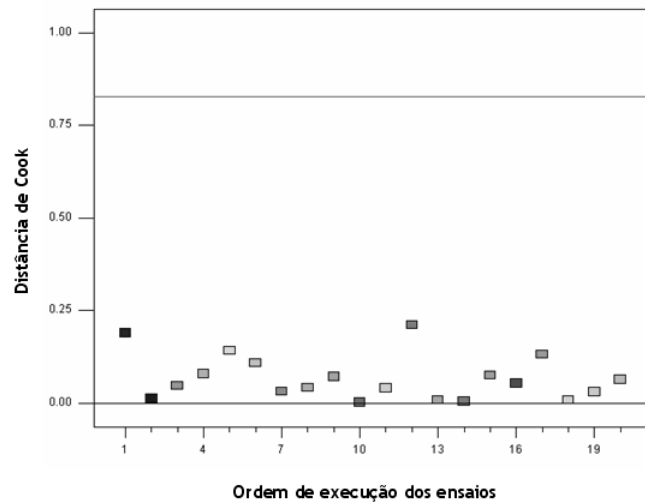


Figura C.2.4: Distância de Cook versus ordem de execução do ensaio.

As superfícies de resposta para o grau de branco, na área estudada (figuras C.2.5 e C.2.6) confirmam a linearidade do modelo e mostram que é possível aumentar o grau de branco da lã sujeita aos branqueamentos oxidativo e redutivo, aumentando a concentração de agente redutor, a razão de banho e o tempo processual. A temperatura de branqueamento não tem qualquer influência na eficiência do branqueamento redutivo.

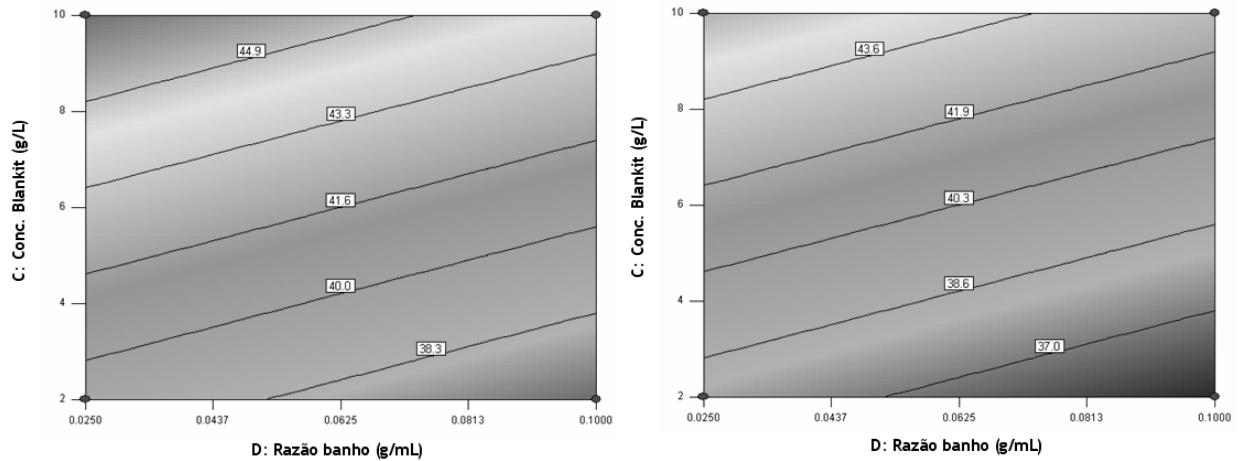


Figura C.2.5: Superfície de resposta para o efeito da concentração de Blankit e da razão de banho no grau de branco, com o tempo e a temperatura fixados nos níveis inferiores (a) e superiores (b).

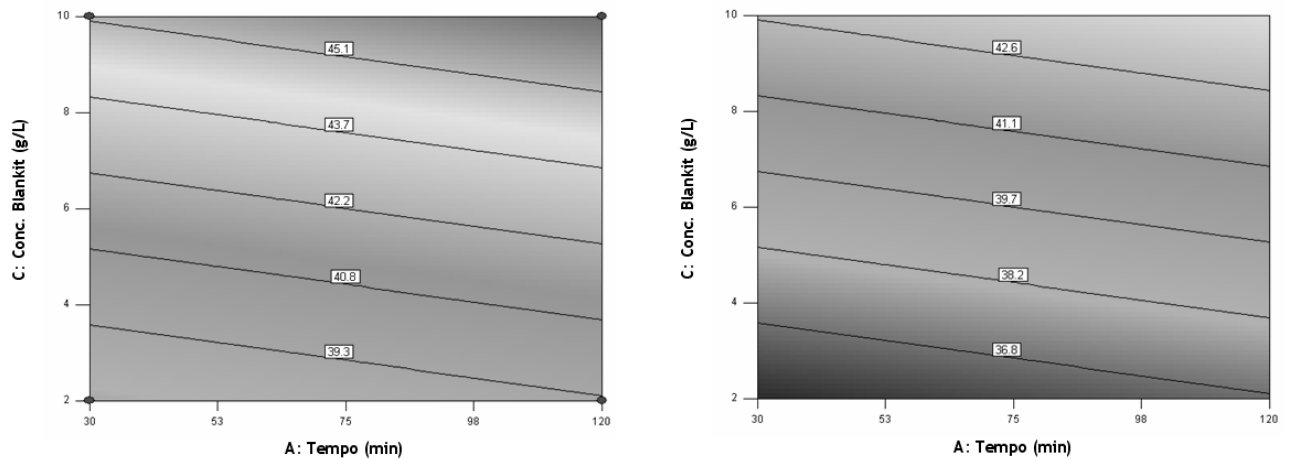


Figura C.2.6: Superfície de resposta para o efeito da concentração de Blankit e do tempo no banho no grau de branco, com a temperatura e a razão de banho fixadas nos níveis inferiores (a) e superiores (b).

Pretendeu-se otimizar o processo de branqueamento reductivo, de forma a maximizar o grau de branco da lã, em condições operatórias que permitissem uma minimização do volume de banho de branqueamento (menor razão de banho), bem como de tempo e temperatura processuais, por razões económicas. Para tal, recorreu-se à optimização gráfica do programa estatístico “design-expert”.

Na figura C.2.7 está representada uma região óptima de operação, assinalada a cinzento claro, que foi obtida assumindo como critério de optimização um valor de grau de branco superior a 40 e permitido que a concentração de Blankit variasse na gama de valores estudada, uma vez que esta se revelou o efeito mais significativo do modelo. Qualquer ponto dentro da região assinalada a cinzento claro satisfaz as condições impostas.

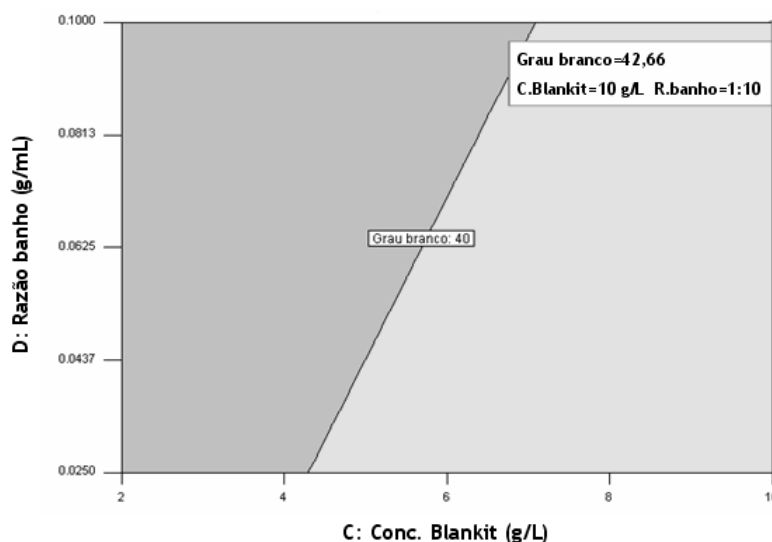


Figura C.2.7: Região óptima de operação, como função da concentração de Blankit e da razão de banho, e ponto óptimo seleccionado.

Seleccionou-se um ponto na região representada no gráfico, que se assumiu ser o ponto óptimo de operação, o qual corresponde às seguintes condições operatórias: tempo=30 minutos, temperatura = 45°C, concentração de Blankit = 10 g/L e uma razão de banho = 1:10. Efectuou-se a validação do modelo, realizando um ensaio experimental nas condições do ponto óptimo. Nestas condições, o programa prevê um grau de branco igual a 42,66, sendo possível uma variação compreendida entre 41,57 e 43,75, para um nível de confiança de 95%. O grau de branco obtido, $42,1 \pm 0,7$ encontra-se dentro da gama prevista pelo programa, validando o modelo matemático linear obtido. O ponto óptimo seleccionado corresponde a um dos extremos da região estudada, referente à concentração máxima de *Blankit* testada. Tal pode significar que o ponto que origina o maior grau de branco poderá estar fora da gama analisada. Assim, decidiu-se recorrer ao Método do Passo Ascendente, que permite um movimento rápido e eficaz na direcção do maior aumento da resposta, rumo à vizinhança do ponto óptimo (Grum e Slabe, 2004).

Tendo em conta que o modelo que descreve o grau de branco das amostras de lã sujeitas ao tratamento redutivo é linear e que a concentração do agente redutor se revelou o efeito mais significativo, a direcção do maior aumento do grau de branco será a do aumento da concentração de *Blankit*. Assumiu-se que o ponto de partida para o Método do Passo Ascendente seria o ponto óptimo seleccionado (figura C.2.7). O declive na direcção do passo ascendente é determinado dividindo o coeficiente da regressão relativo aos factores tempo e razão de banho pelo coeficiente referente à concentração de *Blankit*, factor mais significativo do modelo. Os coeficientes de regressão considerados são os presentes na

equação do modelo representativo do grau de branco (W^*), expressa em termos de variáveis codificadas:

$$W^* = 40,96 + 0,68 \times A + 3,65 \times C - 1,27 \times D \quad (\text{C.2.1})$$

Na prática, a implementação do Método do Passo Ascendente correspondeu à realização de ensaios experimentais (passos) em que se incrementaram as variáveis incluídas no modelo, conforme referido em Grum e Slabe (2004). Obtiveram-se os seguintes valores para os incrementos dos factores: $\Delta(\text{tempo}) = 8 \text{ min}$, $\Delta(\text{Conc. Blankit}) = 4 \text{ g/L}$ e $\Delta(\text{Razão banho}) = 1:2$. A temperatura foi mantida igual a 45°C em todos os ensaios.

Na figura C.2.8 encontra-se a representação gráfica dos valores de grau de branco da lã, obtidos para cada um dos passos do método. Verificou-se que o máximo valor de grau de branco ($46,3 \pm 0,4$) foi obtido para as condições operatórias referentes ao 3º passo: concentração de Blankit = 22 g/L, razão de banho = 1:16 e tempo = 54 min (temperatura = 45°C). No entanto, este ponto não foi escolhido como sendo o correspondente às condições óptimas de operação, uma vez que implicaria usar uma concentração de agente redutor muito elevada (cerca do dobro da referente ao ponto óptimo obtido pelo “design expert”), conduzindo a um pequeno aumento no grau de branco (cerca de 4 unidades) e a um aumento nos danos nas fibras do substrato, conforme se constata pelos resultados do teste do grau de Garner, presentes na figura C.2.8. Quanto maior o valor de DE^* , maior foi a modificação ocorrida à superfície das fibras. Lewin *et al.* (1984) refere a ocorrência de danos significativos ao nível das fibras de lã, quando se utilizam concentrações de ditionito de sódio superiores a 5 g/L, devidos à quebra das ligações bissulfito. Admitiu-se então que o ponto óptimo para o branqueamento redutivo é o assinalado na figura C.2.7.

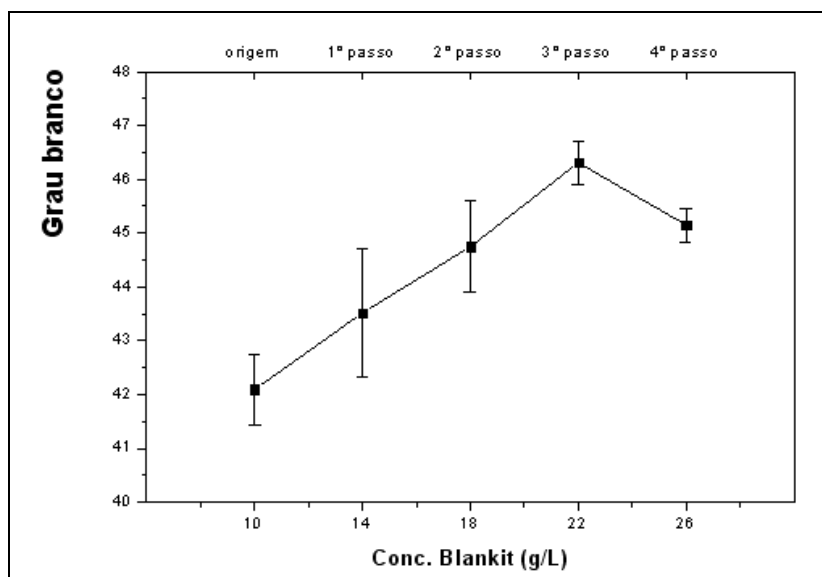


Figura C.2.8: Valores de grau de branco das amostras de lã branqueadas, obtidos pela implementação do Método do Passo Ascendente.

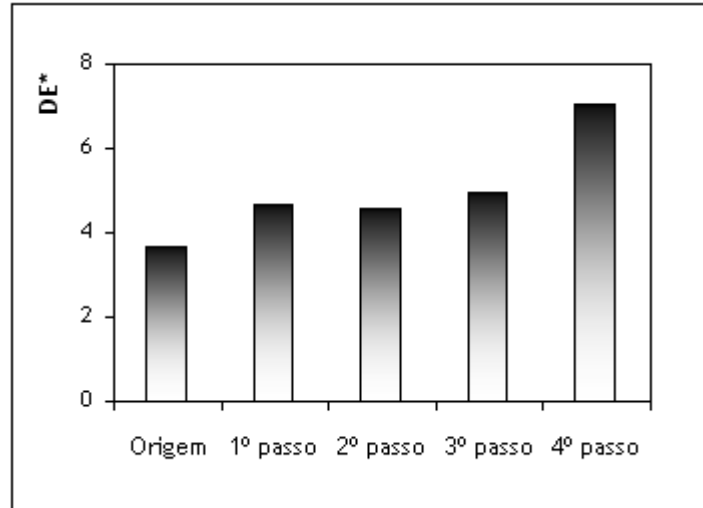


Figura C.2.9: Diferença de cor das amostras de lã branqueadas, obtida pela implementação do Método do Passo Ascendente.

Relação entre a humidade das amostras têxteis e o tempo de permanência na estufa

Solvente de humedificação: Água destilada

$$\text{Humidade média (\%)} = 0,0351 (\text{tempo})^2 - 3,2473 (\text{tempo}) + 74,839, R^2 = 0,9975$$

(tempo expresso em minutos)

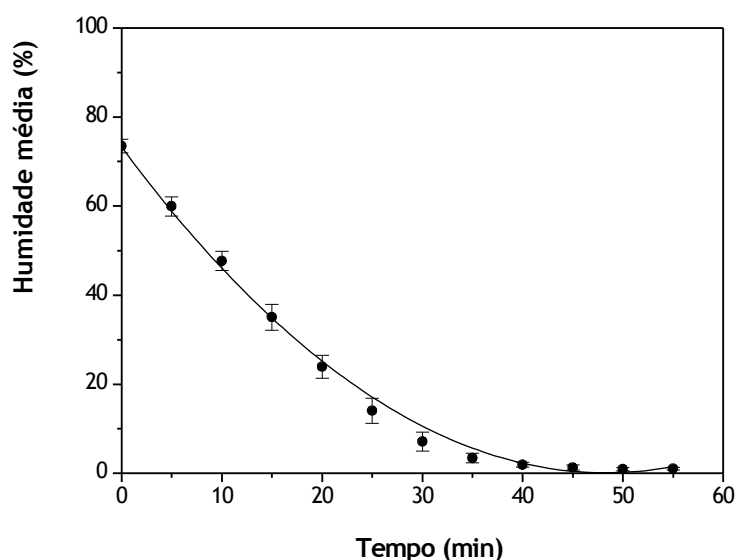


Figura D.1.1: Variação da humidade das amostras de lã com o tempo de secagem na estufa.

(Obs.: Os valores apresentados são a média de 3 amostras independentes)

Solvente de humedificação: Oxidante A a 20% (v/v)

$$\text{Humidade média (\%)} = 0,0263 (\text{tempo})^2 - 2,6669 (\text{tempo}) + 66,081, R^2 = 0,9987$$

(tempo expresso em minutos)

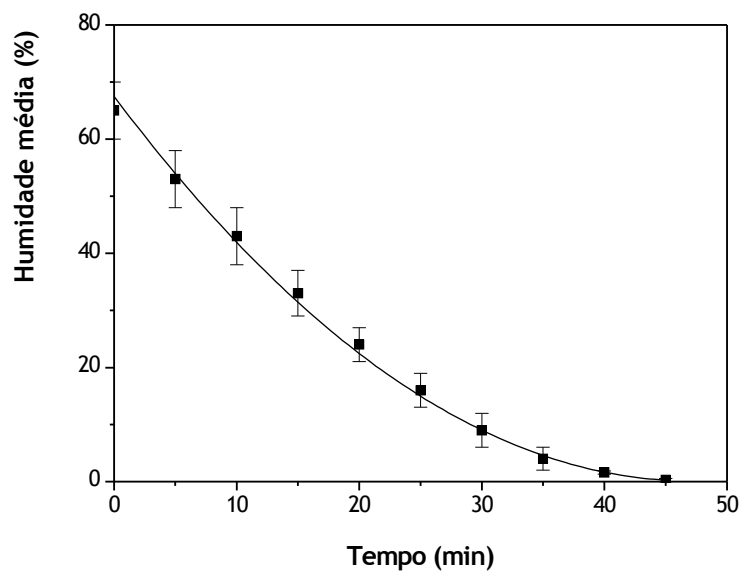


Figura D.2.1: Variação da umidade das amostras de lã com o tempo de secagem na estufa.

(Obs.: Os valores apresentados são a média de 4 amostras independentes)

Curva de calibração do ozonizador

Foram cedidas (pelo CITEVE) as seguintes curvas de calibração do gerador de ozono, que representam a relação entre o caudal de ozono produzido e a posição do botão (figura E.1) e a concentração de ozono e a intensidade da descarga corona em função da posição do botão (figura E.2).

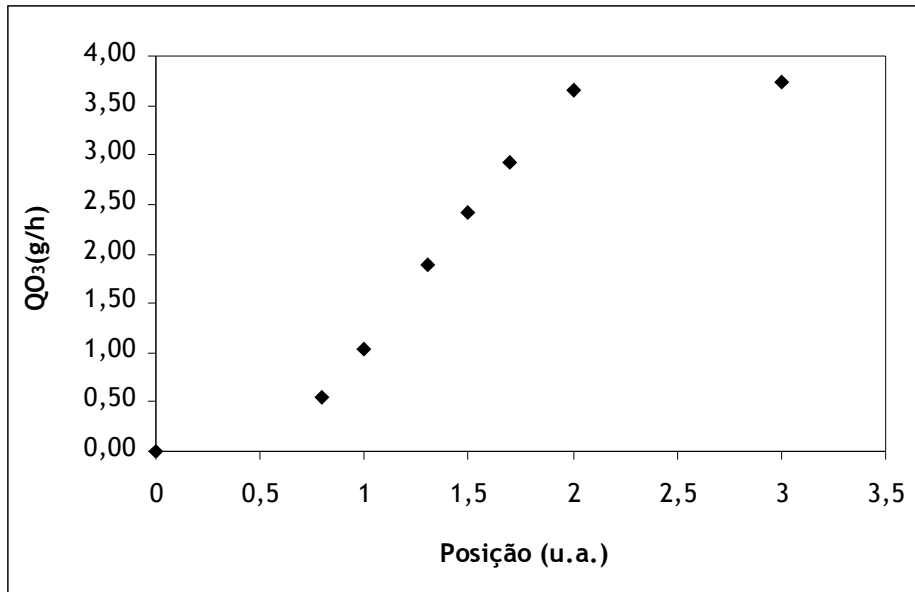


Figura E.1: Curva de calibração do gerador de ozono, referente ao caudal de ozono produzido.

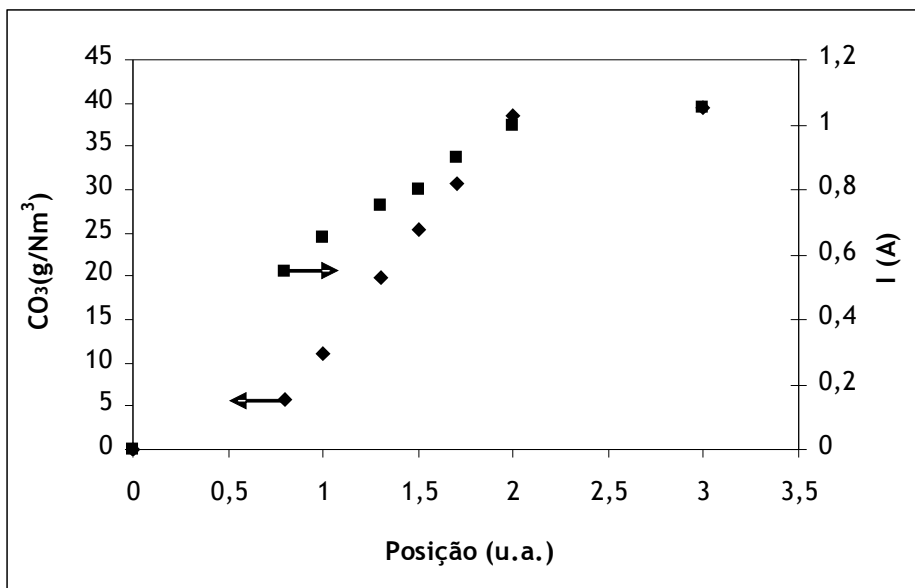


Figura E.2: Curva de calibração do gerador de ozono, referente à concentração de ozono produzida e à intensidade da descarga eléctrica.

Fotografias da instalação experimental para o branqueamento com ozono



(a)



(b)



(c)

Figura F.1: Representação do reactor laboratorial (a), do gerador de ozono (b) e do sistema de destruição do ozono residual (c).

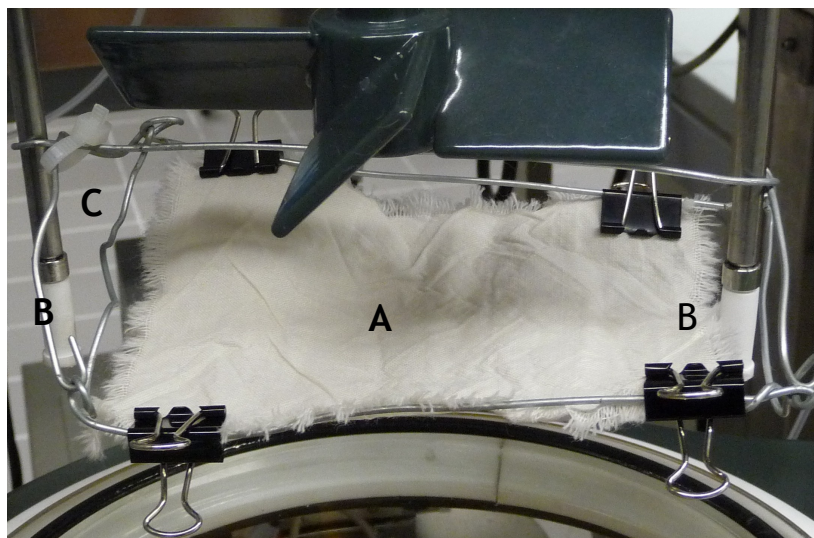


Figura F.2: Detalhe do suporte construído para a colocação das amostras têxteis e da posição do substrato têxtil no reactor, relativamente aos difusores de ozono (A: substrato têxtil branqueado; B: difusores de ozono; C: suporte das amostras têxteis).

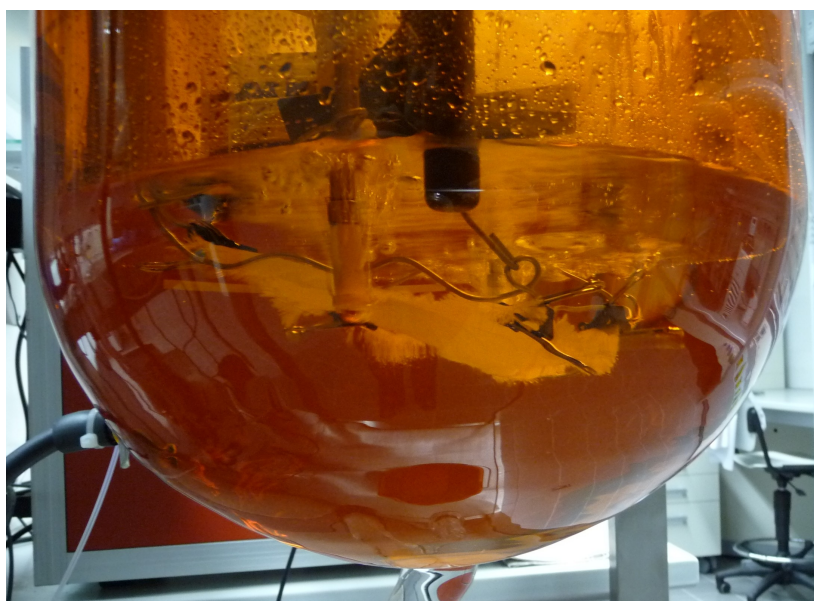


Figura F.3: Detalhe do reactor laboratorial e dos difusores de ozono, no teste de branqueamento em meio líquido.

Influência do solvente de humidificação no grau de branco das amostras de lã branqueadas com ozono

Testaram-se vários solventes na humidificação das amostras têxteis, posteriormente submetidas a branqueamento com ozono, de forma a determinar a sua influência no grau de branco da lã. Os valores de grau de branco (brancura de Berger) presentes na tabela G.1 foram obtidos para um processo de branqueamento com ozono, conduzido durante 15 minutos (5 minutos adicionais com passagem de oxigénio). A humidade das amostras têxteis foi ajustada a 20%, o que correspondeu a um tempo de secagem na estufa de cerca de 22 minutos (tempo determinado com base na relação obtida para a água destilada, Anexo D.1). Os valores de humidade aparente referem-se aos determinados com base na equação (3.1), através da pesagem das amostras antes da humidificação e após permanência na estufa.

Tabela G.1: Valores de grau de branco obtidos para as amostras de lã branqueadas com ozono, para os diferentes solventes de humidificação testados

Solvente de humificação	Humidade aparente (%)	Grau de branco
Água Destilada	23,4	27,8 ± 0,9
20% (v/v) oxidante A	18,8	40,2 ± 0,6
0,1 M oxidante B	8,0	23 ± 1
0,1 M oxidante C	15,0	17 ± 1

Verificou-se que o ajuste da humidade com base na relação obtida para a água destilada originou valores razoáveis para o oxidante A, o que não aconteceu com os outros dois solventes testados.

Obteve-se o maior valor de grau de branco para o oxidante A a 20% (v/v) como solvente de humidificação. Isto porque a acção combinada dos dois agentes oxidantes, ozono e

oxidante A, permite um processo de oxidação avançado, no qual a oxidação é efectuada essencialmente por radicais hidroxilo, altamente reactivos (potencial redox de 2,86 V), que reagem de forma não selectiva, oxidando a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos (<http://www.lenntech.com>).

Usando oxidante B como solvente de humidificação, o processo de oxidação directa pelo ozono (potencial redox de 2,07 V) será o dominante, na medida em que, para um pH inferior a 7, o ozono está essencialmente disponível na forma molecular (Arslan e Alaton, 2006). Tendo em conta que a reacção directa de oxidação pelo ozono ocorre de forma selectiva, um menor número de compostos orgânicos e inorgânicos constituintes da lã serão oxidados, resultando no menor de grau de branco observado.

Considerando os resultados obtidos para a solução de oxidante C, como solvente de humidificação, verifica-se que se obteve um valor de grau de branco inferior ao obtido para a amostra de controlo (sem qualquer tratamento). Segundo descrito por Cardamone e Marmer (1995), na presença de oxidante C, ocorrem danos nas fibras de lã. Isto porque ocorre a formação de sais deste composto com os aminoácidos constituintes da lã, cujas ligações são facilmente quebradas, bem como a ruptura das ligações entre os resíduos de cisteína. Assim não estarão disponíveis ligações entre os resíduos de cisteína para serem oxidadas pelo ozono, o que conduz à ausência de um aumento no grau de branco da lã.

Influência do teor em humidade no grau de branco das amostras de lã branqueadas com ozono, usando oxidante A a 20% (v/v) como solvente de humedificação

Testou-se o efeito do teor em humidade das amostras têxteis (usando oxidante A como solvente de humedificação) no grau de branco da lã submetida a branqueamento com ozono. Os valores de grau de branco (brancura de Berger) presentes na tabela H.1 foram obtidos para um processo de branqueamento conduzido durante 15 minutos (5 minutos adicionais com passagem de oxigénio). A humidade das amostras têxteis foi ajustada de acordo com a relação obtida para o oxidante A a 20% (v/v), apresentada no Anexo D.2. Os valores de humidade aparente referem-se aos determinados com base na equação (3.1), através da pesagem das amostras antes da humedificação e após permanência na estufa.

Tabela H.1: Valores de grau de branco obtidos para as amostras de lã branqueadas com ozono, para as diferentes percentagens de humidade testadas

Humidade (%)	Humidade aparente (%)	Grau de branco
5	3,6	34,3 ± 0,6
10	14,7	38 ± 1
20	18,8	41,0 ± 0,6
40	36,0	36,8 ± 0,6

Analisando os resultados presentes na tabela H.1, verifica-se que se obteve um valor máximo de grau de branco para um teor em humidade próximo dos 20%. Perincek *et al.* (2008) verificaram que o grau de branco obtido após o branqueamento de fibras de Angorá aumentou com o teor em humidade das amostras têxteis, até um valor crítico, acima do qual

se registou uma diminuição do grau de branco, tendo sido considerado que o efeito positivo do teor em humidade das amostras têxteis, até ao valor crítico, se deve à penetração do ozono nas fibras têxteis. Para um teor em humidade acima do valor crítico, o ozono terá dificuldades em atingir a superfície do substrato têxtil, e consequentemente interagir com ele, dada a sua baixa solubilidade em meio líquido (solvente de humidificação da amostra).

Influência dos factores tempo de operação e concentração de oxidante A no grau de branco da lã

Nesta fase do projecto executou-se um planeamento factorial completo, com o intuito de estudar a influência do tempo de ozonização e da concentração do solvente de humidificação do substrato têxtil, no grau de branco da lã branqueada com ozono. Na tabela I.1 estão presentes as condições experimentais relativas aos ensaios realizados, assim como os valores de grau de branco obtidos para as amostras de lã tratadas nessas condições.

Tabela I.1: Valores do grau de branco das amostras de lã obtidos nas condições definidas pelo planeamento factorial para o processo de branqueamento com ozono

Ensaio	Variáveis		Resposta
	Tempo (min)	Conc. oxidante A (%v/v)	Grau branco
1	5	0,5	31,3 ± 0,7
2	55	0,5	32,9 ± 0,7
3	5	10	37,3 ± 0,1
4	55	10	43,0 ± 0,9
5	30	5,25	41,9 ± 0,5
6	30	5,25	40,8 ± 0,6
7	30	5,25	41,0 ± 0,6

Foi efectuada a análise estatística referente à variável de resposta (grau de branco), de forma a ajustá-la aos dados experimentais (tabela I.2). A significância dos factores considerados foi determinada com base nos parâmetros estatísticos *t* de Student e valor *p*. De acordo com o teste de *t* de Student, verificou-se que o parâmetro mais significativo para o grau de branco foi a concentração do oxidante A ($p=0,0053$). Também o tempo de operação ($p=0,0248$) parece ter desempenhado um papel importante no branqueamento do substrato proteico, com um nível de confiança superior a 95%. Analisando a tabela I.1, é possível verificar que as condições que maximizam a resposta correspondem ao tempo de ozonização e à concentração de oxidante A usados nos níveis mais elevados, tendo-se obtido o valor máximo de grau de branco, igual a 43,0 para um tratamento com ozono durante 55 minutos, com uma concentração de solvente igual a 10% (v/v). A interacção entre o tempo e a

concentração de solvente ($p=0,0729$) também foi incluída no modelo, uma vez que o seu nível de significância é superior a 90%, e a sua inclusão no modelo melhora o ajuste do mesmo.

Tabela I.2: Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do teste de t de Student para o grau de branco, segundo o planeamento factorial para o processo de branqueamento com ozono

Factores	Grau de branco		
	Coefficiente	Erro padrão	valor de t
Intersecção	36,13	$\pm 0,29$	---
A: Tempo	1,82	$\pm 0,29$	6,28 ^b
B: Conc. oxidante A	4,02	$\pm 0,29$	13,86 ^a
AB	1,03	$\pm 0,29$	3,55
Ponto central	5,11	$\pm 0,45$	11,36

^a($0,001 < p < 0,01$) ^b($0,01 < p < 0,05$)

A significância estatística do modelo seleccionado (Tabela I.3) foi avaliada pela análise de variância (ANOVA) baseada no teste *F* de Fischer. A regressão é significativa na área estudada, com um nível de confiança de 98,76%, apresentando um elevado coeficiente de determinação $R^2=0,99$, que explica 99% da variabilidade da resposta, sendo os restantes 1% explicados pelos resíduos. No entanto, o modelo obtido após a execução do planeamento factorial completo apresentava uma curvatura significativa, que indicava a não linearidade do modelo, com um nível de confiança superior a 99%. Tal resultado indica que a área em estudo tem de ser ampliada de forma a permitir uma análise rigorosa dos resultados experimentais.

Tabela I.3: Análise de variância (ANOVA) do modelo linear representativo do grau de branco na gama estudada

Fonte	SQ	GL	MQ	valor F	valor p
Modelo	82,33	3	27,44	79,93	0,0124
Curvatura	44,73	1	44,73	130,29	0,0076
Erro puro	0,69	2	0,34		
Total	127,75	6			

$R^2 = 0,99$; C.V. = 1,53 %

SQ= soma dos quadrados; GL=graus de liberdade; MQ= média quadrada

Validação dos modelos obtidos pela ferramenta estatística *Design Of Experiments*

Optimização do Processo de Branqueamento com Ozono

Avaliação da influência dos factores tempo de operação e concentração do oxidante A (solvente de humidificação), no grau de branco da lã

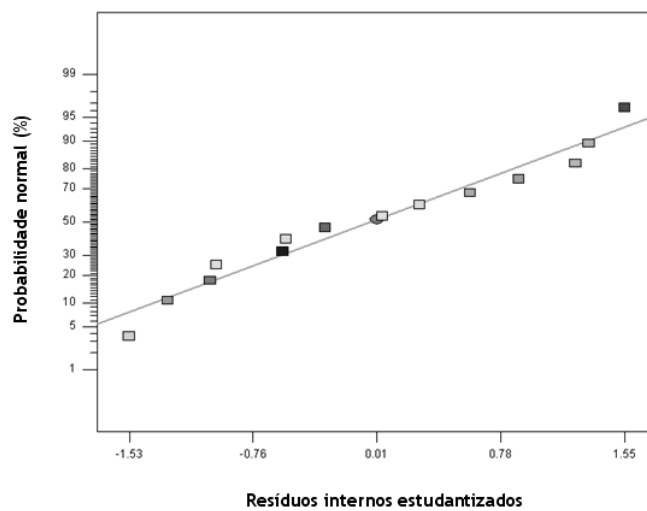


Figura J.1.1.1: Distribuição normal dos resíduos.

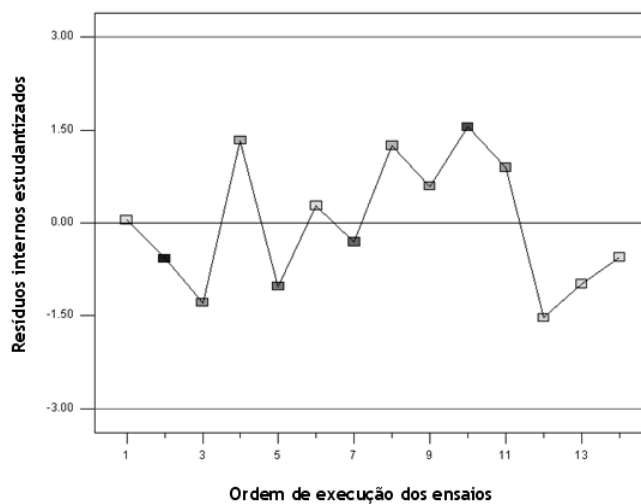


Figura J.1.1.2: Distribuição dos resíduos versus ordem de execução do ensaio.

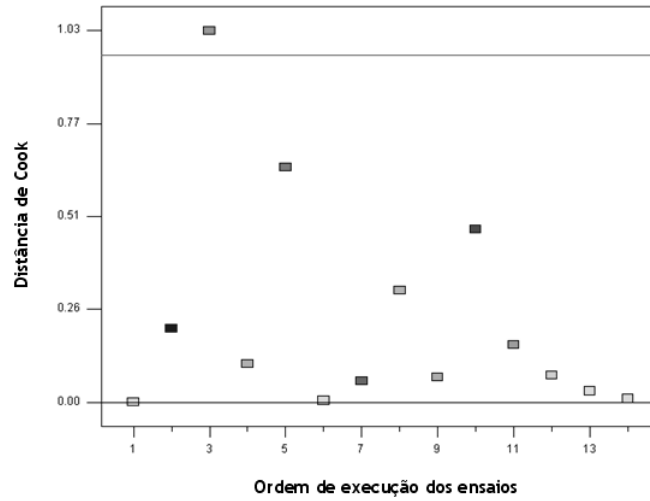


Figura J.1.1.3: Distância de Cook versus ordem de execução do ensaio.

Análise económica para selecção do ponto óptimo de operação

Após a obtenção da região óptima de operação que permitiu maximizar o grau de branco da lã branqueada com ozono, pretendeu-se seleccionar as condições operatórias que permitissem uma minimização dos custos processuais. Considerou-se que as opções mais favoráveis em termos económicos, seriam utilizar uma maior concentração de solvente de humidificação e um menor tempo processual, que implica um menor consumo de oxigénio, ou um tempo de ozonização e uma concentração de oxidante A intermédios. Efectuou-se uma análise dos custos dos agentes oxidantes, para determinar qual seria a opção mais vantajosa em termos económicos. Na tabela K.1 encontram-se os custos relativos a cada um dos conjuntos de condições operatórias testadas, para o branqueamento de 1 kg de substrato.

Tabela K.1: Custos dos agentes oxidantes utilizados no processo de branqueamento com ozono

Custos (€)			
Oxidante A	Oxigénio		
	t=5 mim	t=30min	t=55 min
Conc. Real = 0,5% (v/v)	0,43	0,55	0,68
Conc. Real = 5,25% (v/v)	4,23	4,35	4,48
Conc. Real = 10% (v/v)	8,02	8,14	8,27

Conclui-se que a condução do processo de branqueamento, para um consumo intermédio de oxigénio e de oxidante A, conduzia a custos mais reduzidos, comparativamente com um processo com um menor tempo processual, para uma concentração do solvente de humidificação máxima.

Carta de controlo da média do grau de branco da lã

Construiu-se a carta de controlo da média do grau de branco da lã (brancura de Berger), a partir da média amostral para cada conjunto de cinco valores fornecidos pelo colorímetro, em dias distintos, para a amostra de lã sem tratamento, de forma a verificar se o processo de medição esteve sob controlo estatístico ao longo do tempo (figura L.1).

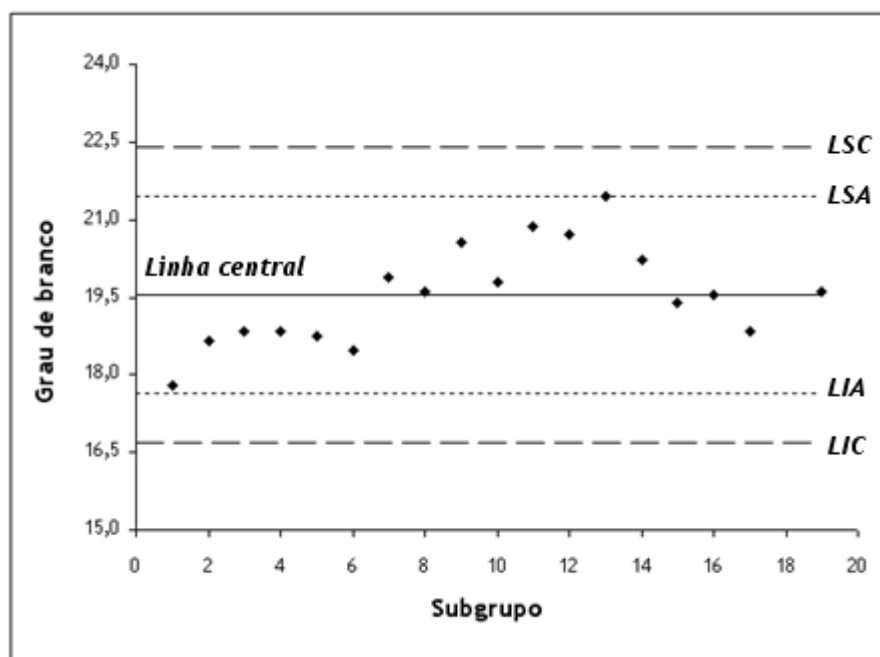


Figura L.1: Carta de controlo da média para o grau de branco (brancura de Berger) da amostra de controlo.

Analisando a carta de controlo, verifica-se bastante variabilidade nos valores medidos e apesar de se notarem certas tendências nestes valores, pode considerar-se que o colorímetro produziu resultados controlados em termos estatísticos, na medida em que todas as medições se encontram dentro dos limites de aviso.

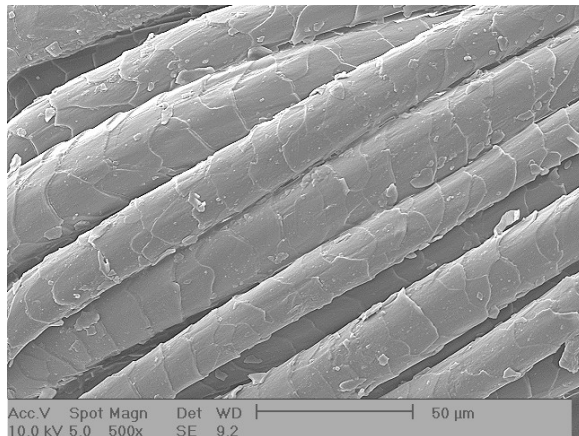
Os limites de controlo (superior, *LSC* e inferior, *LIC*) e de aviso (superior, *LSA* e inferior, *LIA*) representados foram determinados a partir das expressões L.1 e L.2 (<http://www.ite.nist.gov/div898/handbook/>, Janeiro 2009):

$$LSC = \mu + 3\sigma \text{ e } LIC = \mu - 3\sigma \quad (\text{L.1}) ;$$

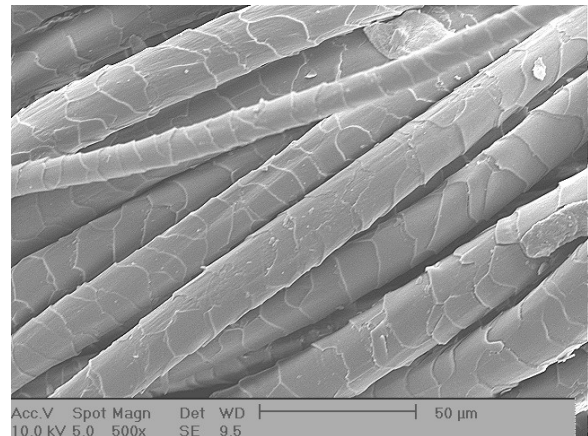
$$LSA = \mu + 2\sigma \text{ e } LIA = \mu - 2\sigma \quad (\text{L.2}).$$

A linha central refere-se ao valor da média processual (μ), que sendo desconhecida foi substituída pela média de todas as medições. O desvio-padrão das medições (σ) foi também determinado com base em todos os valores experimentais de grau de branco.

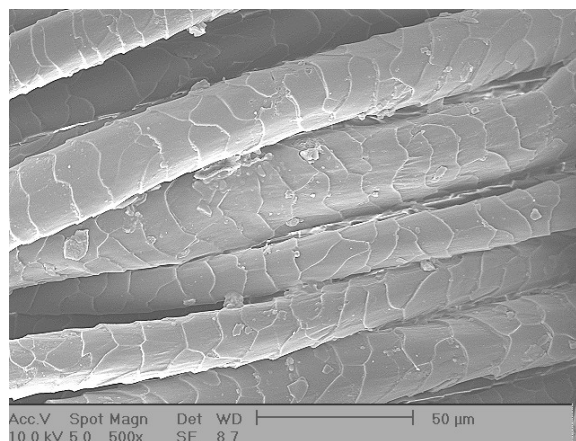
Imagens de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)



(a)



(b)



(c)

Figura M.1: Imagens SEM das amostras de lã sem qualquer tratamento (a), branqueada pelo processo convencional (b) e pelo processo com ozono (c), para uma ampliação de 500X.

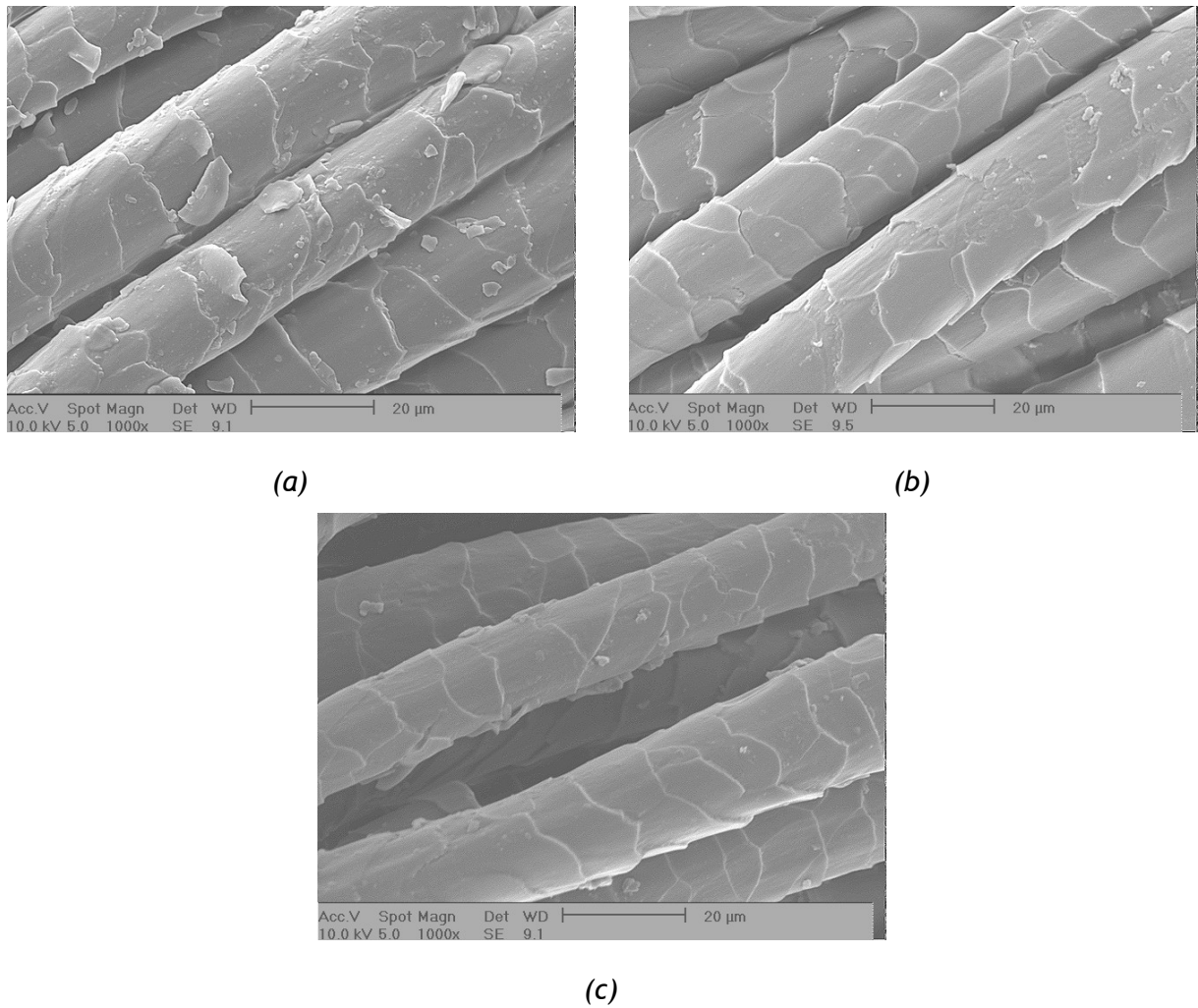


Figura M.2: Imagens SEM das amostras de lã sem qualquer tratamento (a), branqueada pelo processo convencional (b) e pelo processo com ozono (c), para uma ampliação de 1000X.

Ensaio de resistência à tracção das amostras têxteis

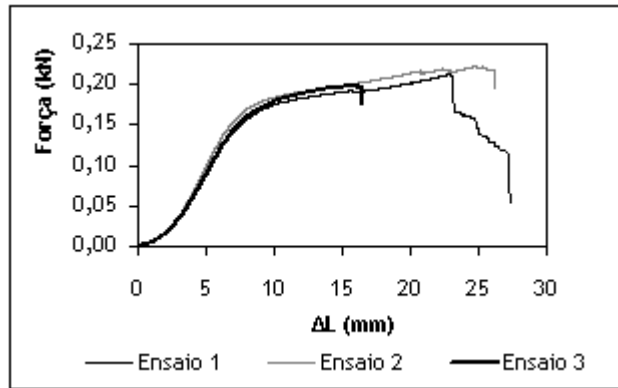


Figura N.1: Curva de tensão-deformação obtida para a amostra de lã sem qualquer tratamento (controle).

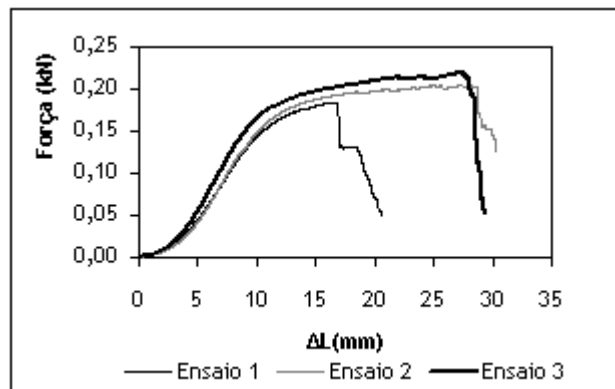


Figura N.2: Curva de tensão-deformação obtida para a amostra de lã branqueada pelo processo convencional.

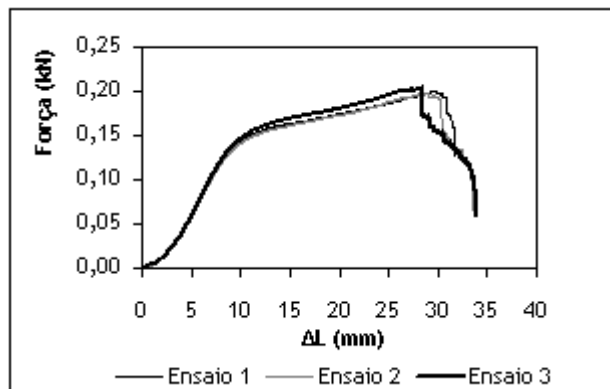


Figura N.3: Curva de tensão-deformação obtida para a amostra de lã branqueada pelo processo desenvolvido.