

CADERNO DE QUÍMICA VERDE

Ano 1 - Nº 2 - 3º trimestre de 2016

Editorial

O Caderno de Química Verde tem por finalidade divulgar o papel dos processos químicos na produção dos materiais responsáveis por um padrão de vida confortável e seguro, mostrando como a química pode aumentar a sustentabilidade de vários aspectos da vida moderna. A sua primeira edição abordou o esporte, destacando a importância dos materiais utilizados na fabricação dos equipamentos, uniformes e instalações assim como os procedimentos utilizados para controlar o uso de substâncias que afetam o desempenho dos atletas. No caso dos uniformes, em particular, estes materiais estão em contato com partes sensíveis do corpo dos atletas exigindo propriedades bem mais rigorosas do que bolas ou pistas, por exemplo.

O crescente rigor com produtos químicos que fazem parte das cadeias de transformação de peças de vestuário que são oferecidos ao consumidor por grandes redes de lojas ou de vendas on-line faz parte de uma tendência de evitar o uso de substâncias nocivas à saúde ou ao meio ambiente em processos de fabricação. Restrições a estas substâncias se estendem igualmente a outras peças de vestuário e de uso doméstico como artigos de cama, mesa e banho assim como tecidos usados em estofados, cortinas e tapetes.

A indústria têxtil é muito sensível a estas questões e vem se precavendo há algum tempo. Há inclusive listas de produtos que estão sendo progressivamente banidas dos processos de fabricação de roupas e sapatos. A substituição destes produtos já faz parte de compromissos de grandes empresas com seus acionistas e clientes. No Brasil, que ao lado dos EUA e da China, tem uma indústria têxtil integrada, a Associação Brasileira da Indústria Têxtil trabalha junto à Abiquim e ABNT na elaboração de normas para coibir o uso de substâncias tóxicas.

Existe atualmente um potencial muito grande para a aplicação da Química Verde ao setor têxtil. Algumas das fibras sintéticas de largo emprego são fabricadas a partir de produtos tóxicos e os processos de seu tratamento frequentemente requerem grandes volumes de água e energia, gerando efluentes de difícil tratamento.

A presente edição tem como tema central a Química Verde na Indústria Têxtil. O Depoimento destaca o papel da FAPESP no lançamento das sementes de Química Verde no Estado de São Paulo, a Seção de Eventos aborda o Global Innovation Initiative sobre Demonstrações de Química Verde para Locais Remotos promovido pelo Brazil International Chapter da American Chemical Society. e faz um registro, dos resultados do VI Encontro da Escola Brasileira de Química Verde, realizado recentemente no CTBE/CNPEM em Campinas, SP, e entre as Cápsulas estão comentários sobre o verde das piscinas olímpicas e a remoção de inibidores de enzimas de soluções de açúcares.

Peter Seidl
Editor

Neste Caderno

16-2



Prof. Brito Cruz,
Diretor Científico da FAPESP,
fala sobre o setor de
Química Verde

16-3 QUÍMICA VERDE nas Empresas

Notícia da
indústria têxtil

16-4



A indústria têxtil e de confecção
em artigo de Adriana Goulart,
Ana Karolina Muniz
e Peter Rudolf Seidl

16-12 QUÍMICA VERDE em Cápsulas

Olimpíada mais verde
Obtenção de etanol mais verde

16-12 QUÍMICA VERDE Eventos

6º EEBQV
2016 Global Innovation Imperative

Interesse da FAPESP pela Química Verde

O Diretor Científico da Fundação de Apoio a Pesquisas do Estado de São Paulo (FAPESP), Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz, recebe o Caderno de Química Verde e fala sobre as atividades da Fundação na área

Evanildo da Silveira

Jornalista Convidado

Evanildo: A que se deve a recente interesse da FAPESP em promover projetos na área de química verde?

Brito: Está relacionado com a capacidade da comunidade científica do estado de São Paulo em conduzir pesquisas de desenvolvimento do bioetanol e de outros setores relacionados às crescentes preocupações ligadas à sustentabilidade e às oportunidades estratégicas provenientes dos inúmeros recursos naturais disponíveis no Brasil. Estes fatores, juntamente com os interesses da FAPESP em financiar e apoiar programas como o Bioen, são responsáveis pelo aumento considerável da quantidade de projetos de pesquisa em química verde.

Evanildo: Quais são os principais conceitos da química verde aplicados no Brasil?

Brito: Acho que esse termo tem sido usado de maneira abrangente no país. Uma das principais aplicações envolve a utilização de matérias-primas renováveis para substituir o petróleo em várias cadeias de produção, como a fabricação de biodiesel a partir do óleo de soja ou o plástico e o bioetanol oriundos da cana-de-açúcar ou glicerol. Também estão sendo desenvolvidos processos

biotecnológicos (usam enzimas ou microorganismos) e catalíticos (usam catalisadores) para aumentar a eficiência, segurança e produtividade do processo, reduzir o consumo de recursos naturais como a água ou matérias-primas, energia e insumos químicos de origem renovável ou não, que sejam de baixa emissão de carbono e menos poluentes.



Evanildo: O interesse pelas áreas de pesquisa em química verde é maior nas instituições de pesquisa, nas universidades, nas fundações de apoio como a FAPESP ou nas empresas?

Brito: Na verdade, o tema tem sido tratado há algum tempo por empresas e o melhor exemplo disso é a Braskem. A empresa tem uma tecnologia que já produz milhares de toneladas por ano de plástico verde, o qual é destinado principalmente para a indústria automobilística e para a exportação para diversos países.

Evanildo: Qual é o nível de desenvolvimento da química verde no Brasil em relação ao mundo?

Brito: O Brasil nesse assunto está em boa posição pois existem pesquisas muito competitivas e aplicações desenvolvidas há muito tempo que

já estão em uso. O Bioen, por exemplo, surgiu em 2008, desde então vários projetos germinaram da parceria Braskem/FAPESP entre 2009-2010 e a Oxiteno também vêm atuando durante um período considerável em pesquisas de química verde.

Evanildo: Quais projetos ou resultados são destaques da atuação da FAPESP nessa área?

Brito: Existem resultados importantes na área de fabricação de plásticos a partir do etanol. Alguns destes projetos são liderados na Unicamp pelo Prof. Rubens Maciel. Há também processos biotecnológicos desenvolvidos pela Braskem em colaboração com o Prof. Gonçalo Amarante da UNICAMP, como o projeto chamado rotas verdes para o propeno. Produção de plásticos biodegradáveis coordenados pelo Prof. João

Nascontiero da UNESP. Aquisição de rotas biotecnológicas para transformar o glicerol, pelo prof. Carlos Menck da USP em parceria com a Braskem. Produção de ácido acrílico e propriônico a partir do açúcar por processos fermentativos, pela FAPESP com a Braskem. E desde o ano passado, a UFSCar, a FAPESP e a GSK uniram-se para lecionar e financiar um grande centro de pesquisa em engenharia e química verde, o qual é liderado pela Professora Arlene na Universidade Federal de São Carlos e tem como intuito fabricar insumos para a indústria farmacêutica de maneira sustentável. O valor do investimento foi de 31 milhões de reais e o contrato é válido pelos próximos 10 anos.

Nota da redação:

Agradecemos a Adriana Goulart pela revisão do texto.

QUÍMICA VERDE nas Empresas

Química Verde na indústria têxtil em partículas nas fibras e acabamentos (tingimento, funcionalização)

A indústria têxtil por anos foi conhecida como um setor de baixa demanda tecnológica, principalmente pelo fato da necessidade de se produzir em larga escala materiais de baixo valor agregado. No entanto no cenário atual a crescente sofisticação dos equipamentos de produção e o uso de novas tecnologias em processos e insumos refletem a competitividade pelo comércio de produtos de alto valor agregado. Em consonância com as novas políticas ambientais, a utilização de processos “verdes” tem mostrado grandes avanços, como por exemplo a substituição da água por líquidos supercríticos nos processos de tingimento iniciado comercialmente na Alemanha.

A biotecnologia também tem tido um impacto significativo nas indústrias de tingimento têxtil e acabamento, as enzimas outrora utilizadas apenas na desengomagem de tecidos ganham notoriedade nos chamados bioacabamentos, os quais fornecem toque e aspecto diferenciado no artigo têxtil, outra possibilidade é a substituição de agentes redutores por enzimas catalíticas na neutralização de resíduos de peróxido de hidrogênio após o alvejamento químico.

Ainda no setor de química e acabamento têxtil,

alguns biopolímeros têm sido utilizados para o aumento da fixação de corantes e pigmentos nos processos de estamparia, substituindo alguns dos auxiliares de origem fóssil utilizados para este fim. No campo das fibras têxteis constata-se ao longo dos últimos 20 anos um crescimento quase exponencial das fibras sintéticas no mercado, apesar das fibras celulósicas fornecerem propriedades únicas no que diz respeito a conforto e toque.

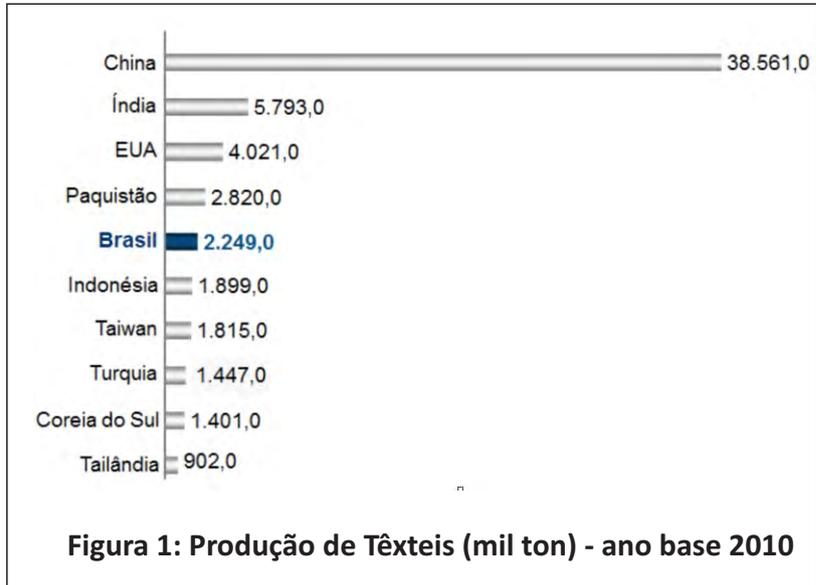
As fibras de Poliéster já apresentam em determinadas áreas um consumo mais elevado em relação as fibras de algodão, apesar do custo elevado as fibras biodegradáveis já começaram a ser introduzidas no mercado.

Entre os biopolímeros base de tais fibras, o mais promissor talvez seja o PLA, a fibra de soja, possui características de maciez e toque sedoso, começou a ser amplamente utilizada na China, pois além de todos estes fatores ligados ao conforto, seu custo é relativamente baixo, no entanto as Fibras de PLA fornecem melhores propriedades de resistência a tração. Diante do contexto verifica-se que as necessidades da sociedade moderna podem ser aliadas ao uso de artigos têxteis menos agressores ao meio ambiente, e que produtos ecológicos, mais do que um conceito ou produto de marketing, é um importante agente agregador ao comportamento do consumidor.

A Indústria Têxtil e de Confecção

Adriana Goulart, Ana Karolina Muniz Figueiredo e Peter Rudolf Seidl
Escola de Química - UFRJ

Existe um crescente rigor com substâncias químicas que fazem parte das cadeias de produtos distribuídos ao consumidor por grandes redes de lojas ou vendas on-line. A indústria têxtil, uma das maiores fornecedoras destes produtos, é muito sensível a tais questões e vem realizando trabalhos para identificar novas oportunidades em inovação. O presente artigo aborda as características deste importante segmento industrial e aponta o seu componente de Química Verde.

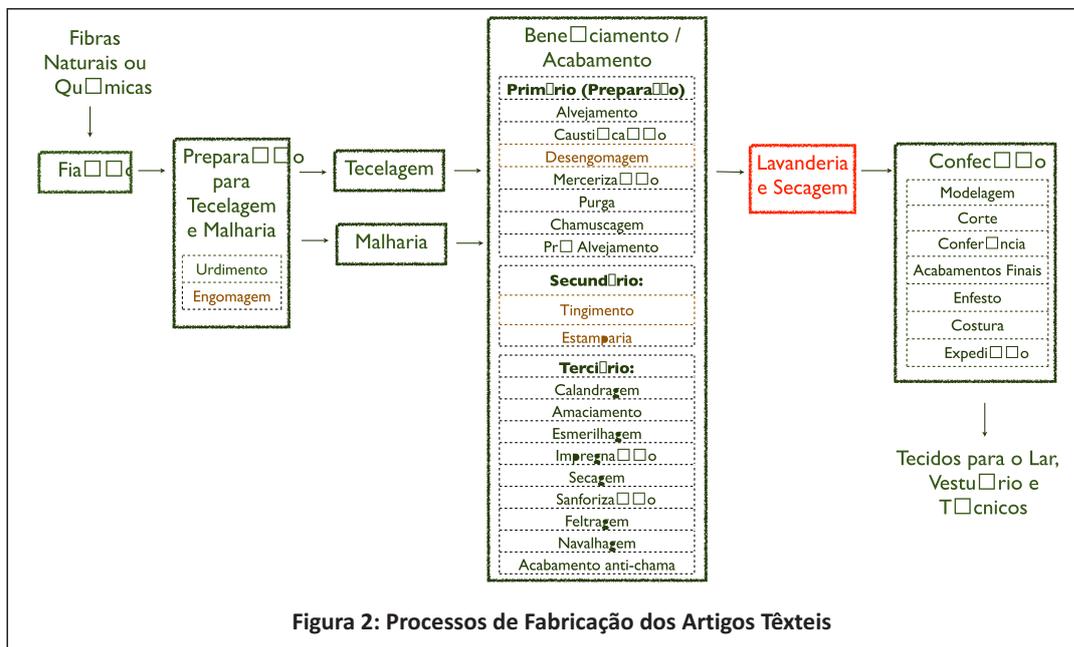


O Brasil é um dos cinco maiores produtores mundiais de manufaturas têxteis. O mapa da produção mundial da indústria têxtil, assim como a posição brasileira nessa indústria pode ser vista na Figura 1.

A elaboração de leis e normas ambientais e de segurança química cada vez mais restritivas e os mercados mais competitivos vêm exigindo

que as empresas deste setor sejam mais eficientes e limpas. O aumento da produção deve então ser aliado à economia de recursos (principalmente água e energia) e geração de menos poluentes.

A Figura 2 apresenta a estrutura diversificada da cadeia produtiva têxtil, sendo formada por etapas diferentes de acordo com o



produto que se deseja produzir. Os processos mais críticos quanto aos dois requisitos de sustentabilidade citados anteriormente também estão destacados na Figura 2 em vermelho e marrom, respectivamente. Desde a Conferência Rio+20, realizada em 2012, é crescente a aplicação dos conceitos de química verde na indústria têxtil e de confecção, pois usa cerca de 8000 tipos de produtos químicos, dentre eles compostos inorgânicos, orgânicos e polímeros, o que a torna uma das mais poluidoras do mundo.

PRODUÇÃO DAS FIBRAS

A fibra é um dos elementos básicos dos produtos têxteis (fios, tecidos, malhas, não-tecidos). A classificação e participação destas na produção mundial em 2013 (%) estão representadas na Figura 3. As fibras naturais já se apresentam prontas na natureza necessitando de alguns processos físicos para transformá-las em fios, as artificiais são fibras naturais que necessitam de processos químicos para se tornarem utilizáveis ou sintéticos (macromoléculas sintetizadas quimicamente).

Na produção das fibras um dos conceitos de Química Verde está relacionado a substituição de matérias-primas petroquímicas e rotas catalíticas a base de metais pesados (cobalto, manganês, óxido de antimônio etc) por rotas químicas e bioquímicas menos poluentes a partir de glicerol, milho, melação

e biomassas (palha e bagaço de cana-de-açúcar; palha, sabugo e talos de milho e linter da semente ou a casca do algodão), contribuindo para o aproveitamento de rejeitos agrícolas, a diminuição da dependência do petróleo, a diversificação de fornecedores e a redução de materiais perigosos.

Para reduzir as pegadas de carbono e eliminar a incidência de corrosão em equipamentos e tubulações, por exemplo, uma das propostas consiste na substituição do H2SO4 usado na neutralização do efluente industrial pelo CO2 produzido nas caldeiras, deixando de emitir mil toneladas de CO2 por ano.

FIBRAS ARTIFICIAIS

Na produção de fibras artificiais o processo viscoso é o mais viável economicamente e gera um tecido com propriedades semelhantes ao linho e algodão. Porém, nesses processos são adicionados compostos de metais pesados para a precipitação da fibra e dissulfeto de carbono (CS2) para a dissolução da celulose, que é responsável pela formação de gases tóxicos como o trióxido de enxofre (So3), dissulfeto de carbono (CS2) e o sulfureto de hidrogênio (SH2). Assim, é necessário um custo adicional para tratamento desses gases. Igualmente como a produção da fibra Modal com o agravante de utilizar mais sulfeto de carbono.

Os problemas apresentados pelo processo viscoso induziram o desenvolvimento de rotas

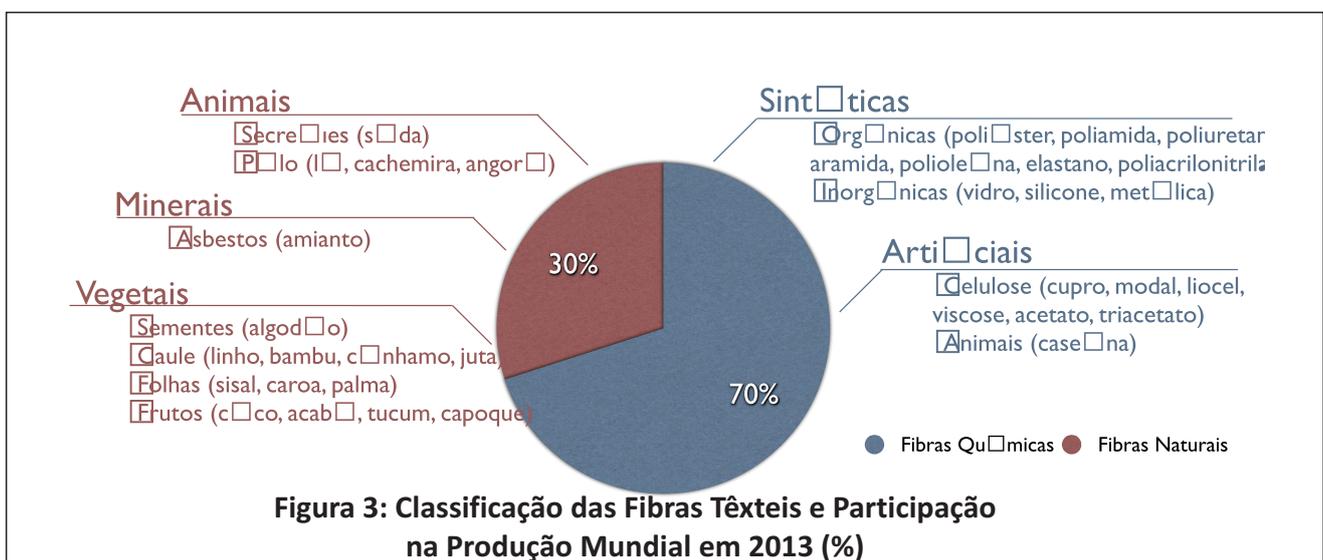




Figura 4: Fibras Têxteis

Os problemas apresentados pelo processo viscoso induziram o desenvolvimento de rotas alternativas mais simples e com menor/ nenhuma liberação de enxofre. Como nos processos CarbaCell e Acetato/Triacetato que substituem o sulfeto de carbono pela uréia e o anidrido + ácido acético respectivamente.

Outra opção ao processo viscoso é a fibra Tencel/ Lyocell. Ela é gerada a partir da polpa de celulose branqueada tratada com uma solução aquosa não-tóxica de óxido de amina (óxido N-metilmorfolina), que é cerca de 99,7% reutilizada.

A fibra formada apresenta menos imperfeições e irregularidades, alta resistência à abrasão, estabilidade a lavagem e suavidade, é absorvente, biodegradável e respirável e possui maior resiliência e tenacidade do que os fios de algodão.

Adicionalmente, tem-se o processo Celsol/Biocelsol, que utiliza um complexo enzimático produzido por fungos *Aspergillus ninger* e *Trichoderma reesei* para a geração verde da polpa de celulose. Da mesma maneira, a polpa de celulose tratada por bactérias *Acetobacter* contém uma série de características mecânicas, eletroacústicas e biológicas favoráveis para o uso da indústria têxtil.

O uso de enzimas elimina custos adicionais com a aquisição, recuperação e tratamento de

solventes orgânicos e derivativos aumenta a solubilidade alcalina da polpa e reduz o grau de polimerização e a cristalinidade da estrutura, favorecendo assim, sua reatividade em condições mais brandas de processamento. O uso de enzimas também favorece a redução do consumo de água, energia, corantes, entre outros químicos usados no beneficiamento da fibra, além de incorporar novas funcionalidades às fibras.

FIBRAS SINTÉTICAS

As fibras sintéticas como Poliamida ou Náilon 66, Náilon 6, Polietileno (PE), Acrílica ou Poliacrilonitrila (PA), Modacrílica (MAC), Poliéster (PES), Polipropileno (PP) e Elastano (EL) podem ser feitas por processos verdes, como apresentado na Tabela 1 (na página seguinte), que consomem menos energia, liberam menos gases estufa e podem utilizar as mesmas tecnologias convencionais para a fiação, estiragem e texturização.

Por exemplo, o bio-PDO reduz cerca de 40% o consumo de energia e da emissão de gases em relação ao PDO petroquímico. O bio-PTT reduz 63% e 56% da emissão de gases em relação ao náilon 6 e ao náilon 66 petroquímico, respectivamente. O mercado das fibras verdes está mais voltado atualmente para a produção de tecidos técnicos.



Figura 5: Aplicações em Vestuário

Polímero final	Reagentes	Características da fibra	Nome comercial (Empresa)
Poli(metileno tereftalato) (PTT)	1,3-propanodiol (1,3-PDO) verde e ácido tereftálico (TPA)	Biodegradável, alta resistência a abrasão e fácil absorção do corante.	Sorona® (Dupont), Cortera (Shell Chemicals)
Poli(etileno tereftalato) (PET)	Etilenoglicol verde (EG) e ácido tereftálico (TPA)	Boa resistência à abrasão, flexibilidade e absorção de umidade, assim como o PET tradicional.	Gevo and Toray (Coca-Cola, Ford e Heinz), Braskem
Poli(etileno furanoato) (PEF)	2,5-furanodicarboxílico (2,5-FDCA) e etilenoglicol (EG), ambos de origem renovável	É biodegradável, possui menor temperatura de fusão e maior resistência à tração, deflexão e temperatura de transição vítrea que o PET.	Avantium, Coca-Cola, Danone e ALPHA. Avantium e BASF.
Poli(etileno succinato) (PES)	Ácido succínico e etilenoglicol (EG), ambos de origem renovável	Propriedades parecidas com o PBS, porém possui maior taxa de biodegradação e menor cristalinidade.	Myriant's EG-110 polyol (Myriant)
Poli(butileno succinato) (PBS)	Ácido succínico e 1,4-butanodiol (BDO), ambos renováveis	Resistente à altas temperaturas de fusão e biodegradável.	GS Pla® (Mitsubishi Chemical), Bionolle® (Showa) e Lunare SE® (Nippon Shokubai)
Poli(terametileno Eter Glicol) (PTMEG)	Tetrahidrofurano (THF) verde. A reação do PTMEG com isocianatos produz poliuretano e com diácidos poliéster.	Alta elasticidade, flexibilidade em temperaturas baixas e resistência microbiológica.	Terethane (Invista) ou PolyTHF (BASF), Spandex (Elastane, Lycra), Armlite (DSM), Hyrel (DuPont) e Pibiflex (SOFTER).
Poli(butileno tereftalato) (PBT)	1,4-BDO (1,4-butanodiol) verde e ácido tereftálico (TPA)	Alta estabilidade térmica e resistência química, boa durabilidade e estiramento semelhante a Lycra®.	Arnite® (DSM), Crasim® (DuPont), Ultradur® (BASF), Advantite™ (SASA), Celanex® (Ticona), Toraycom® (Toray), Valox® (SABIC)
Poli(ácido láctico) (PLA)	Ácido Láctico verde	Absorção e elasticidade maiores que da poliamida, do poliéster e das poliácridicas petroquímicas. Fácil tingimento, biodegradáveis e alta resistência aos raios UV.	Ingeo (Cargill e Dow), Lacton (Kanabo Chemical), Corbion Purac, Ecodear PLA (Toray)
Poli(hidroxicarboxilatos) (PHAs), Poli(3-hidroxburirato) (PHB) e Poli(3-hidroxi propionato) (P3HP)	Sintetizados por microorganismos	São polímeros termoplásticos com propriedades semelhantes ao poliéster tradicional, porém são biodegradáveis	Newlight Technologies Meridian (Danimer), Metabolix (Antibioticos), Biomer, Bio-on, Ecomann e GreenBio
Poliuretano (PU)	Pentametileno diisocianato (PDI) verde (substituto do hexametileno diisocianato petroquímico) com: -> poli(ol) poliésteres (Poli(etileno glicol) ou PTMEG); -> dióis (1,4-butanodiol (1,4-BDO); 1,3-propanodiol (1,3-PDO); ou 1,2-propanodiol (1,2-PDO)) e ácidos orgânicos (ácido sebáico; succínico 2,5-furanodicarboxílico (2,5-FDCA) ou dicarboxílico)	Maior resistência à abrasão, intemperismo e químicos e flexibilidade e menor tempo e temperatura de reação em relação aos PUs tradicionais	Desmodur® eco N 7300 (BASF), Impranti® eco (BASF); Susterra® (DuPont Tate & Lyle Bio Products Company LLC)
Náilon 6.6	Hexametilenediamina (HMDA) com o ácido adipico ou succínico, todos de origem renovável.	Força, resistente ao desgaste, alta absorção de umidade, retardante de chama e anti-estáticos.	Remilon® (Removia)
Náilon 6.10	Hexametilenediamina (HMDA) com o ácido sebáico	Alta resistência química, rigidez e maior absorção de umidade do que PA 6.	Ultramid® (BASF), Technyl eXten® (Rhodia), Akromid® (Akro-Plastic GmbH, Shakespear® P6.10 (Shakespear), Verdezyn® Terra Evonik
Poli(âmida) (PA)	Cadaverina (pentametilenediamina (DN5)) e ácido adipico (5.6), sebáico (PA 5.10) ou succínico (PA 5.4)	Maior recuperação elástica e absorção de umidade do que o náilon 6.6.	Terryl (Cathay Biotech)
Poli(âmida) (PA)	2,5-furanodicarboxílico (2,5-FDCA) de base biológica com p - fenilenediamina (PPD).	Alta resistência ao calor (-40°C a 130°C) e à tração semelhante a Kevlar®, fibra aramida da Dupont.	Avantium e Solvay
Náilon 4.6	Ácido adipico e putrescina (1,4-butanodiamino), ambos de origem renovável	Resistência ao calor, desgaste, abrasão e atrito e boa rigidez. Semelhante ao náilon 6.6.	Stanyl™ (DSM)
Náilon 4.10	Ácido sebáico e putrescina (1,4-butanodiamino), ambos de origem renovável	Baixa absorção de umidade, maior ponto de fusão de todos os bio-plásticos, alta velocidade de cristalização (como PA 6.6 e 4.6), alto ponto de fusão, excelente resistência química e à hidrólise.	EcoPaXX (DSM)
Náilon 6	Caprolactama (ácido ε-aminohexanóico)	Alta resistência ao impacto e flexibilidade.	Akulon® (DSM)

Tabela 1: Fibras Sintéticas de base biológica

TINGIMENTO e LAVAGEM

O processo de tingimento consiste na aplicação de cores para todo o corpo do material têxtil com algum grau de solidez, dependendo da penetração dos corantes dentro das fibras individuais. Os materiais podem ser tingidos na forma de fibra solta, de fios e de tecidos. Esse processo varia de acordo com a composição do material têxtil que se deseja tingir, já que a natureza da combinação corante-fibra que vai definir os produtos químicos necessários para garantir a fixação entre a molécula de corante e a fibra. Um banho de tingimento comum leva uma formulação de compostos químicos tais como: corantes, sequestrantes (EDTA e hexametáfosfato), fixadores, retardantes (cloreto de sódio e sulfato de sódio), carregadores (bifenilos, dimetil ésteres, ácido tereftálico e ftalamidas), etc. Devido a presença desses compostos, a etapa de tingimento é considerada uma das etapas mais poluidoras da cadeia de têxteis. Outro agravante dessa etapa ocorre devido a fácil percepção visual da presença de corantes nos cursos de água, que atrai atenção do público e de entidades de proteção ambiental, por isso o estudo dos corantes é de grande importância.

Os corantes são compostos químicos, usualmente orgânicos, que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro,

nitroso, azo e carbonila. A cor desses compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. A estabilidade da molécula do corante é diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos. Um dos aspectos mais importantes dos corantes é a sua durabilidade ou propriedade de permanência sem alteração de cor, conhecido como resistência ou solidez à luz.

Existem várias classificações para os corantes, na Tabela 2 (na página seguinte) é possível identificar as principais classes de corantes, suas características e os poluentes associados a cada uma.

A classificação relacionada com a constituição das matérias-primas divide os corantes em naturais e sintéticos. Os corantes naturais são extraídos a partir de substâncias vegetais ou animais (como estrela do mar, ouriço do mar, algas, bactérias, fungos entre outros), com pouco ou nenhum processamento químico, já os corantes sintéticos são obtidos a partir de processamento químico. Entretanto, é importante ressaltar que a toxicologia de corantes sintéticos não difere fundamentalmente dos corantes naturais. Diferentemente dos corantes naturais, os corantes sintéticos possuem composição química definida e uniforme, propriedades amplamente conhecidas e consistentes e são submetidos a vários testes toxicológicos antes de serem lançados no mercado.

A principal utilização dos corantes naturais ocorre em tingimento do tipo mordente, ou seja, esses corantes não liberam cor nas fibras a menos que estejam na presença de certos metais. Assim, uma grande quantidade de sais minerais é necessária para efetuar o tingimento de íons metálicos, os quais são liberados durante a fase de lavagem, podendo inibir o tratamento biológico subsequente.

A indústria têxtil está entre as dez maiores



Figura 6: Produção de tecido tingido

Para garantir a textura e as cores das peças com um impacto mínimo a saúde humana e ao meio ambiente foram desenvolvidas as seguintes tecnologias: (i) a estamperia digital, que apresenta alto rendimento, não causa danos ambientais e não usa processos de vaporização e lavagens (ver Figura 7); (ii) espécies modificadas de algodão naturalmente coloridas desenvolvidas pela Embrapa em cinco cores diferentes, pois dispensam o uso de químicos no tingimento; (iii) o processo Dye Clean® (Golden Technology) utiliza corantes altamente reativos e reaproveita a água dos banhos de tintura, reduzindo assim a quantidade de água e sal (80%) e insumos químicos auxiliares (50%) adicionados no tingimento das fibras celulósicas; (iv) o processo PrimaGreen (DuPont) que utiliza enzimas para degradar o algodão preparando-o para a fabricação têxtil e para uma melhor absorção dos corantes, reduzindo, conseqüentemente, o consumo de químicos, 70% de água, 27% de energia, 33% de vapor e 27% do tempo de processamento; (v) novos detergentes concentrados compostos por mais de vinte ingredientes, a fim de remover o consumo de água e energia na etapa de lavagem.

Para otimizar as despesas energéticas também foram propostos processos capazes de recuperar o calor latente dos evaporadores na etapa de secagem para reaquecer a água usada na



Figura 7: Estamperia Digital

etapa de tecelagem dos tecidos. Assim como o consumo e a venda da energia térmica e elétrica renovável gerada a partir da incineração do lodo biológico produzido na estação de tratamento dos efluentes têxteis.

TOXICOLOGIA NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Na indústria têxtil, algumas ações vêm sendo tomadas visando a eliminação de componentes tóxicos ou poluentes adicionados ou formados no processo, pois seus resíduos podem permanecer nos produtos acabados e, eventualmente, serem liberados no meio ambiente ou durante o uso pelos consumidores. Em contato com a pele humana, essas substâncias podem causar inflamação na pele, dermatites, disfunções hormonais, problemas nos rins, no sistema

Classe corantes	Descrição	Tipo de fibras	Poluentes associados
Ácidos	Compostos aniônicos e solúveis em água. Alguns corantes são metalizados e altamente estáveis.	Lã e poliamida.	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.
Catiônicos ou básicos	Compostos catiônicos, solúveis em água, aplicáveis em banho fracamente ácido. Fixação quase que total na fibra. Fornecem cores bastante vivas e até mesmo fluorescentes.	Acrílico e alguns tipos de poliéster.	Sal, ácidos orgânicos, retardantes, dispersantes, etc.
Diretos	Compostos aniônicos, solúveis em água. São a maneira mais simples de colorir metais celulósicos, pois podem ser aplicados diretamente na celulose sem mordente ou metais (como cromo e cobre).	Algodão, Raion e demais fibras celulósicas.	Cor, sal, corante não fixado, fixadores, agentes catiônicos surfactantes, antiespumante, agentes retardantes e igualizantes, etc.
Dispersos ou plastosolúveis	Compostos não-iônicos, insolúveis em água e possuem afinidade com fibras hidrofóbicas.	Poliéster, acetato e outras fibras sintéticas.	Cor, ácidos orgânicos, agentes de igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes, etc.
Reativos	Compostos aniônicos e solúveis em água. Classe mais importante de corantes.	Algodão, lã e outras fibras celulósicas.	Cor, sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antiredutores orgânicos, antiespumantes, etc.
Sulfurosos (enxofre)	Mercapto corantes. Compostos orgânicos contendo enxofre e polisulfetos em sua formulação, altamente insolúveis em água. Possuem uma boa solidez à luz e à lavagem, mas resistem muito pouco ao cloro.	Algodão e outras fibras celulósicas.	Cor, sal, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores e corantes não fixados, etc.
Cuba ou Tina	Corantes tipo Redox, insolúveis em água. A mais nobre classe de corantes.	Algodão e outras fibras celulósicas.	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores, etc.
Azóicos	São sais de sódio, de ácidos sulfônicos ou carboxílicos sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Insolúveis em água, alto padrão de fixação e de resistência contra a luz e umidade. Representam aprox. 50% dos corantes.	Fibras proteicas e poliamidas	Cor, álcalis, aminas aromáticas (tóxicas e/ou mutagênicas), etc.

Tabela 2: Características dos Corantes Utilizados nas Operações de Tingimento

nervoso, infertilidade e até câncer. Alguns exemplos de substituição são: o hipoclorito ou clorito de sódio por peróxido de hidrogênio, pois os agentes clorados, muito utilizados para alvejar as fibras, reagem com a matéria orgânica resultando em produtos tóxicos organoclorados; e o dicromato de sódio por peróxido de hidrogênio ou oxidantes à base de sais halogenados, pois contém em sua composição cromo hexavalente, que é carcinogênico.

Um dos principais regulamentos que afetam o setor têxtil e de confecções é o Reach (Regulamento nº 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho). Trata-se de um regulamento relativo ao registro, à avaliação, à autorização e à restrição das substâncias e misturas químicas comercializadas na União Européia. O Reach atribui à indústria a responsabilidade de controlar os riscos associados às substâncias químicas e misturas que produz, garantindo o uso seguro destas. Recentemente, a Comissão Europeia publicou um documento anunciando a intenção de restringir 286 substâncias carcinogênicas, mutagênicas ou tóxicas para o aparelho reprodutor potencialmente presentes em produtos têxteis. A primeira fase de implementação contemplará as substâncias presentes em vestuários, sapatos e roupas de cama. Na Segunda fase serão incluídos carpetes, tapetes, acessórios presentes nas roupas e artigos de couro.

A Associação Americana de Vestuários e Calçados (AAFA) criou uma lista (RSL - Restrictec Substances List) com as regulações e as substâncias químicas restritas e banidas em produtos da indústria têxtil e de vestuário pelo mundo. de forma que os processos de produção não estão incluídos. É importante ressaltar que a lista não inclui regulações que restringem o uso de substâncias nos processos de produção, preocupando-se apenas se a substância está presente em artigos de vestuário, roupas de cama e

calçados. No Brasil, desde 2013 a indústria têxtil brasileira trabalha para a elaboração de normas para limitar a presença de substâncias tóxicas em peças de vestuário, que podem estar presentes nos tecidos em razão do uso de corantes e até de pesticidas, herbicidas, desfoliantes e adubos sintéticos na produção de fibras naturais. Somente o cultivo do algodão, por exemplo, utiliza cerca de 11% dos pesticidas e 25% dos fertilizantes produzidos no mundo, alguns são cancerígenos e tóxicos.

Atualmente, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) e a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) elaboraram em parceria 9 normas técnicas traduzidas de normas ISO, DIN e EM e compatíveis com o REACH e CPSIA para coibir 9 substâncias químicas: formaldeído, fenóis (pentaclorofenol e tetraclorofenol), corantes dispersos alergênicos, metais pesados, corantes azoicos, fluocarbonos (PFOS e PFOA), organo estanosos, ftalatos, alquil fenol e nonil fenol. Já foram finalizados os textos relacionados aos formaldeídos (ABNT NBR ISO 14184-1:2014 e ABNT NBR ISO 17226:2014) e aos fenóis (ABNT NBR ISSO 17070:2006) e as outras estão em fases de correção, avaliação ou em consulta pública. Futuramente será elaborada uma norma para pesticidas. É importante destacar que essas normas serão voluntárias e até o momento não houve manifestação governamental para torná-las obrigatórias. Porém, há interesse das empresas têxteis em atender a estas restrições internacionais, tanto que muitas delas participaram do processo de tradução do conteúdo e algumas até já limitaram o uso dessas substâncias. Por exemplo, desde 2003 as empresas de corantes ligadas à ABIQUIM se comprometeram, através de documento oficial dirigido a ABIT, a não produzir ou importar corantes azóicos que produzem aminas aromáticas cancerígenas.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao Senai Cetiqt pela consultoria técnica e pelo fornecimento das imagens usadas nesta edição e a Luiza de Figueiredo P. Lorenzetti da Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT).

BIBLIOGRAFIA

BASTIAN, Elza Y. Onishi Guia técnico ambiental da indústria têxtil / Elaboração Elza Y. Onishi Bastian, Jorge Luiz Silva Rocco ; colaboração Eduardo San Martin ... [et al.]. - São Paulo : C E T E S B : S I N D I T Ê X T I L , 2 0 0 9 . (http://www.sinditextilsp.org.br/guia_p%2Bl.pdf.pdf) (acessado em 03/09/2016).

BLACKBURN, Richard S. Biodegradable and sustainable fibres. Taylor & Francis US, 2005.

CHOI, Sol et al. Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives. Metabolic engineering, v. 28, p. 223-239, 2015.

Confederação Nacional da Indústria. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Têxtil e Confecção: Inovar, Desenvolver e Sustentar – Brasília : CNI/ABIT, 2012. 74 p.

Confederação Nacional da Indústria. Água, Indústria e sustentabilidade. Gerência Executiva de Meio Ambiente e Sustentabilidade – GEMAS – Brasília : CNI/ABIT, 2013. 232p.

EMSLEY, John. A healthy, wealthy, sustainable world. Royal Society of Chemistry, 2010.

FLETCHER, Kate. Sustainable fashion and textiles: design journeys. Routledge, 2013.

GOLDEN, Jay S. et al. An economic impact analysis of the US biobased products industry- A report to the congress of the United States of America. Industrial Biotechnology, v. 11, n. 4, p. 201-209, 2015.

GLOBO (2014). Substâncias tóxicas presentes em roupas serão controladas. (http://oglobo.globo.com/economia/defesa-do-consumidor/substancias-toxicas-presentes-em-roupas-serao-controladas-13739937) (acesso em 27/08/2016).

ISIKGOR, Furkan H.; BECER, C. Remzi. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. Polymer Chemistry, v. 6, n. 25, p. 4497-4559, 2015.

KLEMM, Dieter et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. Angewandte Chemie International Edition, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KOUTINAS, Apostolis A. et al. Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. Chemical Society Reviews, v. 43, n. 8, p. 2587-2627, 2014.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. Processos Químicos Têxteis. Tingimento Têxtil – Volume III. Apostila do curso de Engenharia Têxtil da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2008.

PERUZZO, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. Dissertação de mestrado (Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. 2003.

SENGUPTA, S. Singh, B. R. Natural, “Green” Dyes for the Textile Industry. Technical Report No. 57. University os Massachusetts. 2003.

SILVA, M. A. C. Avaliação Experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol B em coluna de leito fixo de carvão ativado. Dissertação mestrado (Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco. 2006.

Perspectivas de Inovação em Química Verde na Indústria Têxtil

Rafael Araujo - SENAI CETIQT

A indústria têxtil por anos foi conhecida como um setor de baixa demanda tecnológica, principalmente pelo fato da necessidade de se produzir em larga escala materiais de baixo valor agregado. No entanto no cenário atual a crescente sofisticação dos equipamentos de produção e o uso de novas tecnologias em processos e insumos refletem a competitividade pela produção e comercialização de produtos mais nobres. Em consonância com as novas políticas ambientais, a utilização de processos “ verdes “ tem mostrado grandes avanços, como por exemplo a substituição da água por líquidos supercríticos nos processos de tingimento iniciado comercialmente na Alemanha.

A biotecnologia também tem tido um impacto significativo nas indústrias de tingimento têxtil e acabamento, as enzimas outrora utilizadas apenas na desengomagem de tecidos ganharam notoriedade nos chamados bioacabamentos, os quais fornecem toque e aspecto diferenciado no artigo têxtil. Outra possibilidade é a substituição de agentes redutores por enzimas catalíticas na neutralização de resíduos de peróxido de hidrogênio após o alvejamento químico. Ainda no setor de química e acabamento têxtil observa-se que alguns biopolímeros têm sido utilizados para o aumento da fixação de corantes e pigmentos nos processos de estamparia, como é o caso dos alginatos que podem substituir alguns auxiliares têxteis de origem fóssil.

No campo das fibras têxteis constata-se ao longo dos últimos 20 anos um crescimento quase exponencial das fibras sintéticas no mercado, apesar das fibras celulósicas fornecerem propriedades únicas no que diz respeito a conforto e toque. As fibras sintéticas de Poliéster já apresentam em determinadas áreas um consumo mais elevado em relação as fibras de algodão, apesar do custo elevado as fibras biodegradáveis já começaram a ser introduzidas no mercado. Entre os biopolímeros base de tais fibras, o mais promissor talvez seja o PLA, a fibra de soja começou a ser amplamente utilizada na China, possui características de maciez e toque sedoso, além de todos estes fatores ligados ao conforto, seu custo é relativamente baixo, no entanto as fibras de PLA ainda fornecem melhores propriedades de resistência a tração. Diante do contexto verifica-se que as necessidades da sociedade moderna podem ser aliadas ao uso de artigos têxteis menos agressores ao meio ambiente, e que produtos ecológicos, mais do que um conceito ou produto de marketing, é um importante agente agregador ao comportamento do consumidor.

Agradecimento: O autor agradece aos colegas do projeto de pós-doutorado no CEFET-MG e do IMA na área de biocompósitos preparados a partir de resíduo têxtil.

QUÍMICA VERDE em Cápsulas

◆ Tudo indica que a Olimpíada do Rio de Janeiro foi a mais verde que já foi realizada. No entanto, em determinadas ocasiões o verde não era muito bem-vindo, especialmente nas piscinas onde foram realizadas as competições de saltos e nado sincronizado. A enorme economia em água e energia obtida através da recirculação (com a adição controlada de produtos químicos para eliminar os micróbios e controlar o pH a água das piscinas só precisa ser renovada a cada cem dias) foi contrabalanceada pela

necessidade de adição de outros produtos químicos. As suspeitas recaíram sobre produtos secundários formados a partir das reações entre os constituintes da urina, suor e produtos de uso pessoal como cremes, desodorantes, umectantes, shampoos, etc., introduzidos pelos atletas e aqueles usados no tratamento da água.



◆ Um dos principais problemas na obtenção de etanol a partir de material lignocelulósico é a formação de produtos formados durante as

etapas de pré-tratamento, que inibem a ação das enzimas responsáveis pela decomposição das macromoléculas nos processos subsequentes. Uma abordagem promissora para a remoção destas substâncias das soluções de açúcares é a adição de estruturas metal-orgânicas que complexam com furanos, podendo extraí-los seletivamente. Em testes de laboratório uma dessas estruturas foi capaz de remover 80% do DMF de uma solução de glicose.

QUÍMICA VERDE Eventos

Destaques do VI Encontro da Escola Brasileira de Química Verde

Há um ditado que se pode fazer qualquer coisa com a lignina, menos ganhar dinheiro. Roberto Rinaldi, da Imperial College de Londres, UK, tem outra opinião. Utilizando uma conversão catalítica para remover e despolimerizar a lignina ele obtem uma polpa de celulose e fenóis monocíclicos em altos rendimentos. Os fenóis podem representar uma matéria prima promissora para a preparação de fibras de carbono e há empresas interessadas em testar as polpas como fonte de celulose para fins industriais..

A atual tecnologia para produzir etanol a partir de biomassa lignocelulósica ainda não se mostrou competitiva em termos de preços. Lee Lynd, do Dartmouth College, New H, EUA, Tem uma sugestão alternativa ao pré-tratamento termoquímico. Usando combinações de bactérias anaeróbicas, específicas para celulose e hemicelulose ele está avaliando os investimentos necessários para produção em escala industrial.

2016 Global Innovation Imperative: Demonstrações de Química Verde para Locais Remotos

A Escola Brasileira de Química Verde, criada em 2010 e hospedada na Escola de Química da UFRJ, promove o ensino de Química Verde em todos os níveis

Como parte de suas atividades de informar a sociedade sobre questões relacionadas à sustentabilidade em processos químicos. Recentemente, na condução destes trabalhos junto aos professores do ensino médio, foi identificada uma tendência extremamente perigosa – várias escolas estão fechando seus laboratórios e abandonando trabalhos práticos por causa dos custos crescentes e limitações no acesso a instalações apropriadas. Este é um problema muito sério, pois o trabalho experimental foi o ponto de partida para a indústria de química orgânica com base tecnológica e representa um componente essencial do ensino de química. Assim, em colaboração com o Brazil International Chapter da American Chemical Society, será realizado o **2016 Global Innovation Imperative (Gii)** que reunirá especialistas em práticas de Química Verde tanto ao nível nacional quanto internacional em Belém, Pará, no dia 4 de novembro deste ano para discutir e disseminar experimentos simples, seguros e de baixo custo que são capazes de engajar alunos de todos os níveis e garantam que a próxima geração de químicos não percam algumas das mentes mais promissoras. Caso tenha interesse em participar do evento ou dos trabalhos que serão propostos entre em contato conosco em quimicaverde@eq.ufrj.br.

Expediente

O Caderno de Química Verde é uma publicação da Escola Brasileira de Química Verde. Tem por objetivo divulgar fatos, entrevistas, notícias ligadas ao setor.

Editor Responsável:
Peter Rudolf Seidl.

Conselho de Redação:

Adriana Karla Goulart, Evanildo da Silveira, Julio Carlos Afonso, Roberio Fernandes Alves de Oliveira.

Consultor Senior:

Celso Augusto Caldas Fernandes.

Diagramação e arte:

Adriana dos Santos Lopes.

Contato:

quimicaverde@eq.ufrj.br

É permitida a reprodução de matérias desde que citada a fonte.

Os textos assinados são de responsabilidade de seus autores.