

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**TINGIMENTO DE TECIDO DE LÃ COM CORANTE NATURAL EXTRAÍDO DO  
FRUTO DA *Cinnamomum verum* J. Presl.**

FABRICIO LEAL FERREIRA

**TOLEDO – PR, BRASIL**

**Fevereiro de 2019**

FABRICIO LEAL FERREIRA

**TINGIMENTO DE TECIDO DE LÃ COM CORANTE NATURAL EXTRAÍDO DO  
FRUTO DA *Cinnamomum verum* J. Presl.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Elvino Antônio de Campos  
Coorientador: Prof. Dr. Washington Luiz Félix Santos

**TOLEDO – PR, BRASIL  
Fevereiro de 2019**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Ferreira, Fabricio Leal

Tingimento de tecido de lã com corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl. / Fabricio Leal Ferreira; orientador(a), Élvio Antônio de Campos; coorientador(a), Washington Luiz Félix Santos, 2019.  
80 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Corante natural. 2. Tingimento têxtil. 3. *Cinnamomum verum*. 4. Adsorção. I. Campos, Élvio Antônio de . II. Santos, Washington Luiz Félix . III. Título.

Especialmente à minha mãe Rosana, avó Leonor e irmã Jessika, pelo amor incondicional e por todo apoio, paciência e compreensão.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela concessão de infinitas bênçãos, pelo dom do discernimento e sabedoria e por me permitir chegar até aqui.

À minha família, por todo apoio e suporte concedidos durante minha vida e principalmente no decorrer do mestrado.

Ao meu orientador Professor Doutor Élvio Antônio de Campos e coorientador Professor Doutor Washington Luiz Félix Santos, pelos ensinamentos, orientação, dedicação e confiança para que esse trabalho pudesse ser realizado.

À Professora Doutora Márcia Gomes da Silva, pelas opiniões, sugestões e conhecimentos compartilhados, importantíssimos para o desenvolvimento da pesquisa.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, especificamente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realizar o mestrado.

Ao Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Estadual de Maringá – CRG/UEM, pela ajuda e apoio técnico para a realização de boa parte dos experimentos no Laboratório Têxtil.

Aos amigos que se mostraram presentes durante esses dois anos, pela parceria, ajuda, apoio e sugestões, além das conversas, desabafos e risadas compartilhadas. E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“O esforço só é expresso em recompensa,  
quando uma pessoa se recusa a desistir.”

*Napoleon Hill*

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVO GERAL .....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
3.1	INDÚSTRIA TÊXTIL E O IMPACTO AMBIENTAL .....	17
3.2	FIBRAS TÊXTEIS .....	17
3.2.1	Fibras Naturais – Lã .....	18
3.3	CORANTES .....	19
3.4	CORANTES NATURAIS .....	20
3.4.1	Classificação dos corantes naturais .....	23
3.4.2	Características do corante.....	25
3.4.3	Extração dos corantes naturais .....	27
3.4.4	Fruto da <i>Cinnamomum verum</i> J. Presl .....	28
3.4.5	Mordentes.....	30
3.5	PROCESSO DE TINGIMENTO .....	32
3.5.1	Fixação do corante .....	34
3.5.2	Fase Cinética.....	36
3.5.3	Fase termodinâmica .....	38
3.6	TINGIMENTO DE LÃ COM CORANTES NATURAIS .....	44
3.7	ANÁLISE DA COR .....	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	47
4.1	MATERIAIS E REAGENTES QUÍMICOS .....	47
4.2	PROCESSO DE EXTRAÇÃO .....	47
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE EM FTIR .....	48
4.4	PROCESSO DE TINGIMENTO .....	49

4.5	PROCESSO DE MORDENTAGEM .....	50
4.6	ENSAIOS DE SOLIDEZ À LAVAGEM .....	51
4.7	CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	52
4.8	ISOTERMA DE ADSORÇÃO .....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
5.1	CARACTERIZAÇÃO .....	55
5.2	TINGIMENTO DE LÃ COM CORANTE NATURAL EXTRAÍDO DO FRUTO DA <i>Cinnamomum verum</i> .....	56
5.3	EFEITO DAS CONDIÇÕES DE TINGIMENTO.....	63
5.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	64
5.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	67
5.6	SOLIDEZ A LAVAGEM .....	69
6	CONCLUSÃO .....	72
7	SUGESTÕES .....	73
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	74

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> Classificação das fibras têxteis.....	18
<b>Figura 3.2.</b> Estrutura da fibra de lã. ....	19
<b>Figura 3.3.</b> Grupos principais de um corante: (A) grupo cromóforo e (B) grupos auxiliares de fixação à fibra têxtil.....	25
<b>Figura 3.4.</b> Árvore, folhas e fruto da <i>Cinnamomum verum</i> J. Presl. ....	29
<b>Figura 3.5.</b> Princípio do processo de tingimento.....	33
<b>Figura 3.6.</b> Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã.....	34
<b>Figura 3.7.</b> Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.....	35
<b>Figura 3.8.</b> Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão. ....	35
<b>Figura 3.9.</b> Classificação das isotermas de adsorção. ....	39
<b>Figura 3.10.</b> Isoterma de Langmuir. Fonte: Salem (2010). ....	40
<b>Figura 3.11.</b> Isoterma de Freundlich.....	42
<b>Figura 3.12.</b> Espaço de cor CIELab.....	46
<b>Figura 4.1.</b> Processo de extração para obtenção do corante natural. ....	48
<b>Figura 5.1.</b> Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do corante natural extraído do fruto da <i>Cinnamomum verum</i> J. Presl. ....	55
<b>Figura 5.2.</b> Superfície de resposta Tempo x pH. ....	59
<b>Figura 5.3.</b> Superfície de resposta Tempo x Temperatura. ....	60
<b>Figura 5.4.</b> Superfície de resposta pH x Temperatura.....	60
<b>Figura 5.5.</b> Gráfico de resíduos versus valores previstos. ....	62
<b>Figura 5.6.</b> Gráfico de resíduos na sequência dos experimentos.....	62
<b>Figura 5.7.</b> Gráfico de probabilidade normal dos resíduos. ....	62
<b>Figura 5.8.</b> Efeito do tempo de contato da cinética de adsorção do corante extraído do fruto da <i>Cinnamomum verum</i> nos tecidos de lã. ....	65
<b>Figura 5.9.</b> Cinética de adsorção não linear do modelo de pseudo-primeira ordem.....	66
<b>Figura 5.10.</b> Cinética de adsorção não linear do modelo de pseudo-segunda ordem. ....	66
<b>Figura 5.11.</b> Isoterma de adsorção não linear do modelo de Freundlich.....	68
<b>Figura 5.12.</b> Isoterma de adsorção não linear do modelo de Langmuir-Freundlich..	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Principais corantes naturais. ....	22
<b>Tabela 4.1.</b> Planejamento fatorial $2^3$ para o tingimento dos tecidos de lã com o corante extraído do fruto da <i>Cinnamomum verum</i> J.Presl. ....	49
<b>Tabela 5.1.</b> Coordenadas de cor CIELab e representação da cor obtida após o tingimento dos tecidos de lã.....	57
<b>Tabela 5.2.</b> Planejamento experimental $2^3$ para o tingimento dos tecidos de lã. ....	58
<b>Tabela 5.3.</b> Efeito das variáveis e coeficientes da regressão linear sobre a variável resposta para o tingimento de lã com corante natural extraído do fruto da <i>Cinnamomum verum</i> J. Presl. ....	58
<b>Tabela 5.4.</b> ANOVA para os resultados IC do tingimento de lã com corante natural extraído do fruto da <i>Cinnamomum verum</i> J. Presl. ....	61
<b>Tabela 5.5.</b> Parâmetros das cinéticas de pseudo-primeira orde e pseudo-segunda ordem. ....	65
<b>Tabela 5.6.</b> Parâmetros dos modelos termodinâmicos de Freundlich e Langmuir-Freundlich para o tingimento da lã. ....	67
<b>Tabela 5.7.</b> Notas de solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã.....	70

**TINGIMENTO DE TECIDO DE LÃ COM CORANTE NATURAL EXTRAÍDO DO  
FRUTO DA *Cinnamomum verum* J. Presl.**

**AUTOR: FABRICIO LEAL FERREIRA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. ÉLVIO ANTÔNIO DE CAMPOS**

**COORIENTADOR: PROF. DR. WASHINGTON LUIZ FÉLIX SANTOS**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brasil, defendida em 28 de fevereiro de 2019.

**RESUMO**

Diante das exigências mercadológicas e maior conscientização dos produtores e consumidores em relação aos problemas causados pelo uso de corantes sintéticos, utilizar corantes naturais pode ser considerado uma alternativa econômica e sustentável para o tingimento têxtil, uma vez que apresentam baixo risco ao meio ambiente, à saúde humana e boa biodegradabilidade. A *Cinnamomum verum* J. Presl (caneleira) é uma planta pertencente a árvores perenes, cujo frutos contêm derivados de antocianina que podem ser usados como corantes para o tingimento de tecidos. No presente trabalho foi avaliado o processo de tingimento de lã com corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl a fim de encontrar as condições ótimas de tingimento, como temperatura, pH e tempo. As amostras tingidas foram avaliadas em relação a intensidade de cor e influência do mordente alumem de potássio na solidez à lavagem dos tecidos tintos através de análises colorimétricas realizadas em espectrofotômetro pelo sistema CIELab. Verificou-se que as condições que apresentaram maior intensidade de cor do tecido tingido foi em pH 4, à 100 °C com tempo de tingimento de 60 minutos. Os resultados foram utilizados para investigar a cinética de tingimento e o equilíbrio do processo de tingimento, através das isotermas de adsorção. O estudo cinético apresentou que a equação de pseudo-segunda ordem é a que melhor representa o mecanismo cinético do tingimento de lã e está associado com o processo de adsorção química. A isoterma de adsorção de Langmuir-Freundlich melhor ajustou os dados

experimentais, apresentando contribuição significativa do processo de adsorção química em uma monocamada. Os resultados obtidos indicam que o extrato corante do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl mostra-se como uma fonte promissora para ser utilizado como corante natural no tingimento de tecidos de lã.

**Palavras-chave:** corante natural, lã, *Cinnamomum verum*, tingimento, adsorção.

## DYEING OF WOOL FABRIC WITH NATURAL DYE EXTRACTED FROM *Cinnamomum verum* J. Presl FRUIT

### ABSTRACT

On market requirements and increased awareness of producers and consumers in relation to the problems caused by the use of synthetic dyes, using natural dyes can be considered a cost-effective alternative and sustainable textile dyeing, since they present a low risk to the environment, human health and good biodegradability. The *Cinnamomum verum* J. Presl is a plant in the evergreen trees, whose fruits contain anthocyanin derivatives that can be used as dyes for dyeing of fabrics. The study presented here evaluated the process of dyeing wool with natural dye extracted from the fruit of the *Cinnamomum verum* J. Presl in order to find the optimum conditions of dyeing, such as temperature, pH and time. Dyed samples were evaluated against the intensity of color and influence of potassium alum in mordant washing of dyed fabrics through colorimetric analysis performed in spectrophotometer through the CIELab system. It was found that the conditions presented greater intensity of color of fabric at pH 4, 100° C with dyeing time of 60 minutes. The results were used to investigate the kinetics of dyeing and dyeing process balance through the adsorption isotherms. The study showed that the kinetic equation of pseudo-second order is the one that best represents the kinetic mechanism of the dyeing of wool and is associated with the chemical adsorption process. The adsorption isotherm Langmuir-Freundlich best set the experimental data, showing significant contribution of the chemical adsorption process in a monolayer. The results obtained indicate that the coloring of the fruit extract of *Cinnamomum verum* j. Presl shows itself as a promising source to be used as a natural dye in dyeing of wool fabrics.

**Keywords:** natural dye, wool, *Cinnamomum verum*, dyeing, adsorption.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, com as exigências mercadológicas, as indústrias que produzem artigos com requisitos sustentáveis e apresentam cuidados com o meio ambiente estão recebendo maior valor e atenção. A preocupação pela existência de indústrias com essas características relaciona-se com a importância do menor consumo de energia e de produtos químicos, de modo a ser menos poluentes através da utilização equilibrada e racional dos recursos naturais (NIINIMÄKI, 2011).

A utilização de corantes naturais para atribuir cores a tecidos é uma técnica conhecida há muito tempo. Entretanto, o seu uso foi substituído com o surgimento dos corantes sintéticos, que apresentavam como vantagens uma vasta gama de cores e maior uniformidade no tingimento (KANT, 2012).

Os processos de produção têxtil consomem volumes elevados de água ao decorrer das etapas do beneficiamento têxtil (preparação, tingimento, estampagem e acabamento), os quais contribuem para a geração de efluentes líquidos que contêm diversos resíduos e componentes tóxicos, como os corantes sintéticos (GAYLARDE et al., 2005). Dessa maneira, a geração de efluentes transforma-se numa problemática ambiental significativa, uma vez que os corantes dissolvidos no efluente são, frequentemente, compostos resistentes aos tratamentos e de difícil degradação quando descartados no meio ambiente (KHOUNI *et al.*, 2011).

Segundo Mirjalili *et al.* (2011), para a produção de uma tonelada de tecido acabado consome-se cerca de 230 a 270 toneladas de água e o efluente gerado é proporcional a essa quantidade, o que caracteriza as indústrias têxteis como as maiores poluidoras do meio ambiente. Os impactos ambientais causados pelos processos têxteis podem ser minimizados através de duas alternativas: a implantação efetiva de grandes estações de tratamento de efluentes ou a utilização de produtos amigáveis ao meio ambiente, entre eles, corantes naturais poderão ser uma opção de grande relevância.

O aumento do interesse global na conservação dos recursos ambientais e na qualidade de vida reflete-se na indústria têxtil. Entretanto, o desafio maior é encontrar matérias-primas e desenvolver processos viáveis, que diminuam os impactos ambientais e tragam vantagens competitivas. Deste modo, o uso de corantes naturais no tingimento têxtil pode ser considerado uma alternativa muito

apropriada, sendo estes compostos compatíveis ao meio ambiente, biodegradáveis, não tóxicos e livres de efeitos alérgicos. Além disso, o tecido tingido com corantes naturais apresenta coloração agradável além de poder disponibilizar-se de várias fontes naturais, tais como plantas, frutos, insetos, fungos e minerais (IBRAHIM *et al.*, 2010).

Para que o tingimento com corantes naturais seja eficiente é necessário que técnicas apropriadas para a extração sejam desenvolvidas, a fim de tornar o processo mais sustentável e viável para a utilização em escala industrial (SIVAKUMAR, 2009). Portanto, ao inserir corantes naturais em larga escala deve-se controlar diversos fatores, de modo a garantir uniformidade no tingimento do tecido. Entretanto, essa inserção implica na possibilidade de poder realizar o tingimento nas indústrias têxteis convencionais, com o uso de seus próprios equipamentos disponíveis, sem a necessidade de novos investimentos (LEITNER *et al.*, 2012).

Um dos subprodutos que pode ser utilizado para a extração de corante natural são os frutos da árvore que cuja casca se produz a canela, e tem como nome científico *Cinnamomum verum* J. Presl. O fruto é uma drupa de coloração púrpura quando madura que possui 1 cm de comprimento e contém uma única semente.

Dentro dessa vertente, o presente trabalho utilizou o fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl para a obtenção de corante natural, apresentando o processo de extração do corante e sua aplicação no tingimento do tecido de lã. Os resultados foram discutidos através das análises do planejamento experimental e dos ensaios de solidez realizados nas amostras de tecidos após o tingimento.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo principal do presente trabalho foi estudar as condições ideais de pH, temperatura e tempo do tingimento de tecido 100% lã com o corante natural extraído do fruto de *Cinnamomum verum* J. Presl., analisando também as propriedades de solidez da cor à lavagem.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Determinar as condições ótimas de pH, temperatura e tempo de tingimento dos tecidos de lã com o corante extraído do fruto de *Cinnamomum verum* J. Presl.;
- b) Obter as cinéticas de adsorção dos tingimentos;
- c) Determinar as isotermas de adsorção dos tingimentos;
- d) Aplicar o mordente alúmen de potássio;
- e) Analisar a influência de fixação do corante nas fibras de lã por meio dos ensaios de solidez à lavagem dos tecidos tingidos.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL E O IMPACTO AMBIENTAL**

A indústria têxtil é composta por vários segmentos e todo artigo produzido se inicia com a obtenção das fibras têxteis (naturais ou químicas) e segue para a fiação, tecelagem ou malharia, tinturaria, confecção e acabamento (lavanderia e/ou estamparia e/ou bordado). Essas etapas agregam características próprias aos produtos e podem acontecer sem obedecer a uma sequência sistemática (SALEM *et al.*, 2005).

Dessa maneira, a cadeia têxtil é responsável por uma elevada produção de artigos têxteis, desde o fio até o acabamento final dos tecidos. Junto com essa grande produção cresce também os problemas causados pelo impacto ambiental relacionado principalmente pelo alto consumo de água.

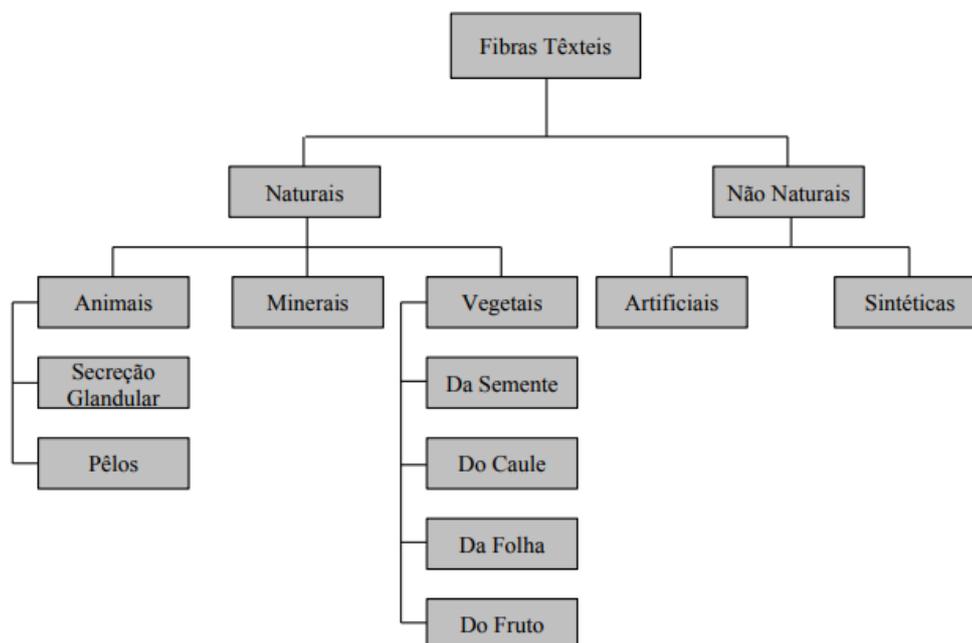
A etapa de beneficiamento têxtil descarta grandes quantidades de efluentes que contém cerca de 90% dos produtos químicos utilizados no processo e acabam por atingir os recursos hídricos (RIBEIRO, 2010). Em geral, são diversas as etapas do processo fabril têxtil, responsáveis pela geração de efluentes.

#### **3.2 FIBRAS TÊXTEIS**

As fibras têxteis são elementos filiformes caracterizados pela flexibilidade, finura e grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima, sendo aptas para aplicações têxteis (ARAÚJO & CASTRO, 1984a).

Há uma grande variedade de fibras têxteis, nas quais são divididas em dois grupos, classificadas como naturais e químicas (PETERS, 1975; ABRAHANT, 1977; ALCÂNTARA & DALVIN, 1996). As fibras naturais são todas aquelas que não necessitam de transformação ou reformação e são oriundas de fontes naturais. As fibras químicas podem ser produzidas por polímeros através da síntese química (fibras sintéticas) ou a partir de polímeros naturais regenerados pela ação de reagentes químicos (fibras artificiais) (NEEDLES, 1986).

A Figura 3.1 apresenta a classificação das fibras têxteis naturais e químicas (não naturais).



**Figura 3.1.** Classificação das fibras têxteis.

Fonte: Adaptado de Salem (2010).

### 3.2.1 Fibras Naturais – Lã

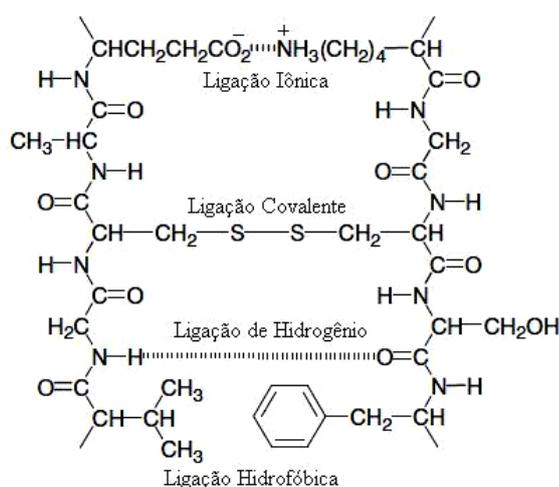
Dentre as fibras naturais mais utilizadas estão o algodão, a lã, a seda e o linho. A estrutura química principal das fibras naturais é composta por celulose (cadeias poliméricas lineares de glucose) e proteína (polímero complexo composto de diferentes aminoácidos) (GUARATINI & ZANONI, 2000).

A lã é uma fibra natural obtida do pelo de ovelha após a tosquia e utilizada para usos têxteis, limpeza e coloração.

A fibra da lã é uma proteína designada queratina, derivada da condensação de dezoito aminoácidos diferentes, que formam uma cadeia. A partir destas saem cadeias laterais bastante volumosas e com baixo grau de cristalização, o que ajuda no acesso do corante para o interior da fibra. Há grupos terminais carboxílicos (-COOH) em algumas das cadeias laterais e grupos amínicos (-NH<sub>2</sub>) em outras, responsáveis pelo caráter anfotérico da lã. Dessa maneira, a lã apresenta

suscetibilidade à reação com produtos catiônicos ou aniônicos, de acordo com o pH (IQBAL, 2008; SALEM, 2010).

Conforme Salem (2010), a cistina é o aminoácido mais importante presente na lã. Estão contidos também, grupos de amido (-CO-NH-) presentes nas cadeias principais adjacentes responsáveis por formarem pontes de hidrogênio transversais entre as cadeias. Dentre as ligações transversais, existem três tipos presentes nas cadeias principais adjacentes, essas ligações estão apresentadas na Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Estrutura da fibra de lã.

Fonte: Broadbent (2001).

### 3.3 CORANTES

A definição de corantes e pigmentos orgânicos é de compostos fortemente coloridos aptos a conferir sua própria cor quando aplicado ao material sobre o qual se fixam. Podem ser empregados na coloração de uma infinita variedade de substratos, principalmente no tingimento de materiais têxteis, no qual é realizado sob condições pré-estabelecidas no processo (SIVAKUMAR *et al.*, 2009).

Em sua grande maioria, corantes são partículas orgânicas sintetizadas (aromática ou heterocíclica) e categorizadas pela estrutura básica dos seus derivados. São substâncias eletricamente instáveis, ou seja, que apresentam uma estrutura molecular complexa não saturada e que são solúveis em meio básico, neutro ou ácido (BESSLER, 2004). Os pigmentos, por sua vez, são insolúveis e, na

indústria têxtil, podem ser aplicados mecanicamente na superfície dos tecidos por meio de um ligante acrílico (ASPLAND, 1998).

No último século, milhões de corantes foram sintetizados e classificados para o uso em escala industrial. De acordo com o catálogo de corantes *Colour Index* da *Society of Dyers and Colourists* cerca de 10 mil tipos são produzidos por ano e é estimado que mais de 8 mil tipos de corantes sintéticos estão disponíveis para a utilização no tingimento na indústria têxtil. Essa grande diversificação de corantes é explicada devido à variedade de fibras existentes, de modo que cada tipo de fibra necessita de corantes com características adequadas para o seu tingimento em particular (BANAT *et al.*, 1996; ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Os corantes disponíveis no mercado são classificados em dois tipos bem distintos, denominados sintéticos e naturais. Para ambos, o corante deve difundir-se no interior das fibras e se manter fixo pelo tingimento (MALUF & KOLBE, 2003).

Apesar dos corantes sintéticos possuírem maior estabilidade, por serem mais resistentes ao calor, oxigênio, pH e à luz e apresentarem menores custos de produção, a quantidade de aditivos sintéticos permitidos pelos países estão diminuindo, devido à preocupação com a preservação ambiental. A partir dessa conscientização está ocorrendo um aumento na utilização de corantes naturais (TONIAL & SILVA, 2008).

### **3.4 CORANTES NATURAIS**

A coloração de artigos têxteis existe há muito tempo. A disponibilidade de corantes por séculos eram de origem animal, vegetal ou mineral, caracterizados como corantes naturais, utilizados principalmente para o tingimento de fios e tecidos. O químico britânico William Perkin, em 1856, obteve um corante sintético roxo, através da oxidação da anilina, com capacidade para tingir a seda. (BLANC, 1998). Após essa descoberta houve uma queda significativa no uso dos corantes naturais, até que em 1900 foram praticamente inutilizados (CRISTEA & VILAREM, 2006).

Como os corantes sintéticos são possivelmente tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (GAYLARDE *et al.*, 2005), o interesse pela redução da poluição causada pelos mesmos está cada vez maior, além de que são produtos que não se degradam totalmente pelos processos de tratamento de efluentes. O grupo dos azo

corantes, por exemplo, prevalece em aproximadamente todas as aplicações no beneficiamento têxtil e apresentam potencial carcinogênico e mutagênico (ROBINSON *et al.*, 2001), apesar de participar em cerca de 50-65% das formulações comerciais (KUNZ *et al.*, 2002).

Com as preocupações crescentes e frequentes a respeito dos efeitos da poluição gerada pelas indústrias houve um aumento de interesse pelo desenvolvimento sustentável e as empresas buscam torná-lo prioridade no processo de fabricação. Devido a isso, a ecologia industrial, sustentabilidade, eco eficiência e química verde estão guiando o desenvolvimento dos novos materiais, produtos e processos (KHALIL, 2012).

Ao se tratar da indústria têxtil, desde a década de 90 a questão ambiental tem sido inserida por parte das empresas brasileiras por virtude das exigências da ISO 14000. Com o intuito de diminuir os danos ambientais, estratégias como possíveis alterações no processo produtivo e tratamento de efluentes, e implantação de projetos a respeito da educação ambiental tem sido utilizados (SCHULTE, 2008).

Atualmente, com a elevada produção de corantes ou pigmentos potencialmente perigosos ao meio ambiente e à saúde humana, as indústrias de corantes, devem cada dia mais diminuir a geração de efluentes tóxicos, de maneira a parar a fabricação de corantes que apresentam toxicidade nas suas características. Desde 1960, a comunidade internacional conscientiza a respeito dos impactos ambientais e controle da poluição, o que levou a aumentar o interesse na utilização por corantes naturais (MIRJALILI *et al.*, 2011).

Os corantes naturais apresentam vantagens por serem menos poluentes, menos tóxicos, menos perigosos à saúde, não cancerígenos e não venenosos. Junto a isto, são favoráveis (caráter biodegradável) ao meio ambiente e depois da sua utilização podem ser reciclados. Permitem também o desenvolvimento de cores suaves (SAMANTA & KONAR, 2011; SIVA, 2007) e possível produção em ampla quantidade, com boa solidez à luz, à lavagem e ao uso e alto grau de fixação (SANTOS, 2009). São considerados ecológicos, pois são obtidos a partir de recursos renováveis em comparação com corantes sintéticos que são derivados de recursos não renováveis, como o petróleo. Além desses benefícios ambientais, os corantes naturais também oferecem benefícios funcionais ao usuário desses têxteis. Muitos dos corantes naturais absorvem na região ultravioleta e, portanto, os tecidos

tingidos com tais corantes oferecem uma boa proteção contra a luz ultravioleta (CHATTOPADHYAY, *et al.*, 2013; KATARZYNA & KOWALINSKI, 2008; SARKAR, 2004).

Na Tabela 3.1 estão apresentados os principais corantes naturais utilizados no tingimento de tecidos. A cor não depende apenas do corante, mas também das condições de tingimento (GUARATINI & ZANONI, 2000).

**Tabela 3.1.** Principais corantes naturais.

Substrato natural	Nome científico	Extração do corante	Cor obtida
Urucum	<i>Bixa orellana</i>	Sementes	Laranja
Eucalipto	<i>Eucalyptus spp</i>	Folhas	Verde oliva
Espinafre	<i>Spinacea oleracea</i>	Folhas	Verde
Pau-Brasil	<i>Caesalpinia echinata</i>	Serragem do cerne	Vermelho/Rosa
Erva-mate	<i>Ilex paraguariensis</i>	Folhas	Verde oliva/Cinza
Café	<i>Coffea arábica</i>	Semente moída	Caqui
Camomila	<i>Matricaria chamomilla</i>	Flores	Marrom
Açafrão-da-terra	<i>Cúrcuma longa</i>	Raíz	Marrom
Cebola	<i>Allium cepa</i>	Cascas	Castanho/Marrom

Fonte: Adaptado de Ferreira (1998).

É necessário certificar que o uso de corantes naturais no lugar dos corantes sintéticos não transformará o tecido industrial em artesanal e sim ter por principal objetivo desenvolver e produzir um material têxtil mais amigável à natureza, com a mesma padronização alcançada por substratos tingidos com corantes sintéticos (GUESMI, 2011).

Apesar dos corantes naturais apresentarem várias vantagens, eles trazem algumas desvantagens inerentes, que são responsáveis pelo declínio da sua utilização no tingimento têxtil. As principais limitações referentes ao uso de corantes naturais incluem a dificuldade de reprodução das cores, pouca informação a respeito da identificação e caracterização dos corantes naturais, falta de conhecimento técnico sobre métodos de extração e técnicas de tingimento, dificuldade em padronizar receita de tingimento utilizando corantes naturais e como possui baixo rendimento de cor, pode requerer o uso de mordentes, o que faz necessitar de maior tempo no processo de tingimento e excesso de custo para mordentes (SAMANTA & KONAR, 2011; SIVA, 2007).

### 3.4.1 Classificação dos corantes naturais

Existem diversas maneiras de classificação de corantes. A primeira classificação realizada foi de acordo com a ordem alfabética ou com os nomes botânicos. Atualmente, também são classificados de acordo com a origem, constituição química e método de aplicação, além da tonalidade. Baseado na origem, os corantes naturais são classificados em três grupos: mineral, vegetal ou animal.

Para Samanta & Konar (2011), a classificação dos corantes naturais segundo a sua constituição química se dá por:

corantes indigóides – Índigo e Tyrian roxo são os exemplos mais comuns desta classe. Este corante não possui boa resistência à cor, mas é o principal corante utilizado para o tingimento de *jeans*. Derivado da anileira, este corante é extraído a partir das folhas da planta, que apresenta tonalidade azul;

corantes de antraquinona – quase todos os corantes vermelhos naturais são baseados na estrutura antraquinona, que estão presentes em corantes de origem vegetal ou mineral. Estes corantes são geralmente corantes-mordentes

alfanaftoquinonas – exemplo típico desta classe é lausona (henna), cultivada principalmente na Índia e no Egito. Outro corante semelhante é juglona, obtido a partir das cascas de nozes verdes. Estes corantes são geralmente corantes dispersos e dão tons de laranja;

flavonóides – que produzem corantes amarelos podendo ser classificados como flavonas, isoflavonas, auronas e chalconas. Flavonas são compostos orgânicos incolores. A maior parte dos amarelos naturais é derivada de hidroxilo e metoxilo substituídos flavonas e isoflavonas. Exemplo comum é a solda (contendo o pigmento luteolina), que proporciona cores brilhantes e boa solidez tanto na lã como na seda;

di-hidropiranos – intimamente relacionado na estrutura química das flavonas são substituídos di-hidropiranos. Estes são importantes corantes naturais para tons escuros em seda, lã e algodão. Campeche e pau-Brasil são exemplos;

antocianidinas – o membro natural desta classe inclui carajuru, um corante laranja direto para lã e algodão. É obtido a partir das folhas da *Arrabidaea chica*;

carotenóides – o nome de classe caroteno é derivado do pigmento cor de laranja encontrada em cenouras. Nestes, a cor é devida à presença de longas ligações duplas conjugadas.

Outro método de classificar os corantes, segundo Samanta & Konar (2011), é com base no método de aplicação, sendo:

corantes-mordentes – são corantes que requerem um mordente na sua aplicação para aumentar a afinidade do corante com a fibra. O corante-mordente deve ter grupos doadores de elétrons capazes de formar um complexo com o sal de metal de transição, por exemplo, cochonilha.

corantes à cuba – são corantes insolúveis em água, sendo primeiramente convertidos para a sua forma solúvel em água (redução com Na-hidrossulfito e posteriormente solubilização com álcali) e, em seguida, aplicado às fibras. A verdadeira cor é produzida apenas na oxidação seguida por tratamento com uma solução de sabão quente, por exemplo, o índigo.

corantes diretos – possuem uma grande afinidade para as fibras celulósicas. Eles são tingidos a partir de um banho de corante em ebulição. Açafrão e casca de romã são alguns dos poucos corantes naturais diretos.

corantes ácidos – são aplicados a partir de um meio ácido. As moléculas de corante possuem grupos sulfônicos ou carboxílicos que podem formar uma ligação eletrovalente com os grupos amino de lã e seda. Um pós-tratamento com ácido tânico melhora a resistência deste tipo de corantes. Açafrão e cascas de cebola são exemplos de corantes ácidos.

corantes dispersos – tem uma massa molecular relativamente baixa, solubilidade baixa e ausência de grupos solubilizantes fortes. Corantes dispersos podem ser aplicados sobre a fibra sintética hidrofóbica de pH neutro a levemente ácido. Eles podem também ser aplicados em seda e lã.

corantes básicos ou catiônicos – em ionização originam cátions coloridos e formam uma ligação eletrovalente com o grupo –COOH de lã e seda. Estes corantes são aplicados a partir de pH neutro a levemente ácido. Possuem pouca resistência à luz. Um exemplo é o corante natural berberine extraído por meio de plantas.

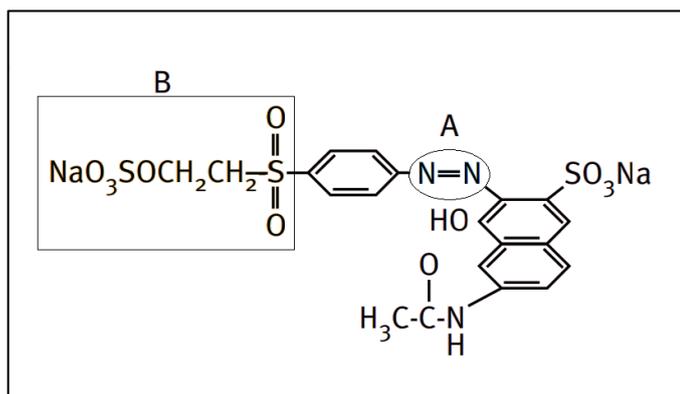
No entanto, independente da classificação do corante, existem características comuns entre eles, como as descritas a seguir.

### 3.4.2 Características do corante

Segundo Salem (2010) e Broadbent (2001) as características principais de um corante deve ser a cor intensa, solubilidade e boa solidez.

#### 3.4.2.1 Cor intensa

A estrutura de um corante é formada por dois grupos principais, mostrados na Figura 3.3, o primeiro é o grupo cromóforo, responsável por conferir coloração ao substrato através da absorção de energia, o segundo, são grupos auxiliares que possibilitam afinidade do corante com a fibra do material, como os auxocromos (ZANONI & CARNEIRO, 2001).



**Figura 3.3.** Grupos principais de um corante: (A) grupo cromóforo e (B) grupos auxiliares de fixação à fibra têxtil.

Fonte: Zanoni & Carneiro (2001).

Os principais grupos cromóforos são aqueles baseados em azo, antraquinona, trifenilmetano e ftalocianina (ASPLAND, 1998), no entanto existem outros como nitrofenol, nitrosfenol, vinilsulfônico, pirimidina e triazina. Do grupo dos auxocromos os principais são o amino (NH<sub>2</sub>), amino substituídos (NHR ou NR<sub>2</sub>), carboxílicos (COOH) e hidroxílicos (OH) (SALEM, 2010).

### 3.4.2.2 Solubilidade

Os corantes devem ser solúveis, dispersáveis, ou ter a capacidade de se tornarem solúveis no meio em que são aplicados, como por exemplo, na água que é o meio mais comum de aplicação. Os grupos de substituição que proporcionam solubilidade à molécula de corante na água podem ser parte integrante da molécula ou podem ser grupos introduzidos temporariamente, que são removidos no decorrer do processo de tingimento (BROADBENT, 2001; SALEM, 2010).

A solubilidade do corante pode ser tratada sobre a fibra e retornar à sua forma insolúvel após o banho de tingimento, sendo assim somente temporária. Para conseguir esta solubilidade temporária é necessário utilizar uma molécula de corante não iônica, que contenha grupos quinônicos. Nessa situação ocorre a redução do corante por meio de um álcali para a produção de um sal e após o tingimento ele é oxidado sobre a fibra (BROADBENT, 2001; SALEM, 2010).

### 3.4.2.3 Solidez

A solidez da cor é a quantificação da resistência de um material para a mudança em qualquer uma das suas características de cor. Pode também ser a extensão de transferência de corante para materiais brancos adjacentes que estiverem em contato. Essas mudanças acontecem devido às diferentes condições ambientais e do uso ou tratamentos como lavagem, limpeza a seco, dentre outras (SAMANTA & KONAR, 2011).

O tingimento têxtil depende tanto da escolha adequada do corante para o material a ser tingido, como também são necessários testes prévios de solidez com o objetivo de obter especificações requeridas pelo cliente (SALEM, 2010). Os principais ensaios utilizados para análise de solidez são: solidez da cor a luz, a água, a água do mar / água clorada, a lavagem, a transpiração, a ácidos e álcalis (BECHTOLD & MUSSAK, 2009). A maioria dos países utilizam as normas ISO (Organização Internacional para Estandarização) para a execução dos ensaios de solidez da cor.

Os graus de solidez à alteração da cor e à transferência da cor no tecido-testemunha são classificados por números, determinados através da comparação do

corpo-de-prova tingido com o tecido original, por meio de escalas de cinza AATCC (Associação Americana de Químicos Têxteis e Coloristas), que variam entre 1 e 5, sendo que a nota 1 representa grande alteração/transferência de cor (grau mais baixo) e a nota 5 representa nenhuma alteração/transferência de cor (grau mais alto), existem também valores intermediários 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5. Normalmente, os valores 1 e 2 apresentados em testes de solidez, não são aceitáveis pela perspectiva do consumidor (ROSSI *et al.*, 2011).

Para a melhor reprodução dos resultados existem os espectrofotômetros informatizados para análises colorimétricas, já que a comparação do grau de contraste com a escala de cinza pode variar entre observadores. Esses equipamentos determinam as propriedades de solidez dos tecidos tintos baseada na medição quantitativa da diferença de cor das amostras antes e após o ensaio de solidez (BROADBENT, 2001).

### 3.4.3 Extração dos corantes naturais

O processo de extração do componente de cor a partir de materiais naturais é muito importante para maximizar o rendimento da cor no tingimento de qualquer substrato têxtil, e refere-se sobre à separação dos componentes de cor desejada com a ajuda de um solvente por meios físicos e/ou químicos. Além disso, a padronização do processo e a otimização das variáveis de extração para uma fonte de corante natural determinada, possui uma importância técnica e comercial no rendimento de cor, no custo do processo de extração, como também no custo do tingimento. A extração do componente de cor dos materiais de fontes naturais deve ocorrer de modo que possa ser aplicado adequadamente em têxteis. Há vários tipos de processos em que os corantes naturais podem ser extraídos, dentre eles estão a extração aquosa, no qual usa-se água para a extração, com ou sem adição de sal/ácido/álcali/álcool no banho, extração com fluido supercrítico, extração assistida por ultrassom ou por enzima, extração em solvente de álcool/orgânico através de equipamento de extração relevante ou por método de extração em soxhlet com uso de uma mistura de álcool e benzeno (SAMANTA & KONAR, 2011).

A eficiência do processo de extração dos componentes corantes presentes nas fontes naturais vegetais, animais e minerais depende do tipo de método

empregado para extração, como a escolha do solvente (aquoso ou orgânico, ácido ou alcalinos), pH dos meios e das condições de extração, tal como a temperatura, o tempo, a relação de banho para o material e o tamanho das partículas do substrato (SAMANTA & AGARWAL, 2009).

Wang *et al.* (2016) estudaram sobre a extração de corantes naturais do fruto de *Cinnamomum camphora* (L.) Presl e sua aplicação em tecido de lã. A *Cinnamomum camphora* (L.) Presl pertence ao mesmo grupo e família da *Cinnamomum verum* J. Presl. A extração do corante foi realizada a partir dos frutos secos e triturados que foram diluídos em solvente misto (água e etanol) e assistida em ultrassom à 50 °C por 2 horas. O extrato foi filtrado e após a evaporação rotativa do solvente obteve-se um resíduo escuro de coloração púrpura.

#### 3.4.4 Fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl

A *Cinnamomum verum*, conhecida pelo nome comum de caneleira-verdadeira e frequentemente designada pelo seu sinônimo taxonômico *Cinnamomum zeylanicum*, é uma espécie de pequenas árvores perenifólias da família *Laureaceae*, nativa do Sri Lanka. Possuem 8-17 metros de altura, tronco robusto com 30-60 cm de diâmetro com uma grossa casca cinza e galhos baixos, sendo uma das espécies de cuja casca se produz a canela. As folhas possuem forma ovado-oblonga, com 7-18 cm de comprimento com pontas pontiagudas. As flores são de coloração amarela ou esverdeada, numerosas e bem pequenas, agrupadas em cachos ramificados. O fruto é uma drupa de 1-1,5 cm de comprimento com coloração púrpura escura quando madura e contém uma única semente (ORWA *et al.*, 2009). A Figura 3.4 mostra a árvore, folhas e frutos da *Cinnamomum verum* J. Presl.



**Figura 3.4.** Árvore, folhas e fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl.

Fonte: Imagens obtidas na Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Toledo – PR.

A canela é a especiaria obtida da parte interna da casca do tronco. É muito utilizado na culinária como condimento e aromatizante. O óleo essencial da casca da canela possui aroma característico do tempero e um sabor doce e picante, responsável pelo seu principal constituinte, o cinamaldeído. O óleo essencial é empregado principalmente na indústria alimentícia e nas áreas medicinais, odontológicas e farmacêuticas, mas também é usado em sabores e aromas de tabaco e incenso e tem uso limitado em alguns perfumes. O óleo extraído das folhas de *Cinnamomum verum* possui como principal constituinte o eugenol, e é utilizado em temperos e para dar fragrância em sabonetes e inseticidas (ORWA *et al.*, 2009; BARCELOUX, 2008).

Os estudos mais frequentes são realizados a partir das folhas e das cascas, poucos são os estudos que utilizam o fruto da *Cinnamomum verum*.

Jagan Mohan Rao *et al.* (2007) estudaram a atividade antioxidante e antimutagênica de extratos do fruto da *Cinnamomum zeylanicum*.

Os estudos de Wang *et al.* (2016) implicaram na extração de corante natural do fruto de *Cinnamomum camphora* (L.) presl e sua aplicação no tingimento de lã.

### 3.4.5 Mordentes

Como já mencionado, os corantes naturais têm recebido maior atenção e interesse para a produção de eco têxtil e podem ser extraídos de diversas fontes naturais. No entanto, os corantes naturais apresentam intensidade moderada de cor quando empregados no tingimento têxtil. Para isso, é necessária a utilização de um mordente, produto químico responsável por reforçar a ligação entre o corante e a fibra têxtil e obter maior solidez, ou seja, aumenta a absorção natural de corantes pelas fibras têxteis (HORSTMANN, 1995; ARAÚJO e CASTRO, 1987).

Devido a essa limitação do rendimento da cor e das propriedades de solidez reduzidas, levaram a busca de mordentes ideais. Os diferentes tipos de mordentes podem desenvolver tonalidades de cores diferentes para o mesmo corante natural. Portanto, a coloração final, suas propriedades de brilho e de resistência à cor não dependem apenas do próprio corante, mas também são determinadas pela concentração variável dos mordentes. Assim, o mordente ideal deve produzir um rendimento de cor considerável em condições aplicáveis e rentáveis de tingimento, sem afetar gravemente as propriedades físicas da fibra ou a resistência dos corantes. Além disso, não deve causar nenhum efeito nocivo durante o processo de tingimento e o material têxtil tingido não deve ter qualquer efeito cancerígeno durante o uso. Os tipos de mordentes podem ser classificados como sais metálicos ou mordentes metálicos e taninos (SAMANTA e KONAR, 2011; SAXENA e RAJA, 2014).

Os mordentes metálicos geralmente são sais de metal de alumínio, cromo, ferro, cobre e estanho. Porém, o cromo (dicromato de potássio) é mais caro e pode ser prejudicial a pele humana dependendo da quantidade utilizada, por esse motivo seu uso foi limitado de acordo com as normas dos padrões ecológicos, para manter a natureza ecológica do material têxtil tingido bem como do efluente descartado. O cobre (sulfato cúprico) também está na categoria de metais pesados restritos, mas seus níveis de uso permitidos são mais elevados e, portanto, podem ser usados em pequenas quantidades, de modo a não ultrapassar o limite permitido em têxteis tingidos. O estanho (cloreto de estanho) proporciona cores mais brilhantes do que qualquer outro mordente, porém, oxida na exposição ao ar, causando menor resistência do material têxtil; seu uso não é restringido por muitos rótulos ecológicos, mas sua presença no efluente não é desejável do ponto de vista ambiental. O

alúmen (alúmen de potássio) e o ferro (sulfato ferroso) são considerados mordentes ecologicamente seguros, pois estão naturalmente disponíveis no meio ambiente em grande quantidade. O alúmen de potássio é barato e produz tonalidades mais claras do corante. Já o sulfato ferroso é usado para escurecimento das cores e tons, e por isso é amplamente utilizado para obter tons de cinza a preto (SAMANTA e KONAR, 2011; SAXENA e RAJA, 2014).

Os taninos (ácido tânico) são amplamente utilizados como mordentes no tingimento de algodão e outras fibras celulósicas, pois essas, não têm muita afinidade por mordentes metálicos. Um tecido de algodão, por exemplo, tratado com ácido tânico pode absorver todos os tipos de mordentes metálicos. Os taninos podem estar sob a forma de ácido tânico ou substâncias de vegetais. Os taninos vegetais são mais baratos e podem ser extraídos da casca e outras partes de vegetais, como folhas, frutas e galhos (SAXENA e RAJA, 2014).

Assim, para que a fixação dos corantes naturais em qualquer fibra têxtil seja adequada, é fundamental, na maioria dos processos de tingimento, realizar o método de mordentagem. Existem três tipos de métodos para a aplicação de mordentes que podem ser realizados: antes do tingimento (método de pré-mordentagem), durante o tingimento (método de mordentagem simultânea) ou após o tingimento (método de pós-mordentagem) (SAXENA e RAJA, 2014; SAMANTA e KONAR, 2011; VANKAR, 2007).

Apesar da técnica de mordentagem simultânea apresentar vantagem no processo, devido a ser realizada em um só banho de tingimento e assim, minimizar o consumo de água, existe a necessidade de repetidos ciclos de tingimento e a reutilização do banho de tingimento não se torna possível devido à contaminação com o mordente. Os três tipos de mordentagens apresentam pequenas variações na intensidade de cor quando são comparadas. Em grande parte dos estudos, a pré-mordentagem garante tons mais escuros em relação a mordentagem simultânea (BECHTOLD; MUSSAK, 2009). Dessa maneira, normalmente a pré-mordentagem é a técnica mais utilizada.

Nos estudos de Onal (1996) foi enfatizada a importância de utilizar a pré-mordentagem, na qual se obteve melhores resultados em condições ácidas ( $\text{pH} < 5$ ) para o tingimento de lã, couro e algodão com corante natural extraído das cascas da

cebola. No tecido de lã, os ensaios de solidez de cor à lavagem, à luz e fricção a seco apresentaram bons resultados para os índices de solidez (4 a 5).

Das *et al.* (2007) estudaram a respeito da influência de mordentes (sulfato ferroso, sulfato de magnésio e sulfato de alumínio) aplicados ao tingimento de lã e seda pré-mordentados com corante natural extraído das sementes de urucum (*Bixa orellana*). Os melhores resultados de absorção de corante e de solidez à lavagem foram com o mordente sulfato ferroso.

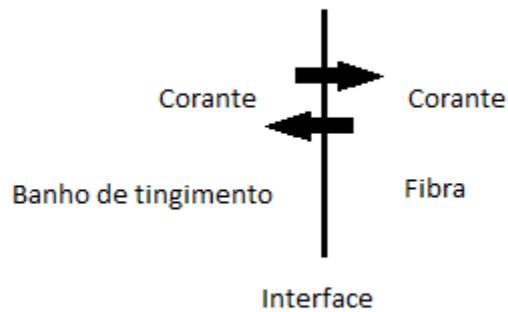
Wang *et al.* (2016) obtiveram melhores resultados a partir da técnica de pré-mordentagem com o mordente tartarato de potássio e antimônio para o tingimento de lã com corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum camphora* (L.) presl.

Diante dos estudos analisados, os melhores resultados de tingimento foram obtidos pelo método de pré-mordentagem com tingimento em condições ácidas. Entre os mordentes, o uso do alúmen de potássio se torna interessante por ser o agente mordente mais ecológico, barato e pela fácil acessibilidade. Por isso, justifica-se a utilização do método de pré-mordentagem com alúmen de potássio seguido de tingimento em condições ácidas como será observado posteriormente.

### **3.5 PROCESSO DE TINGIMENTO**

No tingimento têxtil são empregados processos de caráter tecnológico que compreende de várias etapas, sua escolha é feita conforme as características, classificação e propriedades estruturais da fibra têxtil que será tingida, e em relação ao corante, são escolhidas pela sua disponibilidade, fatores econômicos e grau de fixação para com o material a ser tingido (GUARATINI & ZANONI, 2000).

A adsorção e difusão do corante no interior da fibra ocorrem no processo de tingimento através de interações físico-químicas entre o corante e a fibra (SALEM, 2010). A Figura 3.5 apresenta o princípio do processo de tingimento, mostrando como acontece a interação entre o corante e a fibra.



**Figura 3.5.** Princípio do processo de tingimento.

Fonte: Perkins (1996).

Este exemplo, segundo Perkins (1996), representa o tingimento como um processo de transferência de massa que se aplica para todos os tipos de tingimentos e fibras. O objetivo do tingimento é transferir corante do banho para a fibra, a exaustão e a profundidade de cor estão relacionadas com a quantidade de corante adsorvida pela fibra.

Como a intensidade de cor depende da quantidade de corante necessária e pode mudar de acordo com afinidade da fibra com a molécula de corante (BECHTOLD & MUSSAK, 2009), dessa maneira, é importante realizar a otimização do processo de fixação do corante nas fibras para determinar as condições ideais do processo de tingimento.

O tingimento é realizado por três etapas importantes: a passagem do corante do banho para a superfície da fibra, seguida pela adsorção do corante pelas regiões acessíveis da fibra e por fim a difusão do corante no interior da fibra. Durante o processo ocorre uma grande interação entre o corante e a fibra e é influenciado pela estrutura de ambos. Além disso, a adsorção máxima e a difusão do corante na fibra dependem da estrutura física e química da fibra e da capacidade de se modificar antes ou durante o tingimento (SALEM, 2010).

A velocidade de ligação de um corante no material têxtil depende das propriedades do corante específico em função de sua estrutura química. Porém, possui fatores que podem acelerar ou retardar essa velocidade de ligação, como a temperatura, tempo, ácidos/álcalis (pH), eletrólitos (sais), aceleradores/retardantes e relação de banho (SALEM, 2010).

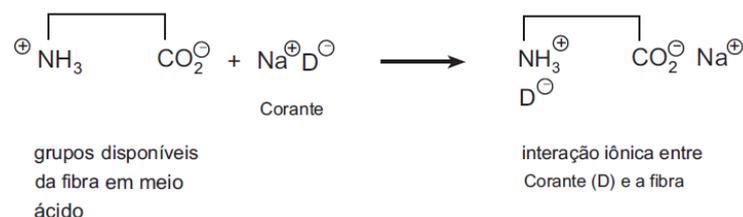
Devido às diversas etapas, o tingimento têxtil é um dos processos essenciais para a ampla comercialização de artigos têxteis. Os consumidores buscam por

produtos que apresentem características de alta solidez inicial e durante o uso, à lavagem, à luz e à transpiração, além de diversas tonalidades e beleza de cores. Para alcançar essas exigências, os corantes utilizados no processo devem possuir coloração uniforme ao material, afinidade com a fibra, resistência ao desbotamento e viabilidade econômica (GUARATINI & ZANONI, 2000).

### 3.5.1 Fixação do corante

A fixação da molécula de corante nessas fibras é realizada em solução aquosa através de interações, nas quais existem quatro tipos: ligações iônicas, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes (GUARATINI & ZANONI, 2000).

As interações iônicas são baseadas como tingimentos realizados através de interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos deste tipo de interação se encontram no tingimento da lã, seda e poliamida (GUARATINI e ZANONI, 2000). A Figura 3.6 mostra um exemplo de interação iônica que acontece entre o corante e os grupos amino da fibra de lã.



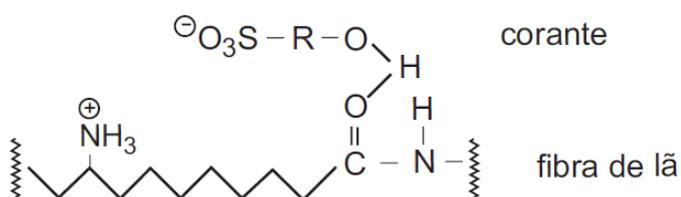
**Figura 3.6.** Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã.

Fonte: Guaratini & Zanoni (2000).

As interações de van der Waals se baseiam em tingimentos com interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais  $\pi$  da molécula do corante e da molécula da fibra, de modo que as moléculas do corante montam firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e dessa maneira pode se aproximar o máximo possível da molécula

da fibra. Exemplos deste tipo de interação acontecem no tingimento de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose (GUARATINI & ZANONI, 2000).

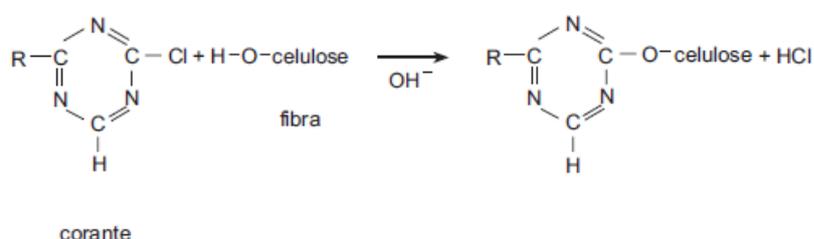
As interações de hidrogênio ocorrem em tingimentos provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e par de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos deste tipo de interação, são encontrados no processo de tingimento de lã, como mostra a Figura 3.7, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose (GUARATINI & ZANONI, 2000).



**Figura 3.7.** Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.

Fonte: GUARATINI & ZANONI (2000).

As interações covalentes ocorrem por meio da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupos reativos (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos deste tipo de interação ocorrem no tingimento de fibra de algodão, apresentado na Figura 3.8 (GUARATINI & ZANONI, 2000).



**Figura 3.8.** Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.

Fonte: GUARATINI & ZANONI, 2000.

### 3.5.2 Fase Cinética

A transferência do corante do banho para a fibra, adsorção do corante na superfície da fibra e a difusão do corante para o interior da fibra acontece nesta fase cinética. Também é durante essa fase que acontece a maior parte das complicações do processo de tingimento. Para o tingimento ser satisfatório, com boa homogeneidade e bem difundido, é necessário um controle da velocidade de adsorção do corante pela fibra (SALEM, 2010).

As cinéticas de adsorção tem por objetivo a correlação matemática de dados experimentais, a fim de estabelecer hipóteses sobre os fatores determinantes da velocidade de adsorção e apresentar os mecanismos de reação envolvidos (SOUZA; FARIAS, 2008). As cinéticas de adsorção são representadas através de modelos que descrevem os dados experimentais, e usualmente são descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os modelos servem para explicar o processo de adsorção que ocorre entre a interface sólido-líquido em relação ao tempo sob condições de equilíbrio não estabelecidas (HO & MCKAY, 1998).

O modelo de pseudo-primeira ordem é descrita por Lagergren, e geralmente é utilizado para descrever a cinética de adsorção a partir da capacidade de adsorção de um sólido. Este modelo pode ser representado pela Equação 3.1 (LAGERGREN, 1898).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.1)$$

Em que:

$q_e$  – quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g)

$q_t$  – quantidade de corante adsorvido em qualquer tempo  $t$  (mg/g)

$k_1$  – constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  – tempo de contato corante/tecido (min)

O modelo de pseudo-segunda ordem também pode ser utilizado para interpretar os dados experimentais da cinética de adsorção do tingimento, representado pela Equação 3.2 (HO & MCKAY, 1998).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3.2)$$

Em que:

$q_e$  – quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g)

$q_t$  – quantidade de corante adsorvido em qualquer tempo  $t$  (mg/g)

$k_2$  – constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)

$t$  – tempo de contato corante/tecido (min)

Para Ho & Mckay (1999), é provável que modelo de pseudo-segunda ordem descreve o comportamento da cinética durante todo o processo de adsorção e leva em consideração a reação entre adsorvato e o sítio ativo do adsorvente através da quimissorção, sendo considerada a etapa determinante da taxa de adsorção.

Nos estudos de Wang *et al.* (2016), foram avaliados as cinéticas de adsorção do tingimento de lã com corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum camphora* (L.) presl e verificaram que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou melhor os dados experimentais, e concluíram que a adsorção ocorre por meio do processo de adsorção química.

Silva *et al.* (2013) avaliaram os modelos cinéticos do tingimento de seda e lã com corante extraído das cascas de cebola (*Allium cepa*) e os resultados mostraram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem e sugerem que a adsorção do corante em tecidos de seda e lã provavelmente é controlada pelo processo de adsorção química.

Chairat *et al.* (2005) investigaram que a cinética de adsorção do tingimento de seda com o corante laca extraído da secreção do inseto *Coccus laccae* e também obtiveram resultados de que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, e que através da quimissorção se controla a taxa global de adsorção do corante na seda.

Os estudos de Farizadeh *et al.* (2009) para o tingimento de lã com corante extraído das raízes da erva garança e de Septhum *et al.* (2009) para o tingimento de seda com corante extraído da planta *Maclura cochinchinensis*, também obtiveram resultados semelhantes.

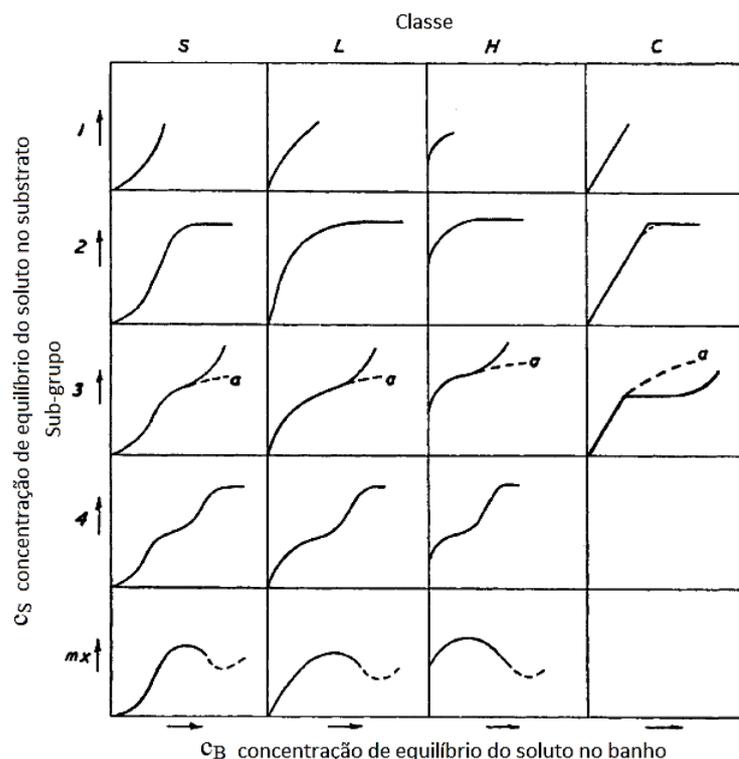
O modelo de pseudo-segunda ordem predomina nos ajustes cinéticos de dados experimentais de tingimento. De modo que possivelmente o processo de adsorção química ocorra como etapa limitante da adsorção dos corantes naturais em fibras proteicas. Os grupos funcionais reativos presentes na superfície dessas fibras são diversos, o que se torna um fator para auxiliar a atração iônica entre corante e fibra. A adsorção química pode ser uma etapa limitante no processo, o que esclarece o melhor ajuste da cinética ao modelo de pseudo-segunda ordem (SILVA *et al.*, 2013).

### 3.5.3 Fase termodinâmica

As isotermas de adsorção permitem verificar a capacidade de adsorção de materiais através de curvas que mostram a quantidade de substância adsorvida pela quantidade de adsorvente utilizado em função da concentração de adsorbato da solução no equilíbrio, onde,  $q_e$  representa a quantidade em  $\text{mg.g}^{-1}$  e  $C_e$  representa a concentração em  $\text{mg.L}^{-1}$  (RUTHVEN, 1984).

Para realizar as isotermas de adsorção para o tingimento de tecido é necessário uma solução de corante com concentração inicial em contato com diferentes massas de tecidos até atingir o equilíbrio, ou utilizar a mesma massa de tecido para diferentes concentrações iniciais da solução corante. Assim, são obtidos diversos valores de corante no banho ( $C_e$ ) e corante na fibra ( $q_e$ ). Os dados de equilíbrio podem resultar de diferentes maneiras dependendo do pH, temperatura de tingimento, eletrólitos e auxiliares (ASPLAND, 1998; BROADBENT, 2001).

A classificação das isotermas de adsorção é dividida em quatro grupos principais, conforme a sua inclinação inicial. A Figura 3.9 apresenta as curvas das isotermas mais conhecidas (GILES *et al.*, 1960).



**Figura 3.9.** Classificação das isothermas de adsorção.

As isothermas do tipo S possuem a curvatura inicial voltada para cima, o que a adsorção inicial é mais fraca e aumenta à medida que a quantidade de moléculas adsorvidas aumenta. Esse fenômeno é chamado de adsorção cooperativa, pois ocorre uma associação entre as moléculas adsorvidas. As isothermas do tipo L apresentam a curvatura inicial voltada para baixo, pois há uma diminuição na disponibilidade dos sítios ativos presentes no adsorvente quando a concentração da solução aumenta. As isothermas do tipo H possuem inclinação inicial muito grande, seguida por uma região quase horizontal e ocorrem quando o adsorvente e o adsorbato apresentam alta afinidade, de forma que a adsorção ocorre rapidamente e logo atinge o equilíbrio. As isothermas do tipo C apresentam uma curva com comportamento linear, evidenciando que o número de sítios ativos é constante, e as condições que favorecem esse tipo de curva são regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto e materiais porosos flexíveis (GILES *et al.*, 1960).

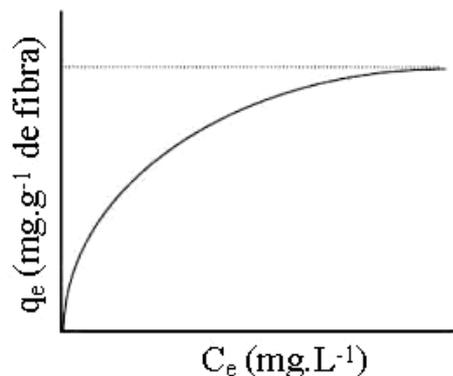
Os processos de tingimento das fibras naturais podem ser representados por dois tipos principais de isothermas de adsorção, que são as isothermas de Langmuir e isothermas de Freundlich. Porém, existe o modelo de Langmuir-Freundlich, representada por três parâmetros e com capacidade para descrever o

comportamento de adsorção do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich, e outros modelos.

### Isoterma de Langmuir

No modelo de isoterma de Langmuir as forças que ocorrem no processo de adsorção são parecidas com as de uma reação química e que a sorção se resume em apenas uma camada de molécula da substância sobre a superfície das partículas sólidas (SUZUKI, 1990).

Para este modelo de isoterma, há forte interação entre a fibra e o corante, polaridade oposta e o corante possui afinidade específica, o que significa que uma vez que a fibra possui sítios limitados haverá um limite de saturação. Os dados de equilíbrio entre corante ácido e lã ou poliamida e corantes catiônicos e fibras acrílicas podem ser representadas pela isoterma de Langmuir (SALEM, 2010). A Figura 3.10 representa uma isoterma de Langmuir.



**Figura 3.10.** Isoterma de Langmuir.

Fonte: Salem (2010).

As considerações para a isoterma de Langmuir são: (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

- a) As moléculas são adsorvidas quimicamente em uma monocamada;
- b) Cada sítio pode reter somente uma espécie de molécula;
- c) Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- d) Não existe interação entre as moléculas adsorvidas.

A isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 3.3 (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.3)$$

em que:

$q_e$  – quantidade de corante adsorvida pela fibra no estado de equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_{max}$  – quantidade máxima de corante por unidade de massa de fibra ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_L$  – constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ );

$C_e$  – concentração de corante no equilíbrio na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

O modelo de Langmuir tem sido utilizado para representar o equilíbrio do tingimento das fibras de seda e lã com corantes naturais. Neste sentido destaca-se o trabalho de Vinod e Puttaswamy (2010), que estudaram a termodinâmica do tingimento da seda com o corante natural obtido a partir da planta Indian siris (*Albizia lebbek*) e obtiveram melhor ajuste das isotermas ao modelo de Langmuir, com alto coeficiente de correlação. Ainda destacaram que a interação ocorre por meio dos grupos amino da seda, que por sua vez atraem os grupos fenólicos presentes na estrutura do corante.

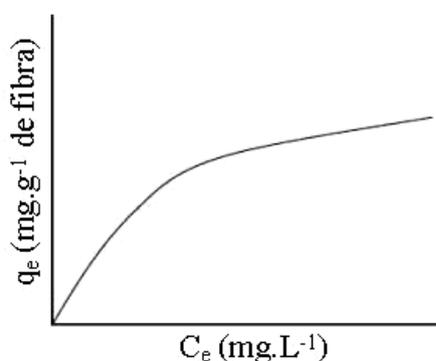
Kongkachuichay, Shitangkoon, Chinwongamorn (2002), também estudaram a termodinâmica do tingimento da seda utilizando o corante natural ácido lacáico extraído a partir de corpos secos do inseto *Coccus laccae*, encontrados em galhos de certa árvore nativa do sudeste da Ásia nas temperaturas de 28, 60 e 80 °C e os resultados do mesmo modo indicaram que os dados experimentais foram melhores ajustados ao modelo de Langmuir. Ainda observou-se que cada tingimento conduzido à temperatura mais elevada atingiu o ponto de equilíbrio em muito menos tempo.

Assim como os exemplos citados, espera-se que muitos dados de equilíbrio sejam bem representados por Langmuir devido à grande presença de grupos superficiais das fibras, principalmente a seda e a lã, que auxiliariam na quimissorção do corante.

### Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada em condições onde a adsorção de corantes na fibra não se limita por uma série de sítios específicos de adsorção e a fibra não promove saturação do corante, ou seja, quanto maior a concentração de corante no banho de tingimento, maior a quantidade de corante adsorvido pela fibra (ASPLAND, 1998; BROADBENT, 2001).

O corante e a fibra possuem polaridades iguais na isoterma de Freundlich, as ligações entre corante e fibra se estabelecem por pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals e a interação entre eles é fraca. A curva apresentada na Figura 3.11 representa o equilíbrio entre corantes diretos e fibras celulósicas (SALEM, 2010).



**Figura 3.11.** Isoterma de Freundlich.

Fonte: Salem (2010).

Neste modelo a adsorção ocorre em multicamadas e serve para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas. A Equação 3.4 representa o modelo de Freundlich (FREUNDLICH, 1906).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

sendo:

$q_e$  – quantidade de corante adsorvida pela fibra ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_F$  – constante de adsorção de Freundlich ( $\text{L.mg}^{-1}$ );

$1/n$  – fator que expressa se a isoterma é favorável;

$C_e$  – concentração de corante no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

No estudo das isotermas no tingimento das fibras proteicas com corantes naturais, o modelo de Freundlich sempre é utilizado para ajustar os dados de equilíbrio, contudo, somente em alguns casos este é capaz de representar adequadamente o processo e, mesmo nestes casos, ocorre também um bom ajuste do modelo de Langmuir. Esse comportamento pode ser verificado nos trabalhos de Farizadeh *et al.* (2009), em que a lã foi tingida com o corante natural extraído das raízes da erva garança. No estudo termodinâmico realizado nas temperaturas de 40, 60 e 100 °C os autores verificaram que os dados de equilíbrio podem ser representados pela isoterma de Langmuir e também pela isoterma de Freundlich, pois ambos os modelos apresentaram coeficientes de correlação acima de 0,99. Porém, o valor do índice de heterogeneidade  $n$  da isoterma de Freundlich ficou muito próximo da unidade em todas as temperaturas, indicando que a adsorção é pouco favorável neste caso. Talvez isso ocorra porque a fibra do estudo contenha muitos grupos funcionais que atuam na quimissorção.

O ajuste ao modelo de Freundlich representa o equilíbrio de fibra e corante com mesma polaridade entre os quais a interação é fraca, isto é justificado considerando que além das ligações iônicas formadas entre os corantes e as fibras proteicas, ocorrem ligações mais fracas como pontes de hidrogênio e ligações de Van der Waals não iônicas entre as partes hidrofóbicas do corante e da fibra (FARIZADEH *et al.*, 2009). De qualquer forma, apesar de fornecerem bons ajustes, em muitos casos o modelo de Langmuir é escolhido para representar os dados de equilíbrio, pois concilia o elevado coeficiente de correlação com as hipóteses assumidas.

#### Isoterma de Langmuir-Freundlich

O modelo de três parâmetros de Langmuir-Freundlich também é útil para ajustar os dados experimentais, quando os modelos de dois parâmetros de Langmuir e Freundlich não apresentam bons resultados. A isoterma de Langmuir-Freundlich tem a capacidade para descrever a adsorção característica do modelo de Langmuir quanto à adsorção do modelo de Freundlich. A isoterma de Langmuir-Freundlich é representada pela Equação 3.5 (JEPPU & CLEMENT, 2012):

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot (K_{LF} \cdot C_e)^n}{1 + (K_{LF} \cdot C_e)^n} \quad (3.5)$$

sendo:

$q_e$  – quantidade de corante adsorvida pela fibra ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_{max}$  – quantidade máxima de corante adsorvido pela fibra ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_{LF}$  – constante de afinidade de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ );

$n$  – índice de heterogeneidade;

$C_e$  – concentração de corante no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Segundo Janoš *et al.* (2009), quando o índice de heterogeneidade  $n$  estiver mais próximo da unidade, os dados experimentais terá maior proximidade da isoterma de Langmuir. E quando  $C_e$  ou  $K_{LF}$  indicarem valores muito baixos, o denominador da equação de Langmuir-Freundlich ficará próximo de 1 e a expressão se aproximará ao do modelo de Freundlich.

Ajustes da isoterma de Langmuir-Freundlich para processos de tingimento de tecidos de seda e lã foram encontrados em Silva (2013). Neste estudo as isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich foram ajustadas aos dados experimentais, sendo o melhor ajuste obtido para a isoterma de Langmuir-Freundlich. Neste estudo concluiu-se que a quimissorção e consequente formação da monocamada são extremamente significativas no tingimento. A monocamada atua, em seguida, como sítios para adsorção mais fraca de corantes, formando, portanto, multicamadas fracamente adsorvidas.

De fato, poucos estudos de tingimento investigam outros modelos de isoterma que não os mais conhecidos como Langmuir e Freundlich. Tal postura acaba por limitar a discussão sobre o mecanismo de adsorção de corantes, principalmente em fibras naturais como seda e lã, objetos de investigação desta dissertação.

### 3.6 TINGIMENTO DE LÃ COM CORANTES NATURAIS

As fibras de lã são fibras naturais de proteínas com disponibilidade em grande variedade. Essas fibras possuem estrutura química complexa e muito suscetível ao

ataque alcalino (pH > 9). Portanto, ao submeter à fibra lã no processo de tingimento com corantes naturais é necessário cuidados para evitar danos nas fibras por ataque em pH alcalino (SAMANTA; KONAR, 2011).

As fibras de lã possuem diversos grupos funcionais reativos em sua estrutura, nos quais são responsáveis por facilitar o seu tingimento. Como a lã é suscetível ao ataque alcalino, o tingimento dessa fibra apresenta melhores resultados em condições ácidas, isso acontece devido aos seus maiores grupos ácidos do que básicos. Além disso, os mordentes utilizados, o método de mordentagem, pH do banho de tingimento, dentre outras condições, devem ser levadas em consideração no processo de tingimento da fibra de lã (IQBAL, 2008; SAMANTA; KONAR, 2011).

Nesse sentido, inúmeros estudos utilizando corantes naturais aplicados no processo de tingimento de fibras de lã têm sido realizados com o intuito de avaliar os parâmetros que influencia no tingimento, como a temperatura, tempo, pH, concentração de corante, entre outras, além de ter também como finalidade de investigar os mordentes e sua influência nos resultados de solidez.

Pode se destacar o trabalho de Wang *et al.* (2016), que investigaram os parâmetros de temperatura e tempo do tingimento de lã com corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum camphora* (L.) e obtiveram melhores resultados em 100 °C durante 60 minutos. O tecido de lã tingido ainda exibiu excelente solidez da cor à, à fricção e à luz.

Silva *et al.* (2013), avaliaram a eficiência do tingimento de seda e lã com corante natural extraído de *Allium cepa* em que foi verificado o efeito da concentração inicial de corante, a temperatura e o pH da solução no processo de tingimento. Os resultados deste estudo, indicaram que a melhor condição de tingimento para os tecidos de lã e seda seria em 10 g.L<sup>-1</sup> de concentração inicial de corante, pH 3 e temperatura de 80 e 90 °C, respectivamente. Os índices de solidez à lavagem dos tecidos de seda e lã tintos com o corante natural *Allium cepa* nas condições de tingimento otimizadas com e sem o mordente alúmen de potássio foram aceitáveis, estando no intervalo de 3-4 a 4 (ligeira alteração) para a seda e 4 a 4-5 (mudança muito pequena) para a lã.

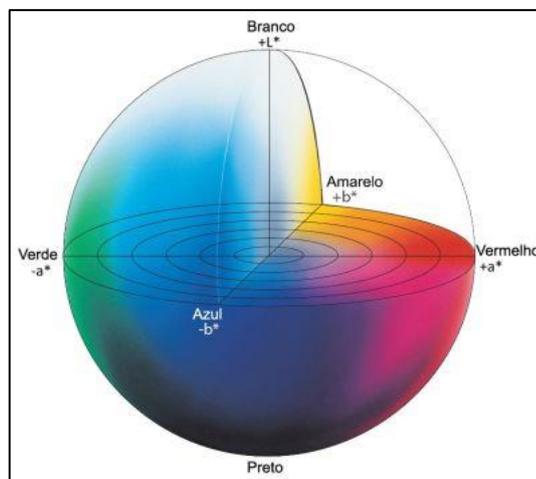
### 3.7 ANÁLISE DA COR

A intensidade da cor possui relação direta com a quantidade de corante que o substrato têxtil absorveu durante o tingimento. Dessa maneira, pela equação de Kubelka-Munk (3.6), é possível encontrar a intensidade da cor (K/S), que possui relação entre a concentração de corante no material têxtil e sua curva de refletância.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.6)$$

onde, K/S é a intensidade de cor, R é a fração da refletância, K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de difusão (ARAÚJO & CASTRO, 1987).

A colorimetria é uma técnica de medição de cor. As cores são representadas nos espaços de cores, onde agrupam as cores de forma sistemática. O CIELab é um exemplo de espaço que foi criado pela *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE), o esquema desse espaço está representado na figura 3.12 (MINOLTA, 2007).



**Figura 3.12.** Espaço de cor CIELab.

Fonte: Minolta (2007).

Neste espaço, as cores são distribuídas em três eixos. O eixo L\* indica a luminosidade, onde, o branco absoluto possui valor de L\* igual a 100 e o preto absoluto possui valor de L\* igual a zero (sem claridade). O eixo a\* varia de +a\* direção do vermelho a -a\* direção do verde e o eixo b\* varia de +b\* direção do amarelo a -b\* direção do azul (MARCUS, 1998).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES QUÍMICOS

Foram utilizados frutos da árvore da canela *Cinnamomum verum* J. Presl, colhidos na Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus de Toledo, PR (24°43'30.9"S+53°45'08.5"W). Os frutos foram limpos e secos em Estufa com Circulação e Renovação de Ar (Marconi MA 035), triturados e armazenados em pó, em seguida, foram usados como matéria-prima para a extração do corante.

O tecido plano utilizado foi 100% lã (PT) pronto para tingir, com gramatura de 146 g.m<sup>-2</sup>.

Os reagentes químicos de qualidade PA ácido clorídrico e hidróxido de sódio foram utilizados no preparo das soluções tampão de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para serem aplicadas na correção do pH das soluções de tingimento. Solução de 5 g.L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio e potássio (alúmen de potássio) foi utilizado como mordente. Para a lavagem das amostras de tecido após o tingimento e para os ensaios de solidez à lavagem foi utilizado o detergente não iônico Nionlab Celm.

### 4.2 PROCESSO DE EXTRAÇÃO

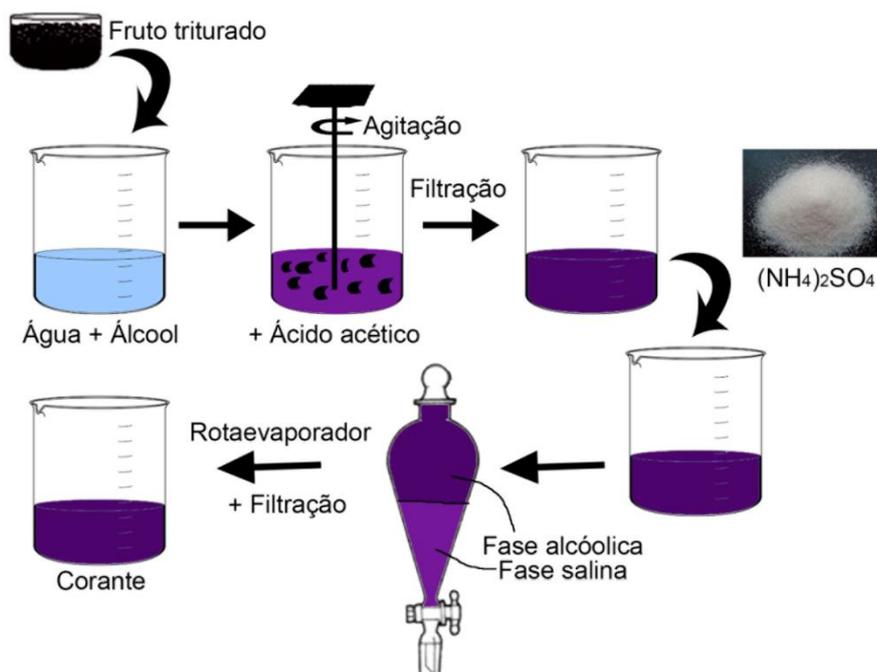
O método de extração do corante foi baseado na melhor condição dos ensaios de Wang *et al.* (2016), no qual utilizou o fruto da *Cinnamomum Camphora* (L.) presl para a extração do corante natural.

A solução de corante foi preparada em concentração de 16 g do fruto da *Cinnamomum verum* seco e triturado a 150 mL de solvente, numa proporção de 1:1 de água e etanol, sob agitação. Durante a agitação foram adicionados 3 mL de ácido acético.

A extração foi realizada em banho de ultrassom a 50 °C por 2 h. Após a filtração em Bomba de Vácuo (Tecnal TE – 0581) do extrato de corante adicionaram-se 12 g de sulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e repousou-se por 3 h. Em seguida, coletou-se a fase rica em álcool, acrescentou-se o dobro de água destilada e submeteu-se a mistura em evaporação rotativa a 80 rpm, 175 mbar e 60 °C até todo o álcool ser recuperado e o extrato de corante ficar dissolvido apenas em água.

Novamente a solução foi filtrada e usada como corante para o tingimento dos tecidos.

A Figura 4.1 apresenta as etapas realizadas no processo de extração para a obtenção do corante.



**Figura 4.1.** Processo de extração para obtenção do corante natural.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE EM FTIR

Após a extração do corante, cerca de 1 mL do extrato foi colocado para secar a temperatura ambiente até se obter um resíduo seco, no qual foi misturado com KBr para se obter uma pastilha de filme fino e submetidas à análise em espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O espectro foi realizado em um espectrofotômetro Parkin-Elmer 1600, obtidos na faixa de  $4000$  a  $400$   $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de  $0,5$   $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.4 PROCESSO DE TINGIMENTO

Todos os tingimentos dos tecidos de lã foram realizados na máquina de tingimento Kimak AT1-SW.

Para determinar as condições ótimas de tingimento foi adotado o planejamento fatorial completo  $2^3$  constituído por oito ensaios e três ensaios no ponto central, com o objetivo de verificar a influência dos parâmetros de tingimento (pH, temperatura e tempo) na adsorção de corante pelos tecidos. Dessa maneira, a variável resposta adotada foi a intensidade de cor das amostras (IC).

A Tabela 4.1 apresenta as variáveis do planejamento fatorial e seus determinados níveis e pontos centrais para o tingimento dos tecidos de lã. Os níveis de cada variável foram baseados nos estudos de Meksi *et al.* (2012), Wang *et al.* (2016) e Kamel *et al.* (2005).

**Tabela 4.1.** Planejamento fatorial  $2^3$  para o tingimento dos tecidos de lã com o corante extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J.Presl.

Variáveis	Níveis		Ponto central
	-1	1	0
pH	3	4	3,5
Temperatura (°C)	80	100	90
Tempo (min)	30	60	45

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a análise dos resultados foi utilizado o software *Statistica* que permitiu verificar o efeito principal e de interação entre as variáveis de tingimento, no qual foram avaliados os resíduos pela probabilidade normal, além da aplicação da técnica de análise de variância (ANOVA).

No planejamento experimental, os fatores são explorados em dois níveis, em que foram codificados como (1) e (-1) para representar os níveis superiores e inferiores, respectivamente, de cada fator, ou seja, (1) para o maior valor e (-1) para o menos valor da variável.

No tingimento dos tecidos, primeiramente foram ajustados os valores de pH das soluções de tingimento com hidróxido de sódio ou ácido clorídrico. Em seguida, as amostras foram tintas nas condições pré-estabelecidas no planejamento

experimental, usando uma relação de banho de 1:100. Após o tingimento, as amostras foram submetidas a uma lavagem com o intuito de remover o corante não fixado nos tecidos durante o processo de tingimento. Para a lavagem, preparou-se uma solução com 2 g.L<sup>-1</sup> de detergente não iônico e utilizou uma relação de banho de 1:100 a 60 °C durante 10 minutos. As amostras foram enxaguadas em água fria e secas à temperatura ambiente. Este procedimento de lavagem após o tingimento está de acordo com os estudos de Das, Maulik e Bhattacharya (2007).

A cor dos tecidos tintos foi avaliada por meio de espectroscopia na região do visível, através da análise das coordenadas colorimétricas CIELab e a intensidade de cor (K/S) obtida a partir dos dados de refletância espectral, sob o iluminante D65, adquiridos em um espectrofotômetro DataColor 550, usando a Equação 4.1 de Kubelka-Munk.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4.1)$$

Uma vez que a tonalidade das amostras tingidas muda com as condições de tingimento, a sua intensidade de cor (IC) também foi calculada, de acordo com a Equação 4.2, conforme descrito por Štěpánková *et al.* (2011).

$$IC = \sum_{\lambda = 400 \text{ nm}}^{\lambda = 700 \text{ nm}} \frac{K}{S}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad \text{onde,} \quad \Delta\lambda = 10 \quad (4.2)$$

#### 4.5 PROCESSO DE MORDENTAGEM

Os tecidos de lã foram submetidos ao processo de pré-mordentagem, utilizando uma solução aquosa de 5 g.L<sup>-1</sup> de mordente alumínio de potássio, em uma relação de banho de 1:100 durante 45 minutos a 90 °C no equipamento de tingimento Kimak AT1-SW. Após o tratamento, as amostras foram secas à temperatura ambiente.

O processo de pré-mordentagem foi escolhido baseado nos estudos de Wang *et al.* (2016), Ibrahim *et al.* (2010) e Onal (1996) que obtiveram melhores resultados de tingimento com corante natural através da utilização do método de pré-mordentagem dos tecidos.

O mordente alumem de potássio foi utilizado no presente trabalho por ser mais ecológico, de baixo custo e facilmente disponível (SAMANTA & KONAR, 2011; BECHTOLD & MUSSAK, 2009).

#### **4.6 ENSAIOS DE SOLIDEZ À LAVAGEM**

Para os ensaios de solidez à lavagem foram realizados nas amostras de tecidos de lã através dos métodos de pré-mordentagem, pós-mordentagem e mordentagem simultânea, com alumínio de potássio e também em mostras sem tratamento prévio com mordentes e posteriormente submetidas ao tingimento utilizando a melhor condição obtida no planejamento experimental 2<sup>3</sup>, com o intuito de determinar a influência da fixação do corante no tecido e comprovar o melhor método. Para a realização dos ensaios de solidez à lavagem foram utilizados os procedimentos da norma ABNT NBR ISO 105-C06 Ciclo A1S - Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial (ABNT, 2006c), substituindo o detergente padrão estabelecido pela norma por um detergente não iônico. A alteração e transferência de cor das amostras foram avaliadas em espectrofotômetro DataColor 550.

A substituição do detergente padrão (alcalino) por detergente não iônico foi realizada através de estudos que comprovaram que alguns têxteis apresentaram alterações de tonalidade, devido o uso de detergentes alcalinos empregados nos processos de lavagem após o tingimento (DUFF; SINCLAIR; STIRLING, 1977; VANKAR, 2007).

Jothi (2008) avaliou o tingimento de tecidos 100% algodão e seda utilizando corante natural extraído das flores de calêndula africana (*Tagetes erecta* L.). Foi observada, neste estudo, uma mudança nas cores das amostras tingidas após a lavagem com sabão. E relatou que isso pode ter ocorrido devido à ionização do corante natural luteína durante a lavagem alcalina, como a maior parte dos corantes naturais possuem grupos hidroxila, que ionizam em condições alcalinas, algumas das amostras tingidas em condições ácidas desbotaram quando submetidas à lavagem com sabão alcalino. Portanto, para o tingimento de tecido com este corante natural foi recomendada a utilização de detergente não iônico nas lavagens das amostras.

Giacomini *et al.* (2016), estudaram a alteração de tonalidade em tecidos de seda e lã tintos com corantes naturais camomila, casca de cebola, erva-mate e eucalipto após serem submetidos ao teste de solidez da cor à lavagem utilizando diferentes detergentes. Os resultados apresentados inviabilizaram o uso dos detergentes normatizado, comercial e com solução alcalina durante o processo de lavagem, pois causaram alterações nas tonalidades dos tecidos tingidos, comprovando que o pH alcalino foi o principal fator que influenciou nas alterações ocorridas, possivelmente devido à ionização dos grupos hidroxila dos corantes. Já o detergente não iônico utilizado, promoveu uma solução de lavagem neutra e os tecidos apresentaram apenas um leve desbotamento, o que é esperado após um teste de solidez à lavagem. Devido estes fatores, comprovaram a necessidade de substituir o detergente estabelecido pela norma de solidez à lavagem por um detergente neutro.

No trabalho de Raisanen, Nousiainen e Hynninen (2001) sobre tingimento de lã com corante natural emodina relataram a alteração de cor dos tecidos de amarelo para avermelhado após o teste de solidez à lavagem, por consequência do uso de detergente alcalino na solução. A coloração da emodina dependia fortemente do pH, e isso ficou evidenciado pois no tingimento com pH mais baixo, o tecido ficou amarelo e com pH mais elevado o tecido obteve cor castanho avermelhado. Para esta situação, também foi indicado que em meio alcalino a emodina foi ionizada.

#### **4.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO**

Através da cinética de adsorção é possível verificar o tempo necessário de tingimento para garantir o equilíbrio entre a concentração de corante na solução e no tecido. Para esses ensaios foram realizados tingimentos das amostras de tecidos de lã pré-mordentados, em uma relação de banho 1:100 na melhor condição de temperatura e pH, obtidas por meio do planejamento experimental da seção 4.4. As amostras de tecidos foram retiradas da máquina de tingimento Kimak AT1-SW em diferentes tempos e os efluentes submetidos à leitura espectrofotométrica a fim de determinar as concentrações de corante no tempo zero e em tempos subsequentes por meio de uma curva de calibração da solução padrão do corante natural extraído do fruto de *Cinnamomum verum*.

As concentrações de corante nas soluções de tingimento e nos efluentes foram determinadas por meio de espectrofotometria na região UV/vis. O comprimento de onda utilizado foi de 540 nm conforme descrito no trabalho de Wang *et al.* (2016).

A quantidade de corante adsorvida por grama de tecido ( $q_t$ ) ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de tecido) em qualquer tempo  $t$  foi calculada pela Equação 4.3, em que  $C_f = C_t$  (concentração no tempo  $t$ ).

$$q = (C_0 - C_f) \frac{V}{W} \quad (4.3)$$

em que  $C_0$  é a concentração inicial da solução ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração de corante após o tingimento ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução de corantes (L) e  $W$  é a massa de tecido (g) (CHAIRAT *et al.*, 2005).

Para a interpretação dos dados experimentais da cinética de adsorção do tingimento foi utilizado o ajuste não linear dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

#### 4.8 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção permitem identificar a quantidade de corante necessária para atingir o equilíbrio entre a concentração de corante na solução e no tecido, dessa maneira, foram preparadas amostras de tecidos com diferentes massas e tingidas com o corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* por meio da melhor condição de temperatura, pH e tempo, obtidas por meio do planejamento experimental da seção 4.4.

A isoterma foi realizada por meio do tingimento dos tecidos de lã pré-mordentados o equipamento de tingimento Kimak AT1-SW em temperatura constante até o equilíbrio. A quantidade de corante na solução foi monitorada por leitura espectrofotométrica até que os valores de absorvância permanecessem constantes. As concentrações de corante inicial e no equilíbrio foram determinadas por meio de uma curva de calibração da solução padrão de corante extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl.

As concentrações de corante nas soluções de tingimento e nos efluentes foram determinadas por meio de espectrofotometria na região UV/vis. O comprimento de onda utilizado foi de 540 nm conforme descrito no trabalho de Wang *et al.* (2009).

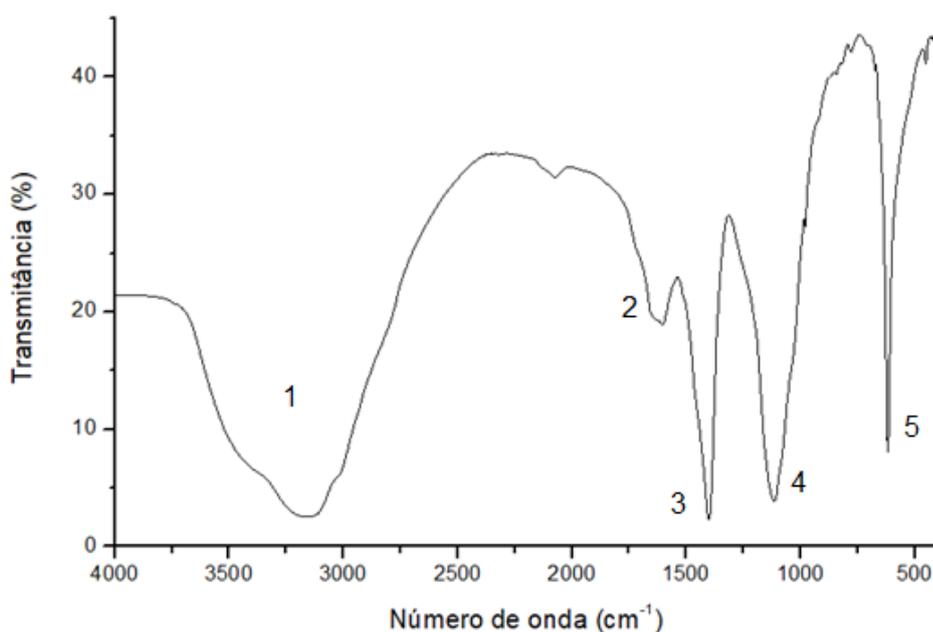
A Equação 5 foi utilizada para calcular a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) ( $\text{mg.g}^{-1}$  de tecido), em que  $C_f = C_e$  (concentração no equilíbrio). Os dados experimentais foram interpretados por meio de ajustes não lineares através das isothermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO

Os frutos da *Cinnamomum verum* J. Presl, possivelmente são também derivados de antocianinas, que contém um grupo  $\text{-C=O}$  em sua estrutura química, assim como os frutos da *Cinnamomum camphora* (L.) presl, presente no trabalho de Wang *et al.* (2016), já que pertencem a mesma família, *Laureacea*, e produzem frutos parecidos.

A Figura 5.1 apresenta o espectro do corante natural analisado em FTIR.



**Figura 5.1.** Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl.

Observa-se, além das hidroxilas ligadas à estrutura do corante, que existem moléculas de água hidratando o extrato, o que se caracteriza pela banda larga entre  $3600\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  (banda 1). Para essa banda também contribui as vibrações de estiramento C-H de carbonos  $\text{sp}^2$  da estrutura da antocianina, entretanto, dada a quantidade de hidroxilas e de moléculas de água de hidratação, torna-se difícil a resolução do espectro. O grupo  $\text{-C=O}$  presente no extrato de corante possivelmente é caracterizado pela banda 2, em  $1705\text{ cm}^{-1}$  e apresenta comportamento semelhante

quando comparado aos estudos de Chang *et al.* (2013) e Wang *et al.* (2016). A banda 3 deve-se às vibrações de estiramento de ligações C=C de anéis aromáticos bem como deformações em anéis e a banda 4, deve-se ao estiramento C-O de ésteres (CHANG *et al.*, 2013). A banda 5 pode ser devida a vibrações de deformação angular fora do plano de ligações C-H de anéis aromáticos e vibrações em anéis polissubstituídos (WAHYUNINGSIH *et al.*, 2017), bem como também podem ser devida a componentes não corantes antocianínicos que podem ter sido extraídos junto com o corante durante o processo de extração, já que não foi realizada a etapa de purificação do corante em coluna de adsorção.

## **5.2 TINGIMENTO DE LÃ COM CORANTE NATURAL EXTRAÍDO DO FRUTO DA *Cinnamomum verum***

O extrato de corante obtido através da extração do fruto da *Cinnamomum verum* apresentou pH 3,2, que após ser ajustado com hidróxido de sódio, foi utilizado nas diferentes condições de tingimento conforme apresentado no planejamento experimental (Tabela 4.1).

As cores dos tecidos de lã tintas e suas respectivas coordenadas CIELab estão apresentadas na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1.** Coordenadas de cor CIELab e representação da cor obtida após o tingimento dos tecidos de lã

Ensaio	L*	a*	b*	Cor
1	72,22	0,83	23,05	
2	70,35	2,10	21,99	
3	72,51	0,54	22,71	
4	67,82	1,34	23,59	
5	67,77	1,22	22,90	
6	64,52	1,83	23,44	
7	68,85	0,84	22,57	
8	63,33	1,98	23,44	
9	69,11	0,65	23,33	
10	71,67	0,50	23,22	
11	69,75	0,61	23,15	

Fonte: Elaborado pelo autor.

(L\* – luminosidade; a\* – variação entre verde e vermelho; b\* – variação entre azul e amarelo)

As amostras de lã tintas com o fruto da *Cinnamomum verum* apresentaram diferentes colorações.

Comparando as coordenadas de cor das amostras, verificou-se que a cor obtida na amostra do ensaio 8 foi a mais escura (menos luminosidade L\*). Esse resultado provavelmente indica que nessas condições de tingimento houve maior quantidade de corante adsorvida pelo tecido de lã.

Para confirmar a condição ideal do tingimento de lã realizou-se o cálculo de intensidade de cor das amostras (IC) conforme a seção 4.3.

O planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> possibilitou verificar a influência de cada parâmetro na variável resposta (IC) no processo de tingimento do tecido de lã com o corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl. Na Tabela 5.2 observa-se que o maior valor da variável resposta encontra-se no ensaio 8, realizado em pH 4, a 100 °C por 60 minutos, resultando numa intensidade de cor de 365,04. Esses resultados estão de acordo com a Tabela 5.1 e com os estudos de Meksi *et al.* (2012) e Wang *et al.* (2016) para o tingimento de lã.

**Tabela 5.2.** Planejamento experimental 2<sup>3</sup> para o tingimento dos tecidos de lã.

Ensaio	Tempo (min)	pH	Temp. (°C)	IC
1	-	-	-	208,23
2	+	-	-	230,57
3	-	+	-	206,85
4	+	+	-	287,96
5	-	-	+	271,94
6	+	-	+	342,62
7	-	+	+	252,11
8	+	+	+	365,04
9	0	0	0	277,31
10	0	0	0	274,96
11	0	0	0	270,81

A Tabela 5.2 também apresenta que as elevadas intensidades de cor dos tecidos de lã possivelmente são devido à grande quantidade de grupos funcionais que estão presentes na estrutura da lã (BROADBENT, 2001).

O efeito principal das variáveis em relação à resposta (IC) e os coeficientes da regressão linear de cada variável, pelo *software Statistica* estão apresentados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3.** Efeito das variáveis e coeficientes da regressão linear sobre a variável resposta para o tingimento de lã com corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl.

Variável	Efeito	p-valor	Coeficiente	Coeficiente de erro
Média/Intercepto	271,67	0,000013	271,67	0,992357
(1) Tempo	71,77	0,001050	35,88	1,163642
(2) pH	14,65	0,024319	7,33	1,163642
(3) Temperatura	74,53	0,000974	37,26	1,163642
Interação 1 x 2	25,26	0,008385	12,63	1,163642
Interação 1 x 3	20,04	0,013220	10,02	1,163642
Interação 2 x 3	-13,36	0,029051	-6,67	1,163642

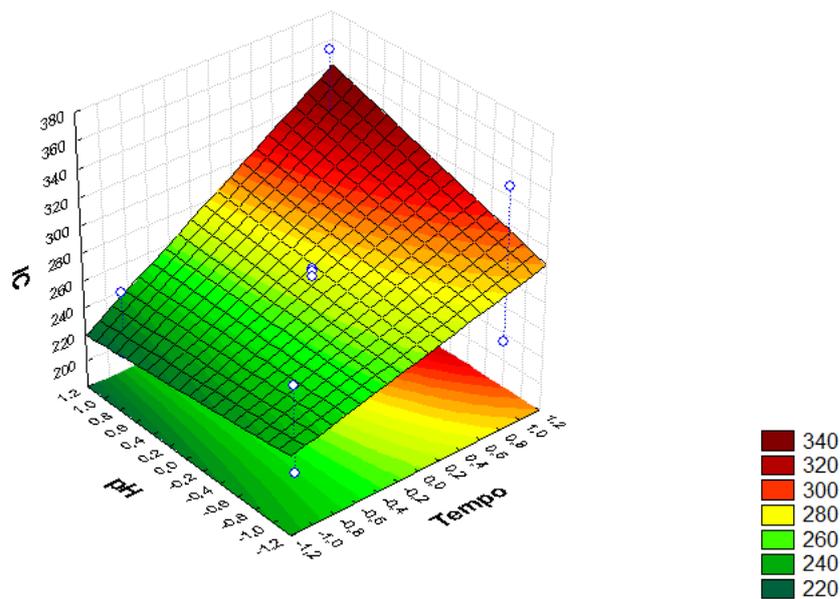
Os resultados indicam que todos os fatores tempo, temperatura, pH e suas respectivas interações, produzem efeitos significativos, considerando um nível de significância de 0,05, ou seja, 95% de confiabilidade, uma vez que todos esses fatores apresentaram p-valor < 0,05.

A Equação 5.1 mostra a regressão (modelo linear) considerando os fatores em níveis codificados.

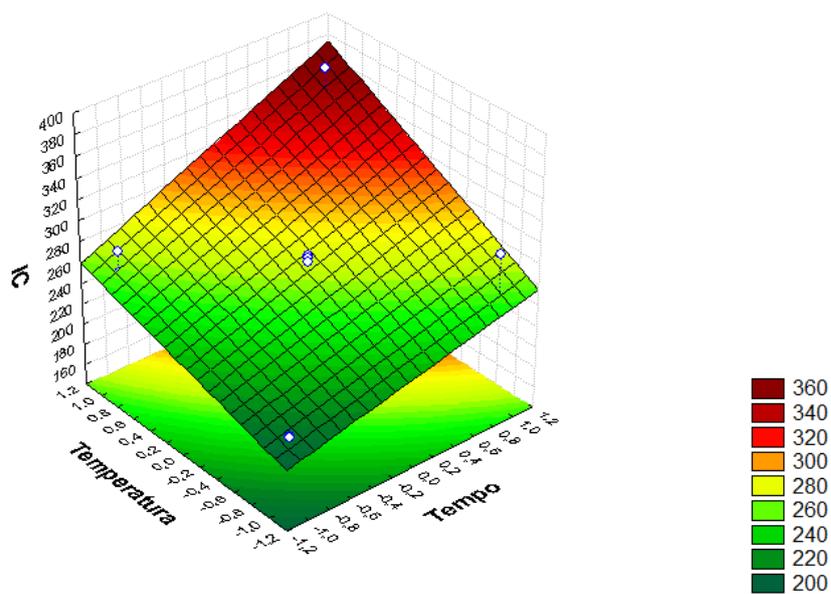
$$IC = 271,67 + 71,77.t + 14,65.pH + 74,53.T + 25,26.t.pH + 20,04.t.T - 13,36.pH.T \quad (5.1)$$

em que t é o tempo (min) e T a temperatura (°C).

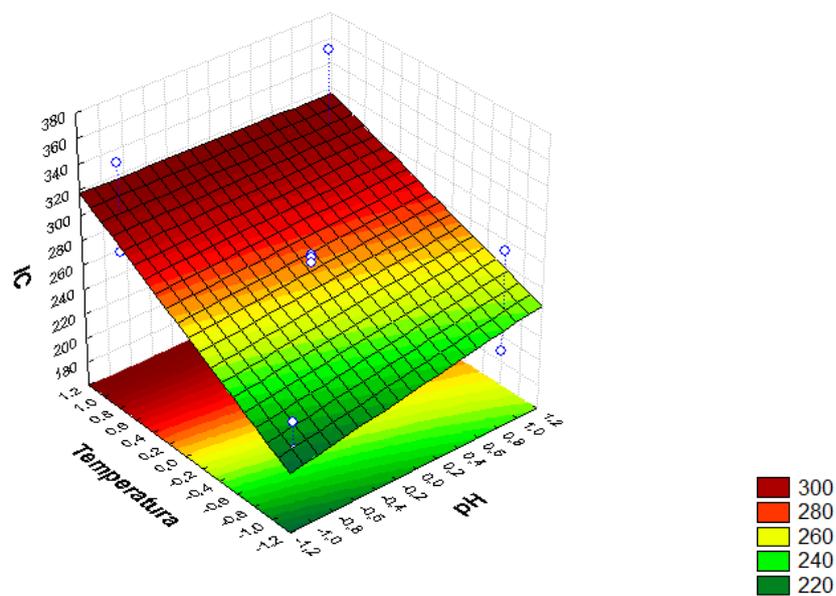
Também é possível observar que os efeitos principais de tempo, pH e temperatura sobre a intensidade de cor foram positivos, indicando que ao diminuir esses parâmetros, o valor da variável resposta (IC) diminui. Isso pode ser observado nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4, nas quais apresentam as superfícies de respostas das interações entres os parâmetros analisados, e estão de acordo com os dados experimentais obtidos.



**Figura 5.2.** Superfície de resposta Tempo x pH.



**Figura 5.3.** Superfície de resposta Tempo x Temperatura.



**Figura 5.4.** Superfície de resposta pH x Temperatura.

A análise de variância (ANOVA) está apresentada na Tabela 5.4 para o tingimento de lã, e é possível verificar que o modelo proposto é significativo.

**Tabela 5.4.** ANOVA para os resultados IC do tingimento de lã com corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl.

	SQ	GL	MQ	F <sub>calc</sub>	p-valor
(1) Tempo	10300,43	1	10300,43	950,88	0,001050
(2) pH	429,25	1	429,25	39,63	0,024319
(3) Temperatura	11107,95	1	11107,95	1025,43	0,000974
Interação 1 x 2	1275,63	1	1275,63	117,76	0,008385
Interação 1 x 3	803,20	1	803,20	74,15	0,013220
Interação 2 x 3	356,71	1	356,71	32,93	0,029051
Regressão	24273,17	6	4045,53	189,11	0,000074
Falta de ajuste	63,90	2	1089,15	2,95	0,253165
Erro Puro	21,67	2	438,23		
Resíduo	85,57	4	21,29		
Total	24358,74	10			

(SQ – Soma Quadrática; GL – Graus de Liberdade; MQ – Média Quadrática; F<sub>calc</sub> – F calculado).

Valores dos coeficientes de determinação do modelo:

Teste F para regressão:

➤  $F_{\text{tab}(6;4;0,05)} = 6,16$

➤  $F_{\text{calc}} = 189,11$

➤  $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 30,70$

➤  $R^2 = 0,99649$

➤  $R^2_{\text{ajustado}} = 0,99122$

O teste F aponta que a relação de  $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$  foi de 30,70 e, portanto, se encontra acima de 10, que é o valor mínimo considerado ideal por Montgomery (2013), indicando que houve um ajuste adequado do modelo linear.

O mesmo ocorre devido ao baixo resultado do p-valor da regressão e também pelo elevado p-valor da falta de ajuste que foi não significativa, e o modelo linear, portanto, é adequado. Outro fato que comprova, são os valores dos coeficientes de determinação do modelo que se encontram muito próximos.

Para verificar a qualidade do ajuste estatístico, as Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam os gráficos de resíduos versus valores previstos, de resíduos na sequência dos experimentos e de probabilidade normal dos resíduos, para o tingimento de lã.

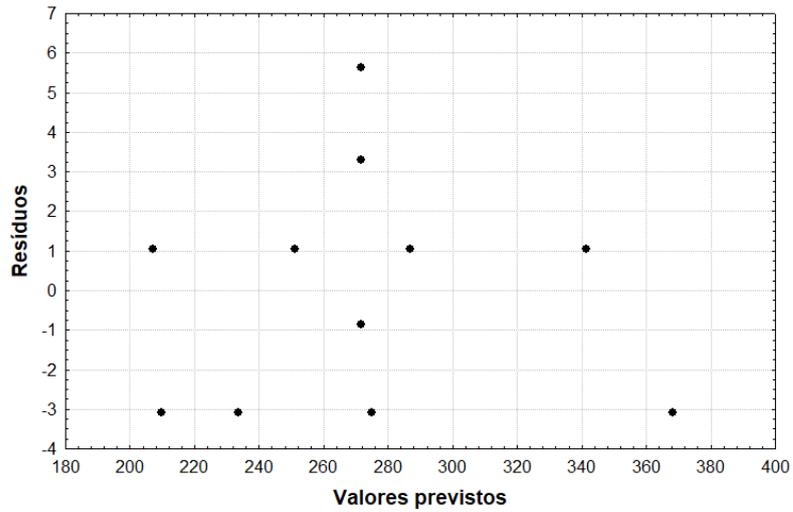


Figura 5.5. Gráfico de resíduos versus valores previstos.

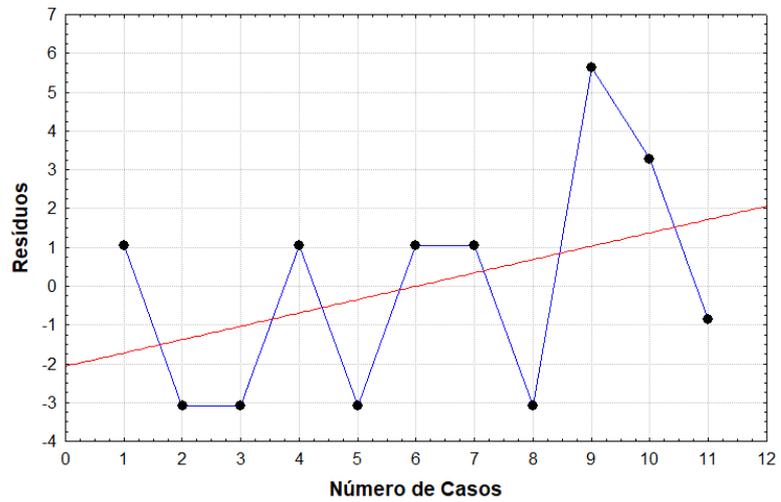


Figura 5.6. Gráfico de resíduos na sequência dos experimentos.

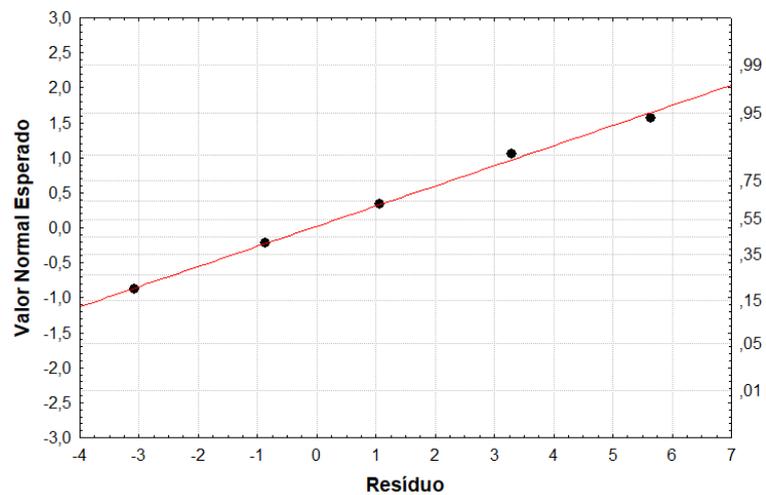


Figura 5.7. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.

Os gráficos anteriores permitem verificar que os valores e os desvios apresentam aleatoriedade dos resíduos, ou seja, estão distribuídos com regularidade, nos quais os valores positivos e negativos estão ordenados homogeneamente. E o gráfico de probabilidade normal indica a ausência de *outliers*, que são valores atípicos, muito afastados da reta. Essas análises e resultados também confirmam a adequação do ajuste estatístico.

### 5.3 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE TINGIMENTO

Os resultados dos ensaios sobre a influência do pH na adsorção do corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* na fibra de lã apresentam que ocorre bom esgotamento do corante nas condições ácidas estudadas (ÖNAL, 1996). O maior valor de IC foi obtido em pH 4. O efeito do pH no banho de tingimento pode ser atribuído à correlação entre a estrutura do corante e a fibra de lã. A lã possui caráter anfotérico e em pH < 4,6 (ponto isoelétrico da lã), as fibras de lã apresentam grupos aminos terminais (-NH<sub>2</sub>) protonados, que pode facilmente atrair as moléculas do corante presente no banho (MEKSI *et al.*, 2012. DAS *et al.*, 2007; KAMEL *et al.*, 2005).

Nestas condições, segundo o estudo de Wang *et al.* (2016), o grau de ionização dos corantes naturais pode aumentar em condições ácidas e, portanto, leva a uma alta absorvância. Considerando a estabilidade dos corantes naturais ao ácido e o ponto isoelétrico do tecido de lã, o pH 4 se apresentou como valor ideal para o tingimento de tecidos de lã. Dessa maneira verifica-se que a protonação foi maior para a solução de corante em pH 4, no qual resultou em um aumento na absorção do corante, ou seja, maior valor de IC.

O efeito da temperatura no tingimento das amostras de lã apresentou que o aumento da temperatura aumentou a quantidade de corante adsorvido pelo tecido. Geralmente, o aumento na absorção de corante resulta em maior intensidade de cor e isso pode ser explicado pelo inchaço das fibras e, portanto melhora e aumenta a mobilidade (difusão) das moléculas de corante. A elevação da temperatura do banho de tingimento, portanto, ocasiona maior difusão do corante e é representada pelo aumento na energia cinética molecular (MEKSI *et al.*, 2012; KAMEL *et al.*, 2005;

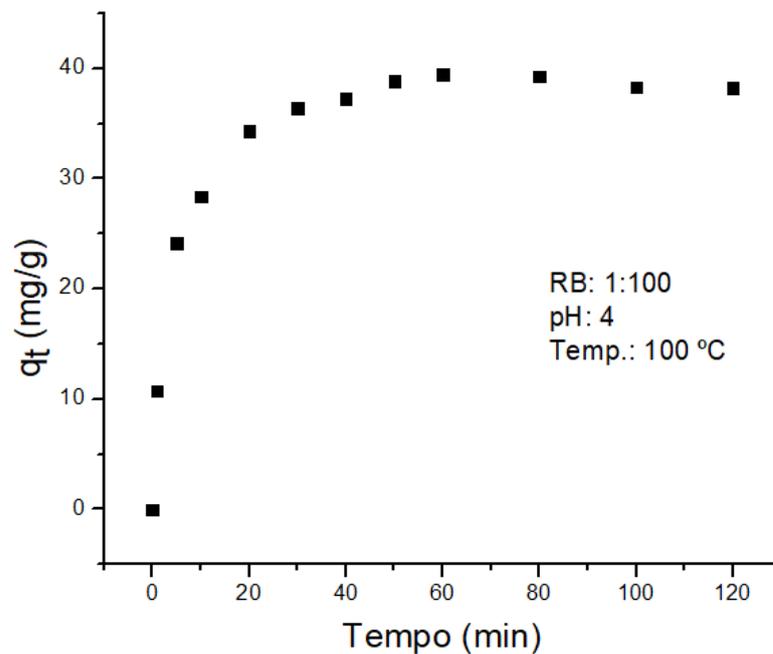
VIEIRA *et al.*, 2009). Dessa maneira o melhor resultado para intensidade de cor (IC) foi obtido através da maior temperatura avaliada, de 100 °C.

Ao analisar o efeito do tempo de tingimento observa-se que a intensidade de cor (IC) aumenta à medida que o tempo aumenta, de modo que, a intensidade de cor foi muito maior nos ensaios de tempo mais longo, de 60 min, quando são comparadas com os ensaios que possuem os outros parâmetros (pH e temperatura) iguais e menor tempo. Nos estudos de Meksi *et al.* (2012) e Kamel *et al.* (2005), também foi possível observar que os melhores rendimentos de cor para os tingimentos dos tecidos de lã com corantes naturais foram obtidos em tempos mais longos.

Para Wang *et al.* (2016), com o intuito de otimizar as condições de tingimento de tecidos de lã com corante natural, investigaram os efeitos da temperatura de tingimento e do tempo de absorção. Os resultados apresentaram que a absorção de corante aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de tingimento, obtendo melhor resultado em 100 °C durante 60 min. Dessa maneira comprova que houve aumento (inchaço) das fibras de lã, principalmente a altas temperaturas e durante longo tempo e ocorreu uma maior difusão de corante no interior das fibras de lã.

#### **5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO**

O tempo de equilíbrio foi encontrado em 60 minutos para o tingimento dos tecidos de lã, como se observa na Figura 5.8. A adsorção do corante natural no tecido de lã ocorreu mais rapidamente nas fases iniciais do tempo de contato e diminui gradualmente com o tempo até atingir o equilíbrio e permanecer constante. O mesmo comportamento e tempo de equilíbrio foi observado nos estudos de Silva *et al.* (2013) para o tingimento de seda e lã com corante natural *Allium Cepa*. E resultados com a mesma conduta foram observados também nos trabalhos de Septhum *et al.* (2009), Wang *et al.* (2016) e Samanta e Konar (2011).



**Figura 5.8.** Efeito do tempo de contato da cinética de adsorção do corante extraído do fruto da *Cinnamomum verum* nos tecidos de lã.

Para verificar o mecanismo de controle do processo de adsorção, foram utilizadas as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem a fim de testar os dados experimentais. A Tabela 5.5 apresenta os resultados quantitativos dos ajustes não lineares.

**Tabela 5.5.** Parâmetros das cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (mg/g.min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
0,18283	37,79	0,97089	0,00743	40,33	0,99382

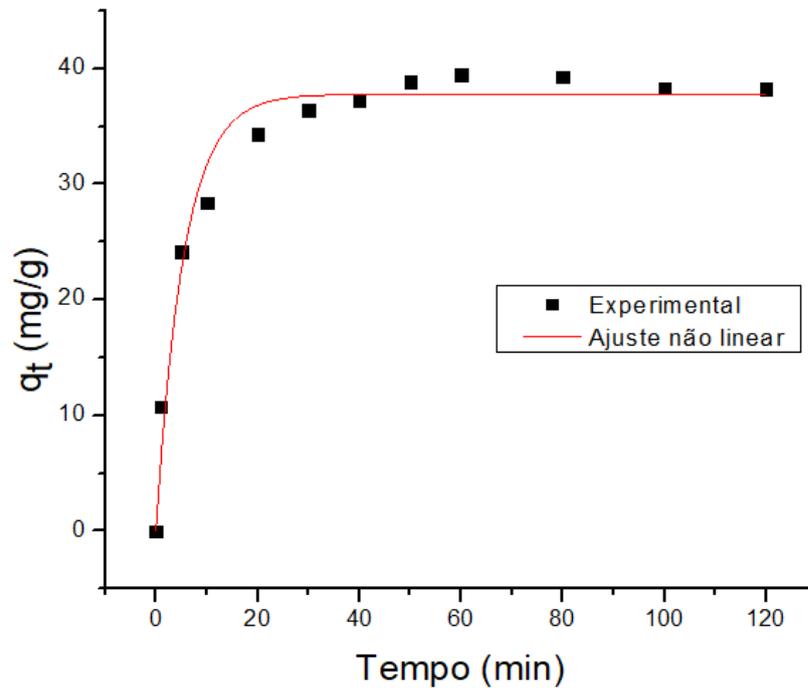
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) foram obtidos através da adequação dos dados experimentais, e como se observa, esse resultado foi maior para o modelo de pseudo-segunda ordem. As constantes de taxa de adsorção  $k_1$  e  $k_2$  foram calculadas de acordo com a inclinação das linhas.

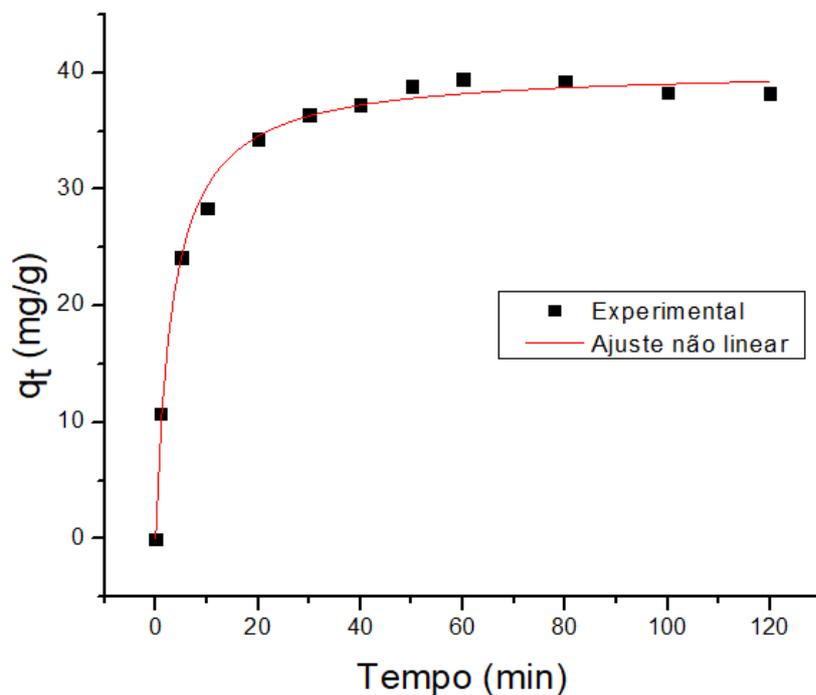
Dessa maneira os resultados demonstram que o comportamento de adsorção do corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl no tecido de lã se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. É possível dizer que

este modelo descreve bem a adsorção do corante natural nas fibras do tecido em análise.

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os ajustes não lineares dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os tingimentos dos tecidos de lã.



**Figura 5.9.** Cinética de adsorção não linear do modelo de pseudo-primeira ordem.



**Figura 5.10.** Cinética de adsorção não linear do modelo de pseudo-segunda ordem.

As Figuras 5.9 e 5.10 e a Tabela 5.5, propõem que é predominante o mecanismo de adsorção de pseudo-segunda ordem e a taxa global de adsorção de corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl em tecido de lã é mais provável de ser controlada pelo processo de adsorção química (CHAIRAT *et al.*, 2005). O melhor ajuste pelo modelo de pseudo-segunda pode ser justificado devido à atração química relatada nos estudos de Wang *et al.* (2016) e Das *et al.* (2007).

## 5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção referente aos tingimentos de lã foram realizadas em temperatura de 100 °C.

Os parâmetros de regressão para os modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich para os tingimentos das fibras de lã estão apresentados na Tabela 5.6. O modelo de Langmuir também foi utilizado, porém, não houve ajuste dos dados experimentais para esse modelo.

**Tabela 5.6.** Parâmetros dos modelos termodinâmicos de Freundlich e Langmuir-Freundlich para o tingimento da lã.

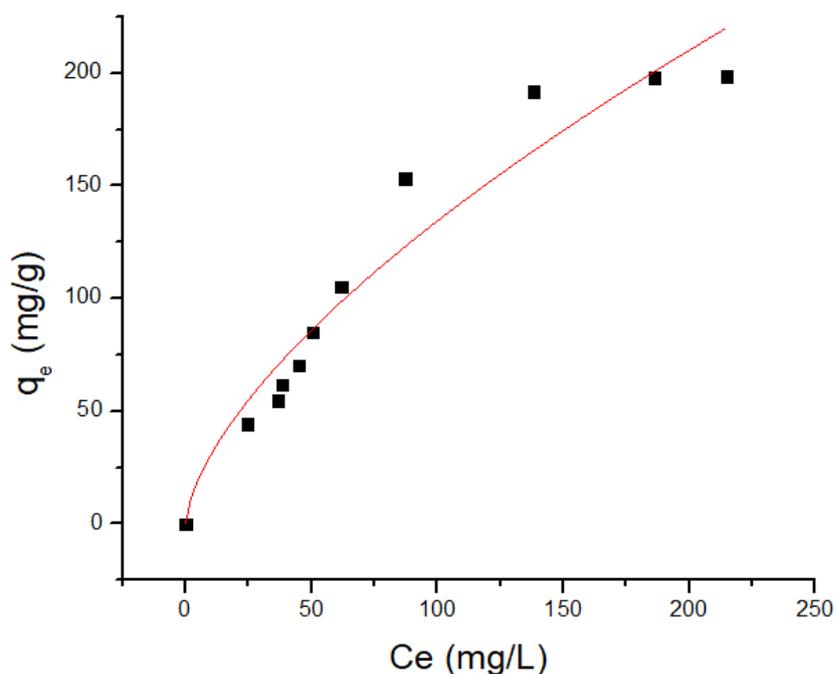
Freundlich			Langmuir-Freundlich			
$K_F$ (mg/g.min)	N	$R^2$	$K_{LF}$ (L/mg)	$q_{max}$ (mg/g)	n	$R^2$
6,8874	1,55	0,93783	0,01605	221,65	1,99	0,98917

Fonte: Elaborado pelo autor.

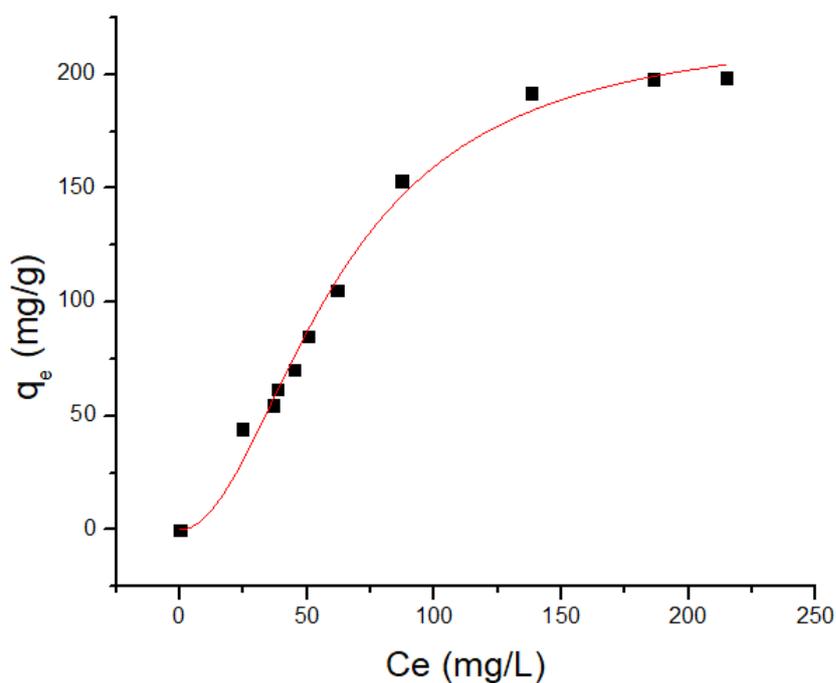
Os resultados indicam que os dados de equilíbrio foram melhores ajustados para o modelo de Langmuir-Freundlich.

O valor de n maior que um, pode representar a formação de uma monocamada seguida pela formação de multicamadas, indicando que ocorre uma forte adsorção sobre a fibra de lã. Estes resultados também estão de acordo com a boa solidez à lavagem, discutida na seção 5.6, indicando mais uma vez que no processo de tingimento predomina a adsorção química.

As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam os ajustes não lineares dos modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir-Freundlich



**Figura 5.11.** Isotherma de adsorção não linear do modelo de Freundlich.



**Figura 5.12.** Isotherma de adsorção não linear do modelo de Langmuir-Freundlich.

A inclinação inicial das isotermas pode ser classificada como do tipo S2 de acordo com Giles *et al.* (1960), e essas características se assemelham com os estudos de Silva *et al.* (2013). No início das isotermas é visto um platô curto, o qual

significa que a afinidade das moléculas de corante é quase a mesma para mais moléculas de corante como para os sítios iniciais dos tecidos. Para Silva *et al.* (2013), possivelmente isto é a primeira evidencia de um processo de quimissorção em multicamadas após a formação de monocamada correspondente às forças eletrostáticas que envolvem as moléculas de corante, o tecido e o mordente. O segundo platô é mais pronunciado e a segunda elevação são remetidos ao desenvolvimento da monocamada como uma nova superfície, onde a adsorção química também pode acontecer. Portanto, o segundo platô caracteriza a saturação desta nova superfície, e fica comprovada a contribuição da monocamada e das camadas seguintes através deste comportamento.

O modelo de Freundlich está relacionado com o processo de adsorção em multicamadas, enquanto que o modelo de Langmuir representa com êxito os dados de equilíbrio em que se prevalece o processo de adsorção química, constituindo uma monocamada de corante no tecido de lã. Provavelmente, a monocamada é formada através da interação entre os grupos amino das fibras proteicas e os grupos hidroxila do corante (VINOD *et al.* 2011). A monocamada atua como sítios para a adsorção mais fraca de corantes, formando assim, multicamadas de corantes. A multicamada é formada por quimissorção de outros radicais que interagem com o corante.

Dessa maneira, assim como observado nos estudos de Silva *et al.* (2013), o modelo de Langmuir-Freundlich enfatiza a importância de ambos os fenômenos (fisissorção e quimissorção) e pode ser utilizado para descrever os dados experimentais de equilíbrio do tingimento de lã com corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl.

## **5.6 SOLIDEZ A LAVAGEM**

Os graus de solidez à alteração da cor e à transferência da cor no tecido-testemunha são classificados por números, que variam entre 1 e 5, sendo que a nota 1 representa grande alteração/transferência de cor (grau mais baixo) e a nota 5 representa nenhuma alteração/transferência de cor (grau mais alto), existem também valores intermediários 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5.

Os resultados de solidez à lavagem dos tecidos de lã tintos com o corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* nas condições de tingimento otimizadas no planejamento experimental 2<sup>3</sup> com e sem o mordente alumínio de potássio foram aceitáveis, estando no intervalo 4 a 5 (pouca ou nenhuma mudança) para os tecidos de lã, conforme indicado na Tabela 5.7. É possível verificar também que a utilização do mordente não influenciou significativamente nos resultados de alteração de cor, obtendo um aumento de apenas meio índice para a pré-mordentagem, indicando que a quimissorção é entre a fibra e o corante. Para os outros métodos não houve aumento nos índices de alteração de cor, validando, portanto, que a pré-mordentagem é o melhor método, conforme os estudos de Onal (1996) e Wang *et al.* (2016).

No método de pré-mordentagem, o mordente interagiu com a fibra do tecido de lã, aumentando os locais de tingimento no qual o corante natural foi absorvido com facilidade para a formação de um complexo entre lã, mordente e corante. Dessa maneira, o corante natural foi fixado no tecido de lã por meio de um complexo formado (WANG *et al.*, 2016).

Para os índices de transferência de cor, não houve alteração com o uso do mordente. Estes resultados podem ser comparados com os estudos de Mongkholrattanasit *et al.* (2011), que obtiveram resultados de que o mordente alumínio de potássio apresenta pouca influência na fixação do corante de eucalipto nas fibras proteicas, com notas de solidez à alteração e transferência de cor de 4 sem o uso do mordente e 4-5 ao aplicar alumínio de potássio nos tecidos de lã e seda.

Tabela 5.7. Notas de solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã.

Método	Solidez à Lavagem		
	Alteração de cor	Transferência no algodão	Transferência na lã
Sem mordente	4	5	4-5
Pré-mordentagem	4-5	5	5
Pós-modentagem	4	4-5	4-5
Mordentagem simultânea	4	4-5	4-5

Fonte: Elaborado pelo autor.

As boas propriedades de solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã pré-mordentados e tintos com o corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl indicam que o mordente alúmen de potássio poderia melhorar a afinidade entre o corante natural e o tecido de lã. Os índices de solidez da cor foram satisfatórios diante das exigências têxteis.

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos no presente estudo, o corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* apresentou eficácia no tingimento de tecido de lã, proporcionando cor ao tecido. Além disso, este fruto é uma parte da árvore que normalmente não é consumido, e pode então, ser utilizado para obtenção de corante natural e posteriormente aplicado ao processo de tingimento de tecidos.

De acordo com a análise de variância (ANOVA) verificou-se que o modelo proposto foi significativo e os fatores de tempo, pH e temperatura foram úteis para explicar os resultados observados da variável resposta (IC).

O melhor resultado do tingimento do tecido de lã foi alcançado através de uma temperatura de 100 °C, pH 4 e durante um tempo de 60 minutos, no qual apresentou maior intensidade de cor no tecido tingido, ou seja, maior quantidade de corante foi adsorvida nas fibras do tecido por meio dessas condições.

A taxa de adsorção do corante natural extraído do fruto da *Cinnamomum verum* no início foi alta e posteriormente apresentou um ritmo mais lento, até atingir um efeito constante. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem melhor representou os dados experimentais da fibra de lã com o corante utilizado e indicou que o tingimento desta fibra pode ser controlado pelo processo de adsorção química.

Para as isotermas de adsorção do tingimento, o modelo de Langmuir-Freundlich pode ser aplicado para representar e descrever os dados de equilíbrio das fibras de lã.

Os ensaios de solidez da cor à lavagem apresentaram bons resultados e a utilização do mordente alúmen de potássio não indicou melhoras tão significativas nos índices de alteração e transferência de cor, comprovando que o tingimento de lã com o corante utilizado no presente trabalho pode ser realizado com sucesso sem a presença de mordentes.

## 7 SUGESTÕES

Para continuidade do trabalho de pesquisa, sugere-se avaliar o tingimento de tecido de seda com o corante extraído do fruto da *Cinnamomum verum* J. Presl., avaliar outras condições tingimento que podem interferir nos resultados, como por exemplo, concentração inicial de corante, adição de sal, entre outras, utilizar outros tipos de mordentes, como por exemplo, o sulfato ferroso e o sulfato de alumínio e até mesmo biomordentes, com o intuito de analisar se ocorre aumento da fixação do corante no tecido em análise. E ainda, realizar cinéticas de adsorção e isothermas de adsorção em três temperaturas diferentes, a fim de determinar os parâmetros termodinâmicos, como, entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), para analisar o mecanismo de adsorção.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 105-C06**: Ensaio de solidez da cor: Parte C06: Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial. Rio de Janeiro: ABNT, 2006c.
- ABRAHANT, E. N. **Dyes and Their Intermediates**. Londres. Edward Arnold Ltda, 1977.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. **Química Nova**. v. 19, n. 3, p. 320, 1996.
- ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. 1 Ed., Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian, 1984a.
- ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M.; **Manual de engenharia têxtil**. Lisboa. Gráfica de Coimbra, v.2, p. 695-830, 1987.
- ASPLAND, J. R. **Colorants: Dyes**. In: NASSAU, K. **Color for Science, Art and Technology**. New York. Elsevier, p.313-344, 1998.
- BANAT, I. M. *et al.* **Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review**. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.
- BARCELOUX, D. G. **Medical Toxicology of Natural Substances: Foods, Fungi, Medicinal Herbs, Toxic Plants, and Venomous Animals**. Hoboken, NJ. John Wiley & Sons, p. 39-43, 2008.
- BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. **Handbook of Natural Colorants**, England. John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- BESSLER, K. E; NEDER, A. V. **Química em Tubos de Ensaio: Uma Abordagem para Principiantes**. São Paulo. Edgard Blücher, p. 175, 2004.
- BLANC, P. **Les pigments rouges de Monascus**. **Biofutur**, v.183, p.34-36, 1998.
- BROADBENT, A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. Canada: Society of Dyers and Colourists, 2001.
- CHAIRAT, M.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHANI, V. **An adsorption and kinetic study of lac dyeing on silk**. *Dyes and Pigments*, v. 64, n. 3, p. 231-241, 2005.
- CHANG, H.; KAO, M. J.; CHEN, T. L.; CHEN, C. H.; CHO, K. C.; LAI, X. R.; **Characterization of Natural Dye Extracted from Wormwood and Purple Cabbage for Dye-Sensitized Solar Cells**, *International Journal of Photoenergy*. v. 2013, p. 1-8, 2013.

- CHATTOPADHYAY, S. N.; PAN, N. C.; ROY, A. K.; SAXENA, S.; KHAN, B. A. **Development of natural dyed jute fabric with improved color yield and UV protection characteristics.** *The Journal of The Textile Institute*, v. 104, n. 8, p. 808-818, january. 2013.
- CRISTEA, D.; VILAREM, G. **Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn.** *Dyes and Pigments*, v. 70, n. 3, p. 238–245, december. 2006.
- DAS, D.; MAULIK, S. R.; BHATTACHARYA, S. C. **Dyeing of wool and silk with Bixa orellana.** *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, v. 32, n. 3, p. 366-372, september. 2007.
- DUFF, D. G.; SINCLAIR, R. S.; STIRLING, D. **The fastness to washing of some natural dyestuffs on wool.** *Stud. Conserv.*, v. 22, n. 4, p. 170–176, 1977.
- FARIZADEH, K.; MONTAZER, M.; YAZDANSHENAS, M. E.; RASHIDI, A.; MALEK, R. M. A. **Extraction, Identification and Sorption Studies of Dyes from Madder on Wool.** *Journal of Applied Polymer Science*, 113, p. 3799-3888, 2009.
- FERREIRA, E. L. **Corantes naturais da flora brasileira – Guia prático de tingimento com plantas.** Curitiba: Optagraf Editora e Gráfica Ltda, 1998.
- FREUNDLICH, H. M. F. **Over the adsorption in solution.** *Journal of Physical Chemistry*, 57, p. 385-471, 1906.
- GAYLARDE, C. C.; BELLINASSO, M. L.; MANFIO, G. P.; **Biorremediação: Aspectos biológicos e técnicos da biorremediação de xenobióticos.** *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*. n. 34, 2005.
- GIACOMINI, F.; SILVA, A. B.; SILVA, M. G.; BARROS, M. A. S. D. **Estudo da alteração de tonalidade em tecidos de seda e lã tintos com corantes naturais submetidos ao teste de solidez da cor à lavagem.** *Química Têxtil*, v. 122, p. 30-44, 2016.
- GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. **Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.** *Journal of the Chemical Society*, p. 3963, 1960.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Revisão: Corantes Têxteis.** *Química Nova*. v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

- GUESMI, A.; BEN HAMADI, N.; LADHARI, N.; SAKLI, F. **Dyeing properties and colour fastness of wool dyed with indicaxanthin natural dye.** *Industrial Crops and Products*, v.37, n. 1, p. 493-499, august. 2011.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. **Comparisons of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents.** *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 76B, 1998.
- HORSTMANN, G. **Dyeing as a new environmental challenge.** *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v. 111, n. 6, p. 182-184, june. 1995.
- IBRAHIM, N. A. *et al.* **A new approach for natural dyeing and functional finishing of cotton cellulose.** *Carbohydrate Polymers*, v. 82, n. 4, p. 1205–1211, november. 2010.
- IQBAL, M. **Textile Dyes.** Pakistan. Rahber Publishers, 2008.
- JANOŠ, P.; COSKUN, S.; PILAROVA, V.; REJNEK, J. **Removal of basic (methylene blue) and acid (egacid orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings.** *Bioresource Technology*, v. 100, p. 1450–1453, 2009.
- JAYAPRAKASHA, G. K.; NEGI, P. S.; JENA, B. S.; JAGAN MOHAN RAO, L. **Antioxidant and antimutagenic activities of Cinnamomum zeylanicum fruit extracts.** *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 20, n. 3-4, p. 330–336, may. 2007.
- JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. **A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects.** *Journal of Contaminant Hydrology, USA*, 129-130, p.46-53, 2012.
- JOTHI, D. **Extraction of natural dyes from African marigold flower (Tagetes erecta L.) for textile coloration.** *Autex Res. J.*, v. 8, p. 49–53, 2008.
- KAMEL, M. M.; EL-SHISHTAWY, R. M.; YOUSSEF, B. M.; MASHALY, H. **Ultrasonic assisted dyeing. III. Dyeing of wool with lac as a natural dye.** *Dyes and Pigments*, v. 65, n. 3, p. 103–110, 2005.
- KANT, R. **Textile dyeing industry an environmental hazard.** *Natural Science*, v. 04, n. 01, p. 22–26, january. 2012.
- KATARZYNA, S. P.; KOWALINSKI, J. **Light fastness properties and UV protection factor of naturally dyed linen, hemp and silk.** In:

- INTERNACIONAL CONFERENCE ON FLAX AND OTHERS BAST PLANTS. Canada, 2008.
- KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA. A. F. I. **Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review.** *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 2, p. 963-979, january. 2012.
- KHOUNI, I. *et al.* **Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes.** *Desalination*, v. 268, n. 1-3, p. 27–37, march. 2011.
- KONGKACHUICHAY, P.; SHITANGKON, A.; CHINWONGAMORN, N. **Thermodynamics of adsorption of laccaic acid on silk.** *Dyes and Pigments*, 53, 2002.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- LAGERGREN, S. **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, K. Sven.** *Vetenskapsakad. Handl*, 24, p. 1-39, 1898.
- LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of the American Chemical Society*, 40, p.1361-1382, 1918.
- LEITNER, P.; FITZ-BINDER, C.; MAHMUD-ALI, A.; BECHTOLD, T. **Production of a concentrated natural dye from Canadian Goldenrod (*Solidago canadensis*) extracts,** *Dyes and Pigments*, n. 93, p. 1416-1421, april. 2012.
- MALUF, E.; KOLBE, W. **Dados Técnicos para a Indústria Têxtil.** 2.ed. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2003.
- MARCUS, R. T. **The measurement of color. In: Color for Science, Art and Technology.** Amsterdam. Elsevier Science, p. 31–96, 1998.
- MEKSI, N.; HADDAR, W.; HAMMAMI, S.; MHENNI, M. F. **Olive mill wastewater: A potential source of natural dyes for textile dyeing.** *Industrial Crops and Products*, v. 40, n. 1, p. 103-109, november. 2012.
- MINOLTA, K. **Comunicação precisa da cor: controle de cor da percepção à instrumentação.** Asaka. Konica Minolta Sensing, 2007.
- MIRJALILI, M.; NAZARPOOR, K.; KARIMI, L. **Eco-friendly dyeing of wool using**

- natural dye from weld as co-partner with synthetic dye.** *Journal of Cleaner Production*, v. 19, p. 1045–1051, June. 2011.
- MONGKHOLRATTANASIT, R.; KRYSTUFEK, J.; WIENER, J.; VIKOVÁ, M. **Natural dyes from Eucalyptus leaves and application for wool fabric dyeing by using padding techniques.** In: KUMBASAR, E. P. A. *Natural Dyes*. Croácia: In Tech, p. 57-78, 2011b.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments.** 8th. Ed. – New York, USA: John Wiley & Sons, 2013.)
- NEEDLES, H. L. **Textile fibers, dyes, finishes and processes: A concise guide.**  
Davis: University of California, 1986.
- ÖNAL, A. **Extraction of Dyestuff from Onion (*Allium cepa* L.) and its Application in the Dyeing of Wool, Feathered-Leather and Cotton.** *Turkish Journal of Chemistry*, 20, p. 194-203, 1996.
- ORWA, C.; MUTUA, A.; KINDT, R.; JAMNADASS, R.; ANTHONY, S. **Agroforestry Database: a tree reference and selection guide version 4.0.** Kenya. World Agroforestry Centre, 2009.
- PERKINS, W. S. **Textile Coloration and Finishing.** Durham. Carolina Academic Press, 1996.
- PETERS, R. H. **Textile Chemistry.** v. 3, Amsterdam. Elsevier, 1975.
- PEZZOLO, D. B. **Tecidos: História, Tramas, Tipos e Usos.** São Paulo. Editora Senac, 2007.
- RAISANEN, R.; NOUSIAINEN, P.; HYNINEN, P. H. **Emodin and Dermocyanin Natural Anthraquinones as Mordant Dyes for Wool and Polyamide.** *Tex. Res. J.*, v. 71, n. 11, p. 1016–1022, 1 Nov. 2001.
- RIBEIRO, V. A. S. **Fotodegradação de efluentes têxteis catalisada por ZnO.** Maringá: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2010. Dissertação (Mestrado).
- ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.** *Bioresour Technol*, v. 77, n. 3, p. 247-255, May. 2001.

- ROSSI, T.; ALMEIDA, R. S. R.; BRITO, J. O.; BITTENCOURT, E.; FARIA, P. N.; DIAS, C. T. S. **Resíduo Efluente com Corante Natural Têxtil**. IN: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 3, 2011, São Paulo. Cleaner Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World, 2011.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: Wiley, 1984.
- SALEM, V.; DE MARCHI, A.; MENEZES, F. G. **Beneficiamento Têxtil na Prática**. São Paulo. Golden Química do Brasil, 2005.
- SALEM, V. **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. São Paulo. Blucher: Golden Tecnologia, 2010.
- SAMANTA, A. K.; AGARWAL, P. **Application of natural dyes on textiles**. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, v. 34, p. 384-399, december. 2009.
- SAMANTA, A. K.; KONAR, A. **Dyeing of textiles with natural dyes**. In: Kumbasar, E. A. *Natural Dyes*. Croácia. Intech, p. 29–57, 2011.
- SARKAR, A. K. **An evaluation of UV protection imparted by cotton fabrics dyed with natural colorants**. *BMC Dermatol*, v. 4, n. 1, p. 15, november. 2004.
- SEPTHUM, C.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHANI, V. **An Adsorption Study of Alum-morin Dyeing onto Silk Yarn**. *Fibers and Polymers*, v.10, n.4, p. 481-487, 2009.
- SIVA, R. **Status of natural dyes and dye-yielding plants in India**. *Current Science*, v. 92, n. 7, p. 916–925, april. 2007.
- SCHULTE, N. K.; LOPES, L. **Sustentabilidade ambiental: um desafio para a moda**. v. 1, n. 2, p. 30-42, 2008.
- SILVA, A. B.; SILVA, M. G.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. **Dyeing Mechanism of wool and silk extract of *Allium cepa***. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p. 715–720, 2013.
- SIVAKUMAR, V.; LAKSHMI ANNA, J.; VIJAYEESWARRI, J.; SWAMINATHAN, G. **Ultrasound assisted enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather**. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 16, n. 6, p.782–789, august. 2009.

- SOUZA, A. A.; FARIAS, R. F. **Cinética Química: Teoria e prática**. Ed. Átomo. Campinas, SP: 2008.
- ŠTĚPÁNKOVÁ, M., WIENER, J., RUSINOVÁ, K. **Decolourization of vat dyes on cottonfabric with infrared laser light**. *Cellulose*, v. 18, n. 2, p. 469–478, april. 2011.
- SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tóquio: Kodansha: Elsevier, 1990.
- TONIAL, I. B.; SILVA, E. L. **A Química dos Corantes Naturais: uma alternativa para o Ensino de Química**, 2008.
- VANKAR, P. S. **Handbook of natural dyes for industrial applications**. *Delhi: National Institute of Industrial Research*, 2007.
- VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P. DE; SILVA FILHO, E. C. DA; AIROLDI, C. J. **Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2–3, p. 1272-1278, july. 2009
- VINOD, K. N.; PUTTASWAMY. **Kinetic and adsorption studies of Indian siris (Albizia lebbeck) natural dye on silk**. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, India, v.35, p.159-163, 2010.
- VINOD, K. N.; PUTTASWAMY; GOWDA, K. N.; SUDHAKAR, R. **Extraction, identification and adsorption-kinetic studies of a natural color component from G. sepium**. *Natural Science*, v.2, n.5, p. 469-475, 2010.
- WANG, C.; LI, M.; ZHANG, L.; FU, S.; WANG, C. **Extraction of natural dyes from *Cinnamomum camphora* (L.) presl fruit and their application on wool fabric**. *Textile Research Journal*, v. 87, n. 20, september. 2016.
- WAHYUNINGSIH, S.; WULANDARI, L.; WARTONO, M. W.; MUNAWAROH, H.; RAMELAN, A. H. **The Effect of pH and Color Stability of Anthocyanin on Food Colorant**. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. v. 193, 2017.
- ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. **O descarte dos corantes têxteis**. *Ciência Hoje*. v. 29, n. 174, p. 61-64, january. 2001.