

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÊXTIL
CURSO DE ENGENHARIA TÊXTIL

André Luiz Marquardt

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE TINTORIAL DO CORANTE DE URUCUM EM
SUBSTRATO DE LINHO SOB INFLUÊNCIA DE DIFERENTES MORDENTES**

Blumenau

2022

André Luiz Marquardt

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE TINTORIAL DO CORANTE DE URUCUM EM
SUBSTRATO DE LINHO SOB INFLUÊNCIA DE DIFERENTES MORDENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia Têxtil do Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Têxtil.

Orientador(a): Prof^ª. Dr^ª. Catia Rosana Lange de Aguiar

Blumenau

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Marquardt, André Luiz

Avaliação da capacidade tintorial do corante de urucum em substrato de linho sob influência de diferentes mordentes / André Luiz Marquardt ; orientadora, Catia Rosana Lange de Aguiar, 2022.

84 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Engenharia Têxtil, Blumenau, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. 2. Tingimento. 3. Linho. 4. Urucum. 5. Mordentes. I. Aguiar, Catia Rosana Lange de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Têxtil. III. Título.

André Luiz Marquardt

**Avaliação da capacidade tintorial do corante de urucum em substrato de linho sob
influência de diferentes mordentes**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro Têxtil e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Têxtil.

Blumenau, 20 de dezembro de 2022.

Insira neste espaço
a assinatura

Prof^a. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr^a.

Coordenação do Curso

Banca examinadora

Insira neste espaço
a assinatura

Prof^a. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr^a.

Orientador(a)

Insira neste espaço
a assinatura

Prof^a. Tania Maria Costa, Dr^a.

Universidade Federal de Santa Catarina

Insira neste espaço
a assinatura

Prof. Carlos Rafael Silva de Oliveira, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 2022

Dedico este trabalho a todos os Engenheiros Têxteis.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço à minha noiva Ana Carolina Volkmann, por todo o apoio e companheirismo. Sem você nada disso seria possível.

Agradeço também à minha família, em especial aos meus pais, pelo apoio e incentivo.

À minha orientadora Prof^ª Catia Rosana Lange de Aguiar, por todo o suporte, dedicação e carinho durante esta caminhada.

Gostaria de agradecer também à Prof^ª Andrea Cristiane Krause Bierhalz, pela disponibilização de quitosana, e à Prof^ª Ana Paula Serafini Immich Boemo, pela disponibilização dos padrões de bixina e norbixina.

Ao técnico do Laboratório de Ensaio Mecânicos (LEM) da UFSC Blumenau, Henrique Hunger Moresco, pelo auxílio nos ensaios de FTIR.

Agradeço ainda ao Prof. Adécio Gamba, do Laboratório de Ensaio Físicos e Químicos Têxteis (LAFITE) do SENAI Brusque, pela realização dos testes de solidez à luz.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina, pela disponibilização dos laboratórios, materiais e estrutura para realização deste projeto.

“Vencer sem correr riscos é triunfar sem glórias.”

(Ayrton Senna)

RESUMO

Os processos de beneficiamento têxtil são potenciais geradores de carga poluidora e degradação do meio ambiente. Nesse sentido, alternativas mais limpas e menos nocivas vem sendo um campo de estudo em constante ascensão. A semente do urucuzeiro é um material colorante versátil e utilizado em diversas áreas, com elevado potencial tintorial. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo comparar a capacidade tintorial do corante de urucum em substratos têxteis de linho sob influência de mordentes metálicos sulfato ferroso e alúmen, bem como quitosana e cloreto de poli-dialil-dimetil-amônio (PDDACl). Inicialmente, realizou-se a extração do corante de urucum em meio alcoólico, com posterior determinação da concentração dos compostos tintoriais bixina e norbixina por meio de espectroscopia UV/Vis. Para o processo de tingimento, foram testadas concentrações de corante de 10% e 20% s.p.m. tanto em substratos preparados com os mordentes estudados, quanto em substrato apenas pré-alvejado. Os tingimentos foram avaliados por colorimetria e por meio de ensaios de solidez à lavagem, à fricção e à luz. Além disso, foram realizadas análises de cinética e isoterma de adsorção, bem como análises de FTIR. A avaliação colorística indicou melhores rendimentos de cor para os substratos preparados com alúmen e PDDACl, apresentando K/S de 41,14 e 38,74, respectivamente, para o tingimento com 20% de corante. Entretanto, estes substratos apresentaram os maiores valores de ΔE para os ensaios de solidez à lavagem e à luz. O substrato preparado com sulfato de ferro e o substrato somente pré-alvejado apresentaram K/S de 25,99 e 18,68, respectivamente, sendo que o substrato preparado com sulfato de ferro apresentou os menores valores de ΔE para os ensaios de solidez à lavagem e à luz entre todos os substratos avaliados. A amostra preparada com quitosana apresentou o menor rendimento de cor, com K/S de 12,51. Com relação aos níveis de solidez à lavagem e à luz, o substrato apenas pré-alvejado e o substrato preparado com quitosana apresentaram valores de ΔE intermediários. Por meio de ensaios de FTIR, constatou-se a adesão do composto tintorial de urucum em todos os substratos avaliados. Com relação à cinética de tingimento em substrato apenas pré-alvejado, o modelo de pseudo-primeira ordem se mostrou mais adequado, já para o tingimento em substrato preparado com sulfato de ferro, o modelo mais adequado foi o de pseudo-segunda ordem. Nas isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir se adequou tanto para tingimento em substrato somente pré-alvejado, quanto para o tingimento em substrato preparado com sulfato de ferro. Entretanto, para a preparação com sulfato de ferro, a intensidade de adsorção se mostra superior. Desse modo, o tingimento com corante de urucum se mostra viável em substrato de linho, sendo este um objeto de estudo com grande potencial.

Palavras-chave: Tingimento. Linho. Urucum. Mordentes.

ABSTRACT

Textile improvement processes are potential generators of polluting load and degradation of the environment. In this sense, cleaner and less harmful alternatives have been a constantly rising field of study. Annatto seed is a versatile coloring material used in several areas, with high dyeing potential. Thus, the present study aimed to compare the dyeing capacity of annatto dye on linen textile substrates under the influence of metallic mordants, ferrous sulfate and alum, as well as chitosan, and PDDACl. Initially, the annatto dye was extracted in ethanol, with subsequent determination of the concentration of dyeing compounds bixin and norbixin using UV/Vis spectroscopy. For the dyeing process, dye concentrations of 10% and 20% o.w.f. were tested both on substrates prepared with the studied mordants and on substrate just pre-bleached. The coloristic evaluation indicated better color yields for substrates prepared with alum and PDDACl, presenting K/S of 41.14 and 38.74, respectively, for dyeing with 20% dye. However, these substrates showed the highest ΔE values for fastness to washing and light tests. The substrate prepared with ferrous sulfate and the substrate only pre-bleached presented K/S of 25.99 and 18.68, respectively. The substrate prepared with ferrous sulfate presented the lowest ΔE values for the fastness tests to washing and light among all evaluated substrates. The sample prepared with chitosan showed the lowest color yield, with a K/S of 12.51. Regarding the levels of fastness to washing and light, the substrate only pre-bleached and the substrate prepared with chitosan showed intermediate ΔE values. By means of FTIR tests, the adhesion of the annatto tincture compound was verified in all evaluated substrates. Regarding the dyeing kinetics on substrate just pre-bleached, the pseudo-first order model proved to be more adequate, whereas for dyeing on substrate prepared with ferrous sulfate, the most adequate model was the pseudo-second order. In the adsorption isotherms, the Langmuir model was suitable both for dyeing on substrate just pre-bleached and for dyeing on a substrate prepared with ferrous sulfate. However, for the preparation with ferrous sulfate, the adsorption intensity is higher. In this way, dyeing with annatto dye is feasible on a linen substrate, which is a study subject with great potential.

Keywords: Dyeing. Linen. Annatto. Mordants.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Classificação das fibras têxteis..... | 20 |
| Figura 2 – Estrutura molecular da celulose. | 21 |
| Figura 3 – (a) Seção transversal (2000x); (b) Vista longitudinal das fibras de linho (2500x). | 22 |
| Figura 4 – Ligamentos fundamentais para a formação de tecidos planos. | 23 |
| Figura 5 – Estrutura <i>Jersey</i> | 23 |
| Figura 6 – Estrutura molecular da (a) cis-bixina e (b) trans-bixina..... | 32 |
| Figura 7 – Estrutura molecular da norbixina. | 32 |
| Figura 8 – Estrutura molecular da quitosana. | 33 |
| Figura 9 – Estrutura molecular do PDDACl. | 34 |
| Figura 10 – Espaço de cores CIELab. | 35 |
| Figura 11 – Condições de pré-alveamento. | 39 |
| Figura 12 – Aplicação de sulfato de ferro. | 40 |
| Figura 13 – Aplicação de alúmen de potássio. | 41 |
| Figura 14 – Aplicação de quitosana. | 42 |
| Figura 15 – Aplicação de PDDACl. | 43 |
| Figura 16 – Curva de absorbância para a bixina. | 44 |
| Figura 17 – Curva de absorbância para a norbixina. | 45 |
| Figura 18 – Parâmetros de tingimento..... | 45 |
| Figura 19 – Banhos residuais de tingimento. | 53 |
| Figura 20 – Análise FTIR das preparações do substrato de linho. | 60 |
| Figura 21 – Análise FTIR do substrato apenas pré-alvejado..... | 61 |
| Figura 22 – Análise FTIR do substrato preparado com alúmen..... | 61 |
| Figura 23 – Análise FTIR do substrato preparado com sulfato de ferro. | 62 |
| Figura 24 – Análise FTIR do substrato preparado com quitosana. | 62 |
| Figura 25 – Análise FTIR do substrato preparado com PDDACl..... | 63 |
| Figura 26 – Espectro FTIR para extrato de urucum (a) e bixina (b). | 63 |
| Figura 27 – Efeito do tempo de contato na adsorção de norbixina no substrato apenas pré-alvejado..... | 64 |
| Figura 28 – Linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para substrato apenas pré-alvejado..... | 65 |
| Figura 29 – Linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para substrato apenas pré-alvejado..... | 65 |

| | |
|--|----|
| Figura 30 – Efeito do tempo de contato na adsorção de norbixina no substrato preparado com sulfato de ferro..... | 66 |
| Figura 31 – Linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para substrato preparado com sulfato de ferro..... | 67 |
| Figura 32 – Linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para substrato preparado com sulfato de ferro..... | 67 |
| Figura 33 – Isoterma de Langmuir para tingimento do substrato apenas pré-alvejado..... | 69 |
| Figura 34 – Isoterma de Freundlich para tingimento do substrato apenas pré-alvejado. | 69 |
| Figura 35 – Isoterma de Langmuir para tingimento do substrato preparado com sulfato de ferro. | 70 |
| Figura 36 – Isoterma de Freundlich para tingimento do substrato preparado com sulfato de ferro. | 70 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Métodos de remoção para diferentes impurezas..... | 25 |
| Tabela 2 – Aplicação de corantes em diferentes fibras. | 30 |
| Tabela 3 – Materiais utilizados no estudo. | 37 |
| Tabela 4 – Equipamentos. | 38 |
| Tabela 5 – Coordenadas colorimétricas para linho cru e pré-alvejado..... | 50 |
| Tabela 6 – Coordenadas colorimétricas para linho em diferentes preparações..... | 51 |
| Tabela 7 – Coordenadas colorimétricas dos diferentes tingimentos. | 52 |
| Tabela 8 – Percentual de esgotamento. | 53 |
| Tabela 9 – Alteração de cor após ensaio de solidez à lavagem..... | 56 |
| Tabela 10 – Transferência de cor para os tecidos testemunha em ensaio de solidez à lavagem. | 57 |
| Tabela 11 – Transferência de cor para os tecidos testemunha em ensaio de solidez à fricção..... | 58 |
| Tabela 12 – Alteração de cor após ensaio de solidez à luz..... | 59 |
| Tabela 13 – Principais bandas de absorção do extrato de urucum. | 64 |
| Tabela 14 – Resultados dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para substrato apenas pré-alvejado e substrato preparado com sulfato de ferro. | 68 |
| Tabela 15 – Comparação para os modelos isotérmicos de Langmuir e de Freundlich em substrato apenas pré-alvejado e substrato preparado com sulfato de ferro. | 71 |
| Tabela 16 – Amostras antes e após o tingimento. | 84 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| PDDACl | Cloreto de poli-dialil-dimetil-amônio |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| s.p.m | Sobre o peso do material |
| ΔE | Diferença total de cor |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 1.1 | PESQUISAS RECENTES..... | 17 |
| 1.2 | O PROBLEMA..... | 18 |
| 1.3 | JUSTIFICATIVA | 18 |
| 1.4 | OBJETIVOS | 19 |
| 1.4.1 | Objetivo geral | 19 |
| 1.4.2 | Objetivos específicos | 19 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 20 |
| 2.1 | FIBRAS TÊXTEIS | 20 |
| 2.1.1 | Linho | 21 |
| 2.2 | SUBSTRATOS TÊXTEIS | 22 |
| 2.3 | BENEFICIAMENTO TÊXTIL | 23 |
| 2.3.1 | Limpeza e Preparação | 24 |
| 2.3.1.1 | <i>Purga</i> | 24 |
| 2.3.1.2 | <i>Pré-Alvejamento</i> | 25 |
| 2.3.2 | Tingimento | 26 |
| 2.3.2.1 | <i>Cinética de tingimento</i> | 26 |
| 2.3.2.2 | <i>Isotermas de adsorção</i> | 28 |
| 2.4 | CORANTES | 29 |
| 2.4.1 | Corantes naturais | 30 |
| 2.4.1.1 | <i>O urucum</i> | 31 |
| 2.5 | MÉTODOS DE FIXAÇÃO | 32 |
| 2.5.1 | Fixação por mordentes metálicos | 32 |
| 2.5.2 | Cationização com quitosana | 33 |
| 2.5.3 | Cationização com PDDACl | 34 |
| 2.6 | COLORIMETRIA | 34 |
| 3 | METODOLOGIA | 37 |
| 3.1 | MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS | 37 |
| 3.2 | PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS | 38 |
| 3.3 | APLICAÇÃO DE MORDENTES METÁLICOS..... | 40 |
| 3.4 | PREPARAÇÃO COM QUITOSANA | 41 |
| 3.5 | PREPARAÇÃO COM PDDACL..... | 42 |

| | | |
|---------------|--|-----------|
| 3.6 | EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS TINTORIAIS DO URUCUM..... | 43 |
| 3.6.1 | Quantificação da concentração de Bixina e Norbixina | 44 |
| 3.7 | TINGIMENTO | 45 |
| 3.8 | OBSERVAÇÃO DA ADESÃO DE CORANTE AO SUBSTRATO TÊXTIL POR FTIR | 46 |
| 3.9 | DETERMINAÇÃO DA COR | 46 |
| 3.10 | AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE SOLIDEZ DA COR | 46 |
| 3.10.1 | Solidez à lavagem..... | 47 |
| 3.10.2 | Solidez à fricção | 47 |
| 3.10.3 | Solidez à luz..... | 48 |
| 3.11 | DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE TINGIMENTO | 48 |
| 3.12 | DETERMINAÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO..... | 48 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 50 |
| 4.1 | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 50 |
| 4.2 | EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS TINTORIAIS DO URUCUM..... | 51 |
| 4.3 | TINGIMENTO | 52 |
| 4.4 | ENSAIOS DE SOLIDEZ | 55 |
| 4.4.1 | Solidez à lavagem..... | 55 |
| 4.4.2 | Solidez à fricção | 57 |
| 4.4.3 | Solidez à luz..... | 58 |
| 4.5 | CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER | 60 |
| 4.6 | CINÉTICA DE TINGIMENTO | 64 |
| 4.7 | ISOTERMAS DE ADSORÇÃO | 68 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 73 |
| 6 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 74 |
| | REFERÊNCIAS..... | 75 |
| | APÊNDICE A – AMOSTRAS TINGIDAS..... | 84 |

1 INTRODUÇÃO

Os processos de beneficiamento têxtil, principalmente os tingimentos a base de corantes sintéticos, representam elevada carga poluidora e grande potencial para impactos ambientais. Nesse sentido, os corantes naturais vêm sendo estudados como alternativa aos processos convencionais, resultando em processos mais limpos, ambientalmente corretos e com potencial para enobrecimento dos substratos têxteis (REHMAN *et al.*, 2021).

A fabricação e artigos têxteis personalizados e de elevado valor agregado depende também da matéria prima empregada em sua fabricação. Segundo Karthik, Rathinamoorthy e Ganesan (2015), dentre as fibras têxteis naturais celulósicas de maior notoriedade neste nicho de mercado destaca-se o linho, por seu aspecto robusto e durável.

Corantes naturais vem sendo uma alternativa ainda pouco viável industrialmente em aplicações têxteis, entretanto o extrato de urucum desponta com considerável capacidade tintorial em substratos celulósicos e proteicos (SINGH *et al.*, 2014).

Convencionalmente, os processos químicos aplicados às fibras de linho requerem elevadas quantias de insumos químicos, inclusive em processos de tingimento a base de corantes naturais, que demandam elevadas quantidades de mordentes metálicos. Desse modo, a busca por métodos de fixação ambientalmente amigáveis na interação entre corantes e fibra tem se mostrado fator determinante (SINGH *et al.*, 2014).

Recentes estudos mostram que a quitosana apresenta ótima capacidade de cationizar substratos celulósicos, resultando em significativo aumento em seus níveis tintoriais. A quitosana é um composto natural, extraído de materiais ricos em queratina como crustáceos. Apresenta inúmeras aplicações, dentre elas a cationização de substratos têxteis (HAO *et al.*, 2017).

Segundo Oliveira (2017), outro método de modificação superficial em substratos têxteis que vem se mostrando promissor é a utilização de polieletrólitos como o cloreto de poli-dialil-dimetil-amônio (PDDACl). De acordo com Zhong *et al.* (2018), além da aplicação em processos têxteis, o PDDACl é amplamente utilizado em processos de tratamento de água e efluentes na aglutinação de flocos, apresentando considerável potencial cationizante.

Nesse viés deseja-se comparar a capacidade tintorial do corante de urucum em substrato celulósico de linho tratado com mordentes metálicos sulfato ferroso e alúmen, bem como quitosana e PDDACl. Como hipótese, espera-se que o processo de cationização com quitosana e PDDACl melhore significativamente os níveis tintoriais.

1.1 PESQUISAS RECENTES

Com o intuito de observar o comportamento da comunidade científica no que tange o objeto de estudo deste trabalho, utilizou-se a pesquisa por palavras-chave na base de dados Web of Science nos últimos cinco anos. Em posse destas informações, pode-se determinar o número de publicações direcionadas a têxteis e qual a colocação da área têxtil frente as demais.

Inicialmente, buscou-se pela palavra-chave *annatto* (urucum em tradução do idioma inglês). A plataforma retornou um total de 204 resultados, sendo a área de ciência e tecnologia alimentar a maior fonte de resultados. Com relação a estudos têxteis, esta categoria assume a décima terceira colocação, com oito resultados nos últimos cinco anos.

Outra palavra-chave buscada foi *mordants*, em que obteve-se um retorno de 550 resultados. Nota-se que os estudos na área têxtil assumem a primeira colocação em número bastante significativo, 208 publicações. Quando se faz o cruzamento de palavras-chave e pesquisa-se por “*annatto AND mordants*”, obtém-se um número de 10 publicações, sendo que as pesquisas na área têxtil ocupam a liderança, com quatro resultados.

Além dos itens anteriormente mencionados, pesquisou-se pela palavra-chave *chitosan* (quitosana), para a qual foram encontrados 43.923 resultados. Estudos têxteis assumem a vigésima segunda colocação, com 663 publicações. Ao efetuar uma pesquisa conjunta de palavras-chave “*annatto AND chitosan*”, obtém-se apenas quatro resultados, sendo que somente um corresponde à área têxtil.

Com relação ao polieletrólito PDDACl, quando esta palavra-chave é buscada, encontraram-se 537 resultados nos últimos cinco anos. Desses estudos, apenas três se enquadram na categoria de ciência dos materiais têxteis. Quando a busca é feita levando em consideração o uso deste composto em conjunto ao extrato de urucum, por meio das palavras-chave “*annatto AND PDDACl*”, nenhum resultado é encontrado.

A partir das informações observadas na base de dados *Web of Science*, nota-se a reduzida quantidade de estudos relacionando corantes do extrato de urucum, mordentes metálicos, quitosana e PDDACl, nesse sentido novas iniciativas são relevantes a fim de tornar este campo de estudo mais popular.

1.2 O PROBLEMA

O corante de urucum pode ser considerado bom agente tintorial em substratos celulósico sob ação de mordentes metálicos e agentes cationizantes como a quitosana e o PDDACI?

1.3 JUSTIFICATIVA

Os processos de beneficiamento têxtil são responsáveis por diversos impactos ambientais, dada a natureza tóxica dos corantes sintéticos e auxiliares químicos empregados nestas operações (KIM *et al.*, 2022). Nesse sentido, o desenvolvimento de soluções ecologicamente corretas e menos impactantes como processos de tingimento a partir de corantes naturais é crucial para a preservação dos ecossistemas.

É a partir deste contexto que o presente trabalho se posiciona, ao buscar um processo tintorial que apresente bons níveis de cor, igualização e solidez por meio de fontes naturais. Para tal, será estudada a capacidade colorística do extrato de urucum em substrato têxtil celulósico, e tingimento por esgotamento, utilizando mordentes metálicos, quitosana e PDDACI como agentes fixadores.

Como vantagens deste tipo de processo, é apresentada uma ampla disponibilidade de matéria-prima, visto que o urucum é um cultivar amplamente difundido na América do Sul e a quitosana pode ser obtida a partir de resíduos do manejo de crustáceos. Outro ponto importante se dá no valor agregado ao cultivo de urucum, auxiliando no desenvolvimento e melhoria da qualidade de vida dos coletores e agricultores (VILAR *et al.*, 2014).

A respeito do desenvolvimento de novas tecnologias com apelo ambiental em beneficiamento têxtil, o estudo permitirá que a comunidade científica compare o desempenho do processo de cationização com quitosana no rendimento de diferentes corantes naturais, bem como possibilita o desenvolvimento de métodos de modificação superficial em substratos têxteis.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo geral

Comparar a capacidade tintorial do corante de urucum em substratos têxteis celulósicos 100% linho sob influência de mordentes metálicos sulfato ferroso e alúmen, bem como quitosana e PDDACl.

1.4.2 Objetivos específicos

- Obter o extrato de urucum;
- Quantificar a bixina e norbixina presentes no extrato de urucum;
- Avaliar a tingibilidade do extrato de urucum em substrato celulósico de linho;
- Comparar o tingimento auxiliado por mordentes metálicos, por cationizantes e sem mordentes;
- Avaliar a adesão do corante por meio de avaliação colorística, ensaios de solidez e FTIR;
- Determinar a cinética de tingimento e as isotermas de adsorção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FIBRAS TÊXTEIS

Fibras têxteis podem ser compreendidas como a matéria prima base de todos os tipos de substrato têxtil. De acordo com Houck (2009), são caracterizadas por sua elevada relação entre comprimento e diâmetro e podem ser contínuas, com elevado comprimento, ou descontínuas, com comprimento reduzido. Com relação a classificação das fibras quanto à sua natureza, estas podem ser inicialmente distintas entre naturais ou manufaturadas (HOUCK, 2009), entretanto, uma categorização mais precisa pode ser vista na Figura 1.

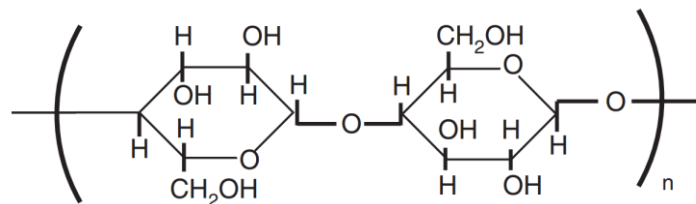
Figura 1 – Classificação das fibras têxteis

| Fibras | | | | |
|--|--|-----------------|--|---|
| Naturais | | | Manufaturadas | |
| Celulósicas | Proteicas | Minerais | Naturais Regeneradas | Sintéticas |
| 1. Sementes: a) Algodão b) Alcépias c) Kapok 2. Caule: a) Linho b) Rami c) Cânhamo d) Juta 3. Folhas: a) Abacá b) Ananás c) Sisal d) Palma 4. Frutos: a) Coco | 1. Pelos: a) Lã de ovelha b) Lãs especiais (alpaca, Cashmere, c) Pêlos de coelho | a) Asbestos | a) Rayon b) Acetato c) Caseína d) Soja e) Alginato | 1. Polímeros de condensação: a) Poliamida 6 e 6.6 b) Aramidas c) Poliéster 2. Polímeros de adição: a) Acrílico b) Modacrílico c) Fibras fenólicas d) Polietileno e) Polipropileno 3. Elastômeros: a) Elastano 4. Sintéticas minerais: a) Vidro b) Metálicas 5. Outras: a) Thornel b) Teflon |

Fonte: Adaptado de Karmakar (1999).

Apesar da revolução promovida pela chegada das fibras manufaturadas, matérias-primas naturais sempre se mostraram representativas no segmento têxtil, e as crescentes preocupações ambientais junto ao esgotamento dos recursos petrolíferos estimulam pesquisadores e indústrias a usarem fibras sustentáveis em vez de fibras sintéticas convencionais (SEYDIBEYOGLU; MOHANTY; MISRA, 2017). De acordo com Karthik, Rathinamoorthy e Ganesan (2015), no segmento de produtos de elevado valor agregado, as fibras naturais de origem celulósica como o linho, são objeto de desenvolvimento de diferentes artigos têxteis, representando um nicho de mercado expressivo. A estrutura polimérica da celulose é exposta na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura molecular da celulose.



Fonte: HOUCK (2009).

2.1.1 Linho

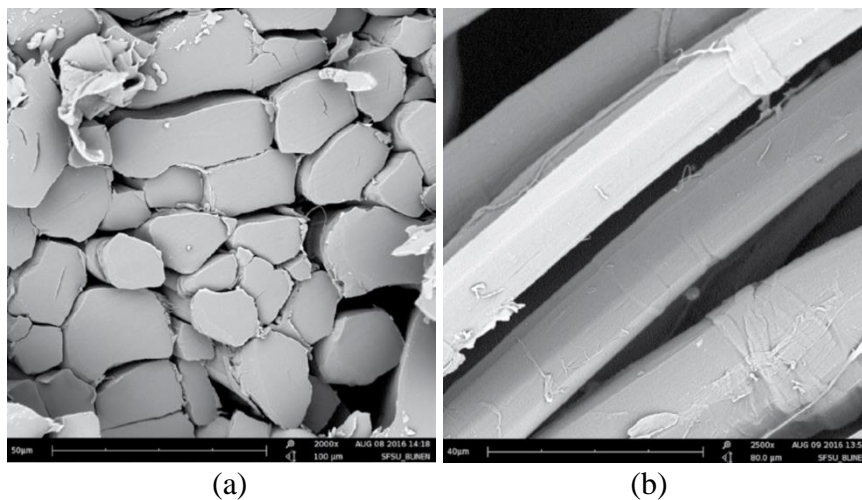
Com sua aplicação datada desde os anos 10.000 a.C., a fibra de linho é considerada a fibra natural mais antiga utilizada pelo homem em artigos têxteis (KOZIOWSKI, 2012). Cultivada inicialmente na Europa, norte da África e Ásia, foi a principal fibra têxtil utilizada no continente europeu até o estabelecimento das plantações de algodão na América do Norte no século XVIII (FRANCK, 2005).

A produção global de fibra de linho foi estimada em 1 milhão de toneladas em 2020 (TEXTILE EXCHANGE, 2021). As fibras são compradas a preços muito elevados, pois a oferta é muito inferior à procura. Nesse sentido, há uma demanda crescente por fibras de linho de elevada qualidade, adequadas para a produção de fios finos, sem grandes problemas de fiação (KOZIOWSKI, 2012).

O linho é uma fibra celulósica obtida a partir do caule da planta *Linum usitatissimum*. Sua composição química varia entre 85,0 a 87,0% de celulose, 7,0 a 9,0% de hemicelulose, 2,5 a 4,0% de lignina e 1,5 a 2,5% de pectinas, o que eleva sua rigidez e dificulta a permeabilidade de líquidos (KOZIOWSKI, 2012).

A seção transversal das fibras de linho é composta de formas poligonais irregulares, podendo ter um pequeno lúmen, que é o centro vazio da fibra. Como a parede celular das fibras de linho é muito espessa, o lúmen pode aparecer como uma linha bastante estreita. Sob um microscópio, longitudinalmente, as fibras de linho apresentam várias articulações, também chamadas de nós, como é possível visualizar na Figura 3 (MARKOVA, 2019).

Figura 3 – (a) Seção transversal (2000x); (b) Vista longitudinal das fibras de linho (2500x).



Fonte: Markova (2019).

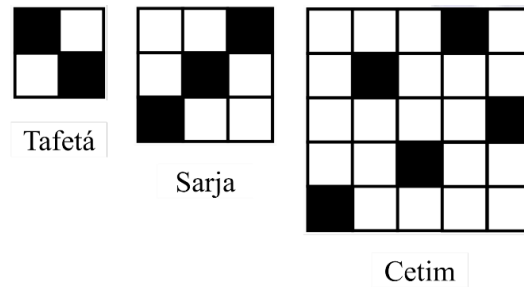
2.2 SUBSTRATOS TÊXTEIS

Substratos têxteis podem ser compreendidos como as diferentes construções obtidas a partir de fibras, fios e filamentos, englobando tecidos planos, tecidos de malha por trama e por urdume, não tecidos e entrançados (AGUIAR, 2022).

Uma das construções têxteis convencionais mais difundidas é o tecido plano, caracterizado pelo entrelaçamento perpendicular de fios de urdidura e de trama. A estrutura do tecido e sua aparência são afetadas diretamente pelo padrão de entrelaçamento, como resultado, as propriedades mecânicas, caimento, respirabilidade e reflexão de luz de tecidos feitos a partir de fios idênticos podem diferir muito à medida que se modifica o padrão de entrelaçamento (ADANUR, 2001; GANDHI, 2012).

Para a produção de tecidos planos, três são os ligamentos fundamentais: tafetá, sarja e cetim. O que difere um ligamento de outro é o número de passagens dos fios de urdume sobre os fios de trama, conforme pode ser visualizado na Figura 4.

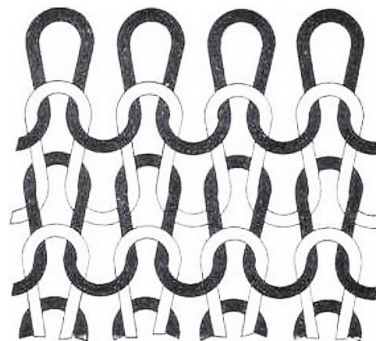
Figura 4 – Ligamentos fundamentais para a formação de tecidos planos.



Fonte: Adaptado de ABNT (2017).

Assim como os tecidos planos, os tecidos de malha por trama são outro tipo de construção têxtil com ampla popularidade, principalmente no que diz respeito a aplicações de vestuário. Como principal diferença para os tecidos planos, ao invés de se ter um entrelaçamento perpendicular de fios para a formação da estrutura tem-se a construção do substrato têxtil a partir de laçadas dispostas em colunas e fileiras, conforme pode ser visto na Figura 5 (RAY, 2012).

Figura 5 – Estrutura *Jersey*.



Fonte: Ray (2012).

2.3 BENEFICIAMENTO TÊXTIL

Os processos de beneficiamento são responsáveis por agregar características e enobrecer o substrato têxtil. Este processamento pode ocorrer por operações físicas e químicas, passando por etapas conhecidas por beneficiamento primário, secundário e terciário (KARMAKAR, 1999).

O beneficiamento primário compreende a preparação do substrato têxtil para receber colorações, estampas, funcionalizações e acabamentos. Nesta etapa ocorre a limpeza do

substrato, removendo sujidades do processo de fabricação como óleos e graxas de lubrificação, gomas de urdidura e impurezas intrínsecas das fibras têxteis como gorduras em fibras proteicas e lignina das fibras celulósicas (CLARK, 2011a).

A partir do substrato devidamente preparado, segue-se para o beneficiamento secundário, agregando cor ao mesmo. Nesta etapa, cada fibra têxtil requer corantes e condições de tingimento específicas, bem como métodos de estampagem adequados para garantir a qualidade do produto final (SALEM, 2010).

Por sua vez, o beneficiamento terciário corresponde ao acabamento do substrato têxtil. Nesta etapa tem-se a aplicação de amaciantes para melhora do toque, inserção de agentes funcionalizantes como retardantes de chama e acabamentos hidrofóbicos ou ainda microcápsulas para liberação de fragrâncias ou fármacos (PAUL, 2015).

2.3.1 Limpeza e Preparação

Os materiais têxteis possuem uma variedade de impurezas, que podem ser próprias das fibras ou provenientes dos processos de fabricação. Essas impurezas e matérias estranhas devem ser removidas dos materiais têxteis para melhorar a aparência, o toque, além de promover uma absorção uniforme de água, corantes e produtos químicos, e conseqüentemente permitir a sua coloração, ou ainda para torná-los comercializáveis na forma branca (KARMAKAR, 1999).

Tais processos são denominados processos preparatórios, e podem ser classificados em dois grupos: a) Processos de limpeza, em que a maior parte das matérias estranhas ou impurezas são removidas por meios físicos ou químicos; b) Processos de branqueamento, nos quais os vestígios de corantes são destruídos quimicamente ou a brancura dos materiais é melhorada opticamente. Estas etapas dependem principalmente do tipo, natureza e localização das impurezas presentes na fibra a ser processada, e das propriedades da fibra, como sensibilidade aos ácidos alcalinos e resistência a produtos químicos (KARMAKAR, 1999).

2.3.1.1 Purga

O objetivo da purga é reduzir a quantidade de impurezas o suficiente para obter resultados reprodutíveis nas operações de tingimento e acabamento sem necessidade de uma preparação mais pesada (SANTOS; BARCELLOS; PICCOLI, 2017). Os agentes de limpeza

geralmente podem ser classificados de acordo com a sujidade a que se deseja remover (Tabela 1), entretanto, o tipo apropriado de agente é relacionado ao tipo de fibra, substrato têxtil, e a magnitude das impurezas presentes na fibra.

Tabela 1 – Métodos de remoção para diferentes impurezas.

| Impureza | Método de remoção |
|-------------------------------------|--|
| Óleos e ceras | Uso de álcalis e tensoativos, em casos extremos pode ser necessário o uso de misturas de solventes e tensoativos. |
| Pectinas e substâncias relacionadas | Solubilização por álcalis, geralmente soda cáustica, que também atua como agente de amolecimento para facilitar a remoção. |
| Minerais e metais pesados | (a) Conversão em sais solúveis em meio ácido (b) Uso de agentes sequestrantes. |
| Aminoácidos ou proteínas | Solubilizado produzindo o sal de sódio correspondente. |
| Lubrificantes / óleos de malharia | Uso de emulsificantes. |

Fonte: Adaptado de Karmakar (1999).

A seleção do álcali deve ser criteriosa, pois o pH alcalino pode ter um efeito colateral indesejado em certas fibras. Por exemplo, a lã e a seda são dissolvidas pelo álcali, enquanto o acetato e o triacetato são convertidos de volta à sua forma original de celulose (FAN, 2005).

2.3.1.2 Pré-Alvejamento

As fibras celulósicas de origem natural, mesmo após a purga, ainda contêm espécies químicas que colorem prejudicialmente o material. Essa coloração amarelada pode estar relacionada aos pigmentos da parede celular da fibra, como também pode ser atribuída à sujidades, poeira, insetos ou óleos e graxas dos equipamentos de colheita. O objetivo do pré-alvejamento é produzir tecidos brancos destruindo a matéria corante com a ajuda de agentes

oxidantes com degradação mínima da fibra. Quando há o uso de branqueadores ópticos, o processo denomina-se alveamento óptico (PICCOLI, 2014).

2.3.2 Tingimento

O tingimento têxtil ocorre por meio de modificações físico-químicas do substrato, promovidas pelo acoplamento de um elemento corante de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor (SALEM, 2010). Os processos de tingimento podem ser realizados de duas maneiras distintas, de forma contínua ou por esgotamento em batelada.

Nos processos contínuos, o banho de tingimento é difundido para o interior do substrato por meio da ação mecânica de compressão. Neste método a solução de impregnação contendo o corante permanece parada enquanto o substrato têxtil passa continuamente, sendo a fixação promovida por calor seco ou vapor ou ainda por repouso prolongado (SALEM, 2010).

Os processos de tingimento por esgotamento, por sua vez, são caracterizados pela difusão do corante para a fibra através da diferença de concentração entre o banho tintorial e o substrato têxtil. Nesse processo, há contato frequente entre o banho e a fibra mediante movimentação de um deles ou de ambos, variações de pH e afinidade entre corante e fibra (SALEM, 2010).

Ainda a respeito do processo por esgotamento, este pode ser influenciado por três fatores principais, a aproximação do corante ao substrato têxtil, adsorção e difusão do corante para o interior das fibras (CLARK, 2011a). A etapa de aproximação é dependente da afinidade eletrônica e consiste na transferência do corante para a superfície do material têxtil. A adsorção é caracterizada pela deposição do corante nas regiões amorfas das fibras. Por fim, a etapa de difusão representa a passagem do corante depositado superficialmente para o interior do material fibroso (SALEM, 2010).

Para que a compreensão dos mecanismos de tingimento seja facilitada, determinações como o tipo de cinética de migração do corante, bem como as isotermas de adsorção pelo substrato têxtil são ferramentas fundamentais (CLARK, 2011).

2.3.2.1 Cinética de tingimento

Durante a fase cinética, tem-se a transferência do corante presente na solução de tingimento para o substrato têxtil. Os estudos cinéticos de tingimento avaliam o efeito do tempo

nas interações entre adsorvente e adsorvato (GIACOMINI, 2014). Dentre os modelos cinéticos mais utilizados na descrição de processos de adsorção sob efeito do tempo destacam-se o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem.

Um ajuste mais próximo ao modelo de pseudo-primeira ordem indica que a natureza de adsorção é física, enquanto um ajuste que se aproxima mais do modelo de pseudo-segunda ordem aponta para uma interação química entre corante e substrato (ANDIA, 2009).

A Equação 1 refere-se a forma linearizada do modelo de pseudo-primeira ordem, enquanto a Equação 2 corresponde à forma linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999; REVELLAME *et al.*, 2020).

$$\log(qe - qt) = \log(qe) - \left(\frac{K}{2,303}\right) t \quad (1)$$

Onde:

- qe (mg/g): capacidade de adsorção em equilíbrio;
- qt (mg/g): capacidade de adsorção em determinado tempo;
- K (min^{-1}): constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem;
- t (min): tempo da adsorção.

A partir da Equação 1, obtém-se o gráfico $\log(qe - qt)$ versus t , o qual resulta uma reta com coeficiente angular $-K$ e coeficiente linear $\log(qe)$. Assim, a constante cinética (K) e a massa de corante adsorvida por grama de sólido nas condições de equilíbrio (qe) podem ser determinadas pelos coeficientes angular e linear, respectivamente.

$$\left(\frac{t}{qt}\right) = \frac{1}{(K \cdot qe^2)} + \left(\frac{1}{qe}\right) t \quad (2)$$

Onde:

- K ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) = constante da taxa de adsorção;
- qe (mg/g) = concentração de soluto adsorvido no equilíbrio;
- qt (mg/g) = concentração do soluto na superfície do adsorvente;
- t (min) = tempo.

Partindo-se da Equação 2, obtém-se o gráfico t/qt versus t , que fornece uma reta em que o coeficiente angular é $1/(K \cdot qe^2)$ e o coeficiente linear é $1/qe$. Portanto, a massa de

soluto adsorvida por grama de sólido em equilíbrio (q_e) e a constante cinética (K) podem ser determinadas a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear, respectivamente (HO; MCKAY, 1999; REVELLAME *et al.*, 2020).

2.3.2.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção relacionam concentração do banho de tingimento com a quantidade de material adsorvente, no caso o substrato têxtil (OLIVEIRA, C. 2003). Isotermas de adsorção podem ser afetadas por diversos fatores como pH, eletrólitos, auxiliares, temperatura e concentração. Para os processos de tingimento em fibras naturais, duas principais isotermas de adsorção são empregadas, de Langmuir e Freundlich (GIACOMINI, 2014; SCHMIDT, 2022). A isoterma de Langmuir é descrita na Equação 3.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Onde:

- q_{max} (mg/g) = quantidade máxima de corante por unidade de massa de fibra capaz de formar uma cobertura da monocamada na superfície;
- C_e (mg/L) = concentração de corante em equilíbrio na fase líquida;
- q_e (mg/g de fibra) = quantidade de corante adsorvido por grama de fibra;
- K_L (L/mg) = constante de Langmuir relacionada com a afinidade dos sítios de ligação.

O modelo de Langmuir pode ainda ser apresentado na forma linear, conforme visto na Equação 4.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L C_e} \quad (4)$$

Onde o gráfico de $1/C_e$ versus $1/q_e$ permite a obtenção de q_{max} a partir do coeficiente linear e de K_L a partir do coeficiente angular. Com base nestes valores, é possível obter o parâmetro de equilíbrio R_L , calculado por meio da Equação 5.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L q_{max})} \quad (4)$$

O parâmetro R_L permite prever se a isoterma de adsorção é favorável ou desfavorável, sendo que valores de R_L superiores a um indicam uma adsorção desfavorável, enquanto valores superiores a zero e inferiores a um representam uma adsorção favorável (LEANDRO-SILVA *et al.*, 2020).

A isoterma de Freundlich por sua vez assume uma superfície heterogênea por parte do adsorvente, descrevendo um processo reversível. A Equação 5 é utilizada para descrever este modelo e a Equação 6 representa a forma linearizada da isoterma de Freundlich (SCHMIDT, 2022).

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (5)$$

Onde:

- K_F (L/g) = constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich;
- n = fator de heterogeneidade (valores de n entre $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável) (SCHMIDT, 2022);
- C_e (mg/L) = concentração de corante em equilíbrio na fase líquida.

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (5)$$

A forma linearizada permite determinar o valor de K_F pelo coeficiente linear e n de modo direto pelo coeficiente angular.

2.4 CORANTES

Os corantes são definidos como compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis por meio de interações físico-químicas. Até meados do século XIX, somente corantes de origem natural eram utilizados, entretanto, muitas eram as dificuldades de reprodutibilidade, baixa solidez e escassez de matéria-prima. A grande revolução na química dos corantes ocorreu em 1856, com a descoberta do primeiro corante sintético por Perkin, a malveína. A essa descoberta, se sucederam inúmeras outras na área da química orgânica e, paralelamente, na química dos corantes, que levaram ao aumento da produção de corantes sintéticos, com diferentes tonalidades e fórmulas em escala industrial (SALEM, 2010; ZOLLINGER, 1987).

Atualmente, os corantes são divididos em diferentes classes, de acordo com a maneira que interagem com as fibras. A Tabela 2 relaciona os corantes têxteis e seus respectivos substratos de aplicação.

Tabela 2 – Aplicação de corantes em diferentes fibras.

| Corantes | Fibras |
|---------------------|------------------------------|
| Ácidos | Lã, Poliamida |
| À cuba e Azóicos | Celulósicas |
| Catiônicos | Acrílicas |
| Complexos Metálicos | Lã, Poliamida |
| Diretos | Algodão, Lã, Seda, Poliamida |
| Dispersos | Poliéster |
| Enxofre | Algodão |
| Reativos | Celulósicas |

Fonte: Adaptado de Salem (2010).

Entretanto, a aplicação de vários corantes sintéticos tem efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, incluindo respostas alérgicas, tóxicas e cancerígenas (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

2.4.1 Corantes naturais

Os corantes naturais, obtidos a partir de plantas, animais e minerais, são produtos de recursos biorenováveis e sustentáveis, com mínimo impacto ambiental, e conhecidos desde a antiguidade por seu uso não apenas na coloração de têxteis, mas também em alimentos e cosméticos (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Em meio a crescentes preocupações ambientais e de saúde, os corantes naturais ressurgiram como uma opção viável de aplicação no tingimento têxtil, como uma alternativa aos corantes sintéticos. O interesse na pesquisa, desenvolvimento, produção e aplicação de

corantes naturais é observado devido à crescente atenção aos aspectos de poluição da água, sustentabilidade de matérias-primas e produtos, biodegradabilidade e atributos ecologicamente corretos (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Exemplos de corantes naturais são os carotenoides, que, juntamente com as antocianinas, representam a maior classe de substâncias coloridas naturais. Os carotenoides são conhecidos por exibir cores que vão do amarelo ao vermelho, são lipossolúveis e encontrados em vegetais, como o tomate e a cenoura (CLARK, 2011b).

2.4.1.1 *O urucum*

O urucum é o fruto do urucuzeiro, denominado cientificamente por *Bixa orellana*, uma planta nativa do Brasil, mas cultivada também em outros países tropicais como Peru, México, Equador, Indonésia, Índia, Quênia e África Oriental (VILAR *et al.*, 2014).

A *Bixa orellana* é um pequeno arbusto que mede de 3 a 5 metros de altura. As sementes possuem forma piramidal, medindo de 0,3 a 0,5 cm de comprimento. O número de sementes por fruto varia, em média, de 30 a 60 sementes, sendo consideradas a parte vegetal de maior importância, uma vez que o pericarpo (camada que envolve a semente) contém os pigmentos que possuem ampla aplicação industrial (VILAR *et al.*, 2014).

Cerca de 80% deste pigmento é o carotenoide, conhecido como bixina, que tem a propriedade corante e pode ser extraída com óleos vegetais ou bases químicas. O restante é composto de outros corantes e substâncias inertes de menor importância (GARCIA *et al.*, 2012; VILAR *et al.*, 2014).

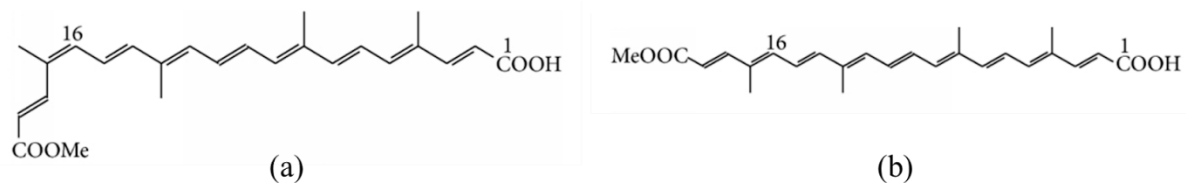
O urucum começou a ser utilizado na forma de corante alimentar, também conhecido como colorau, um condimento muito utilizado na culinária para realçar a cor dos alimentos. No entanto, seu uso se difundiu em muitos segmentos da produção industrial, sendo aplicado também nas indústrias de tintas, cosméticos e têxteis (VILAR *et al.*, 2014).

Os pigmentos das sementes de urucum podem ser extraídos por processos mecânicos, através da moagem das sementes, e por métodos físico-químicos, utilizando solventes ou enzimas. A extração com solventes pode ser realizada por três métodos básicos: extração alcalina (soluções de NaOH ou KOH); extração com óleo (soja, milho); e extração com solventes orgânicos (hexano, clorofórmio, etanol, acetona ou propilenoglicol), o que resulta na forma mais pura de pigmentos (VILAR *et al.*, 2014).

Os principais pigmentos do urucum são bixina e norbixina, carotenoides de cor vermelha a alaranjado, que correspondem a mais de 80% dos carotenoides encontrados nessas

sementes. A bixina consiste em uma cadeia de 25 carbonos e tem a fórmula molecular $C_{25}H_{30}O_4$, de peso molecular igual a $394,51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Possui um ácido carboxílico e um grupo éster metílico nas extremidades da cadeia. Naturalmente, a bixina ocorre como 16-Z (*cis*), mas durante o processo de extração ela se isomeriza resultando na forma 16-E (*trans*), que é chamada de isobixina, como pode ser visualizado na Figura 6 (VILAR *et al.*, 2014).

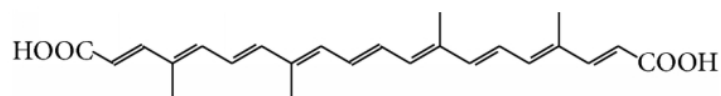
Figura 6 – Estrutura molecular da (a) cis-bixina e (b) trans-bixina.



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

A retirada do grupo éster metílico da bixina, por meio da extração alcalina, dá origem à norbixina, um ácido dicarboxílico cuja estrutura está representada na Figura 7 (VILAR *et al.*, 2014).

Figura 7 – Estrutura molecular da norbixina.



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

As diferenças estruturais conferem à bixina características lipossolúveis, devido à presença do éster metílico na molécula, enquanto a norbixina apresenta maior hidrossolubilidade em razão da presença do grupamento carboxila, sítio de interações com moléculas de água (GARCIA *et al.*, 2012).

2.5 MÉTODOS DE FIXAÇÃO

2.5.1 Fixação por mordentes metálicos

O tingimento de tecidos com corantes naturais geralmente possui alguns obstáculos, como faixa de tonalidade estreita e menor solidez da cor dos têxteis tingidos. As tentativas de

superar esses problemas têm se concentrado principalmente no uso de mordentes. Além de criar afinidade entre corante e fibra, o uso de mordentes também altera a tonalidade de determinados corantes, podendo escurecer, clarear ou alterar drasticamente a cor final da fibra tingida (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

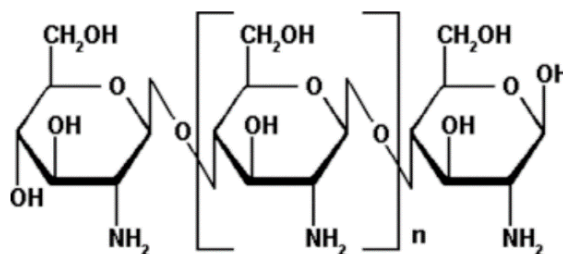
Os mordentes mais comumente usados no tingimento natural são sulfato de alumínio e potássio, dicromato de potássio, cloreto de estanho, sulfato ferroso e sulfato de cobre. Entretanto, a utilização de mordentes metálicos gera águas residuais contendo íons tóxicos que têm impacto negativo no meio ambiente. Nesse sentido, o alúmen e o sulfato ferroso são considerados os mais seguros entre os mordentes de sais metálicos (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Em estudo realizado por Prabhavathi *et al.* (2018), sulfato ferroso (FeSO_4) e alúmen ($(\text{AlK}(\text{SO}_4)_2)$) foram considerados os mordentes metálicos mais adequados para tingimento com corantes naturais de urucum, apresentando os melhores rendimentos de cor e de solidez dentre os mordentes testados.

2.5.2 Cationização com quitosana

A quitosana é um derivado da quitina desacetilada, é um heteropolissacarídeo linear composto por D-glucosamina e N-acetil-D-glucosamina conectada por ligações de β -(1-4). A quitosana tem atraído a atenção dos pesquisadores por causa de suas excelentes propriedades, como atividade antimicrobiana, não toxicidade, biodegradabilidade e potencial catiônico (ZHU *et al.*, 2022). A estrutura molecular do polímero de quitosana pode ser visualizada na Figura 8.

Figura 8 – Estrutura molecular da quitosana.



Fonte: Oliveira, F. *et al.* (2017).

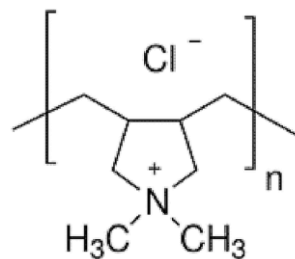
De acordo com Oliveira, F. *et al.* (2017) e Correia (2021), a utilização de quitosana como agente cationizante de substratos têxteis vem representando uma alternativa eficiente e

ambientalmente amigável no aprimoramento do rendimento tintorial em fibras têxteis. Os grupos amino apresentam grande densidade de carga positiva, auxiliando na polarização do substrato e aumentando a interação com corantes de caráter iônico negativo.

2.5.3 Cationização com PDDACI

O cloreto de poli-dialil-dimetil-amônio (Figura 9) é um polieletrólito catiônico amplamente utilizado em diversas aplicações industriais como fabricação de papel, tratamentos de água e efluentes, indústria alimentícia e farmacêutica, conforme Zhang *et al.* (2003). Segundo Liu *et al.* (2018) e Wang *et al.* (2013), o PDDACI é considerado um polieletrólito ecologicamente correto, com baixa toxicidade e biodegradável e economicamente acessível, o que facilita sua utilização.

Figura 9 – Estrutura molecular do PDDACI.



Fonte: Correia (2021).

A utilização de PDDACI como agente cationizante em substratos têxteis vem sendo relatada como técnica eficiente para a fixação de compostos com densidade de carga negativa aos substratos têxteis, visto que o átomo de nitrogênio carregado positivamente na estrutura polimérica vista na Figura 8 atua com forte atração eletrônica, conforme Oliveira, F. (2017). Desse modo, o estudo da interação de bixina e norbixina de caráter aniônico com o cationizante se mostra potencialmente favorável.

2.6 COLORIMETRIA

No controle dos processos de beneficiamento têxtil, o estudo da cor é de importância fundamental, auxiliando na elaboração de tricromias bem como garantindo o controle de qualidade e uniformidade dos tingimentos. Este estudo de cores é denominado colorimetria e é

realizado a partir de leituras em espectrofotômetro. A colorimetria tem a finalidade de converter cores em escalas numéricas, permitindo ao analista a comparação entre tonalidades sem a interferência do olho humano (SALEM, 2010).

Dentre os parâmetros analisados, tem-se a força colorística, representada pela relação K/S. Ela é a responsável pela força e intensidade de cor, sendo que para o cálculo deste parâmetro, faz-se o uso da relação de Kubelka-Munk, demonstrada na Equação 1 (CHOUDHURY, 2015).

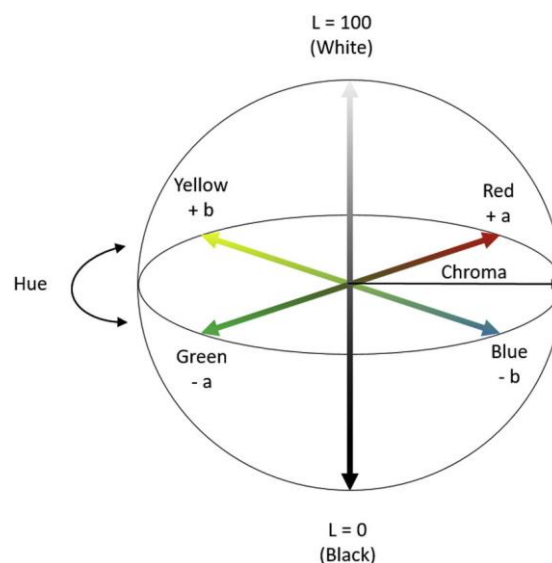
$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

Onde:

- K/S = força colorística;
- R = fração de reflectância;
- K = coeficiente de absorção;
- S = coeficiente de difusão da luz.

Além da intensidade de cor, é importante ainda localizar a tonalidade mensurada em um espaço de cor, com base em coordenadas colorimétricas. Nas aplicações têxteis, a representação de cor é realizada com o auxílio do espaço tridimensional de cores CIELab, sendo este mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Espaço de cores CIELab.



Fonte: Ly *et al.* (2020).

Neste sistema de representação colorística, os eixos são designados por a^* abrangendo tonalidades de vermelho a verde, b^* correspondendo à faixa de cores entre amarelo e azul e L^* que indica a luminosidade da cor (CHOUDHURY, 2015). Em posse das coordenadas colorimétricas, pode-se determinar pela Equação 2 o quão distante uma cor se encontra da outra, sendo esta grandeza denominada ΔE (GULRAJANI, 2010).

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

Onde:

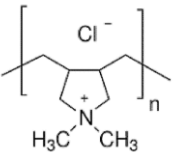
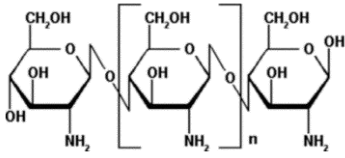
- ΔL = Diferença entre coordenadas L^* ;
- Δa = Diferença entre coordenadas a^* ;
- Δb = Diferença entre coordenadas b^* .

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para a realização dos ensaios laboratoriais que constam no presente estudo foram utilizados os materiais e insumos químicos descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Materiais utilizados no estudo.

| Material | Descrição | Fornecedor |
|-------------------------------------|--|--------------------------|
| Substrato têxtil 100% linho | Tecido plano <i>rapport</i> tafetá e gramatura 193 g/m ² | Riviera Tecidos Finos |
| Urucum para tingimento | Pó obtido a partir da moagem de sementes | Kairós Produtos Naturais |
| Álcool etílico absoluto PA | (C ₂ H ₅ OH) Solvente utilizado para extração | NEON |
| Peróxido de Hidrogênio | (H ₂ O ₂) Agente oxidante para alvejamentos | CRQ |
| Hidróxido de sódio | (NaOH) Álcali para alvejamentos | NEON |
| Colorsperse R | Tensoativo dispersante | Colorquímica |
| Complex Fe 2 | Complexante para ferro e demais metais | Werken |
| Sulfato ferroso heptahidratado | (FeSO ₄ · 7 H ₂ O) Mordente metálico | Dinâmica |
| Alúmen de potássio dodecahidratado | (KAl(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O) Mordente metálico | Dinâmica |
| Poli-dialil-dimetil-amônio (PDDACI) |  | Não informado |
| Quitosana de médio peso molecular |  | Sigma Aldrich |

| | | |
|-----------------------|---|----------|
| Ácido acético PA | CH ₃ COOH Agente de neutralização de pH | CRQ |
| Sabão em pó comercial | Agente de lavação para ensaio de solidez | Unilever |

Fonte: O Autor (2022).

A Tabela 4 mostra os equipamentos utilizados nos ensaios.

Tabela 4 – Equipamentos.

| Equipamento | Descrição | Fabricante |
|------------------------------------|--|----------------------|
| HT IR Dyer TC 2200 | Equipamento de beneficiamento por esgotamento | Tex Control |
| Foulard Mathis FVH | Equipamento para impregnação | Mathis |
| Crockmeter | Empregado em ensaios de solidez à fricção | Kimak |
| Xenotest 150 S | Empregado em ensaios de solidez à luz | Atlas |
| Espectrofotômetro BEL UV M51 | Utilizado para determinar concentração de soluções por absorbância | BEL Photonics |
| Espectrofotômetro DC 500 | Determinação de cor de substratos têxteis | Datacolor |
| Espectrofotômetro de Infravermelho | Determinação de grupos orgânicos | PerkinElmer Spectrum |

Fonte: O Autor (2022).

3.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS

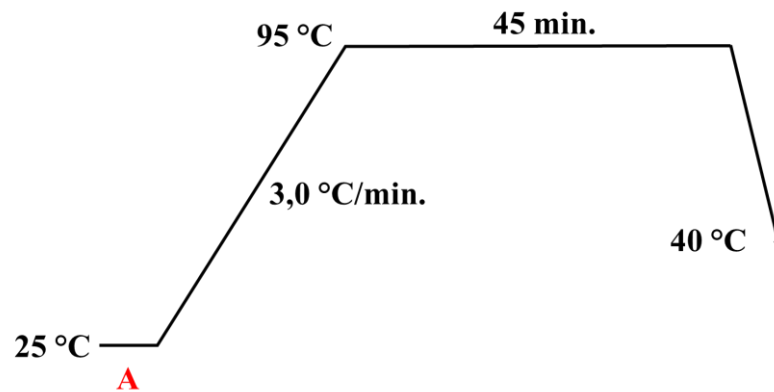
O estudo utilizará como substrato têxtil tecido plano cru de composição 100% linho. Visto que este apresenta sujidades provenientes da própria fibra, bem como do processo de fabricação, foi realizado o processo de pré-alvejamento oxidativo com peróxido de hidrogênio

50% (H_2O_2) como agente oxidante, hidróxido de sódio 50% (NaOH) na ativação da reação oxidativa e saponificação de compostos graxos.

A fim de promover uma limpeza mais efetiva, utilizou-se ainda um tensoativo dispersante para sujidades não saponificáveis, o Colorsperse R, adquirido da empresa Colorquímica do Brasil, e um complexante metálico indicado a substratos com elevada carga de ferro, o Complex Fe 2, adquirido da empresa Werken. O procedimento se realizou por esgotamento em máquina de tingimento HT IR Dyer Texcontrol 2200.

As condições de processo empregadas na limpeza do substrato de linho foram baseadas em métodos descritos por Salem (2010) e Karmakar (1999), sendo os auxiliares químicos dissolvidos em água deionizada. A relação de banho empregada foi de 1:20, já os demais parâmetros utilizados são descritos na Figura 11.

Figura 11 – Condições de pré-alveamento.



| Etapa de dosagem | Auxiliar | Concentração |
|------------------|------------------------|--------------|
| A | Hidróxido de Sódio | 4,0 g/L |
| | Peróxido de Hidrogênio | 4,0 g/L |
| | Colorsperse R | 2,0 g/L |
| | Complex Fe 2 | 1,0 g/L |

Fonte: O Autor (2022).

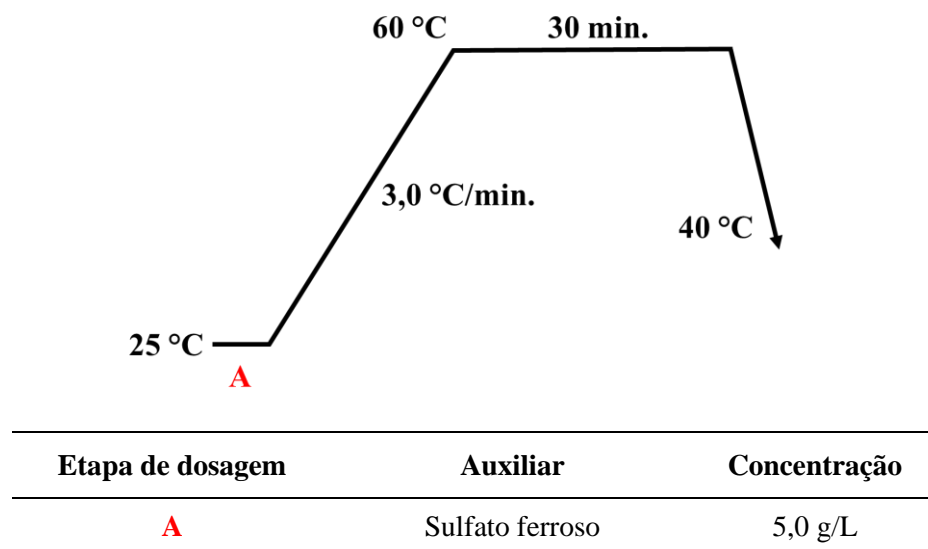
Ao término do pré-alveamento, tem-se a descarga do banho residual em temperatura de 40 °C, em seguida tem-se um primeiro enxágue das amostras em béquer, utilizando água deionizada e ácido acético para neutralização de pH. Após o pH ser devidamente neutralizado em faixa de 6,5 a 7,0 tem-se o segundo enxágue, sendo este realizado apenas com água

deionizada. Concluídos os enxágues, a amostra foi submetida a secagem em estufa laboratorial em temperatura de 80,0 °C.

3.3 APLICAÇÃO DE MORDENTES METÁLICOS

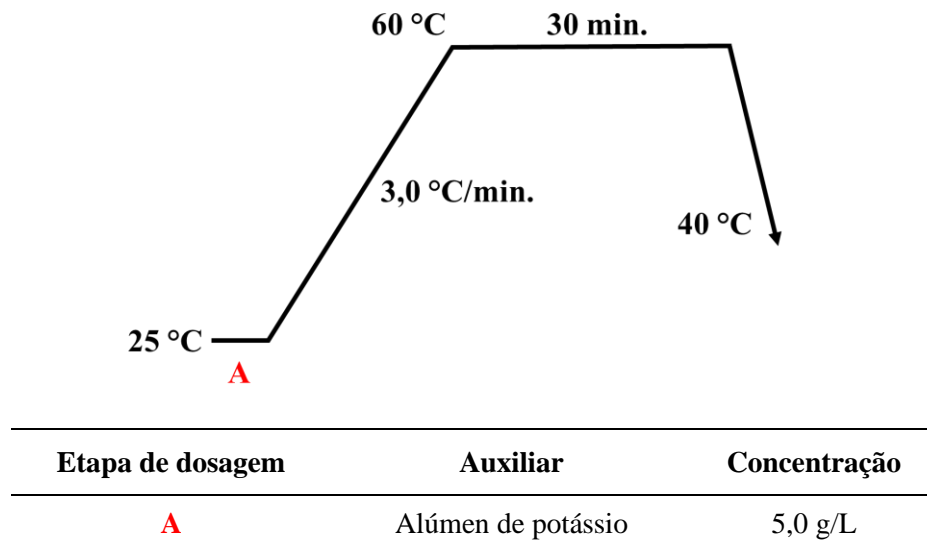
Um dos métodos empregados para promover a ancoragem dos compostos tintoriais do urucum ao substrato têxtil foi a preparação prévia com mordentes metálicos. Para tal, utilizou-se a técnica por esgotamento em máquina de tingimento HT IR Dyer Texcontrol 2200, utilizando, separadamente, os mordentes sulfato de ferro hepta hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) e alúmen de potássio dodecahidratado ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), utilizando como base a metodologia descrita nos estudos propostos por Witono *et al.* (2022) e Bhuiyan, Shaid e Khan (2014). As soluções de aplicação foram preparadas em água deionizada e a relação de banho foi de 1:20 com pH neutro. As condições operacionais são descritas na Figura 12 para o sulfato de ferro e na Figura 13 para o alúmen de potássio.

Figura 12 – Aplicação de sulfato de ferro.



Fonte: O Autor (2022).

Figura 13 – Aplicação de alúmen de potássio.



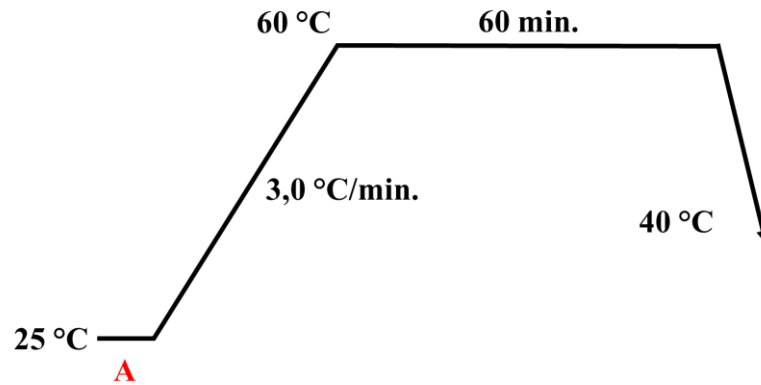
Fonte: O Autor (2022).

Após o procedimento, as amostras foram enxaguadas em água deionizada sob temperatura ambiente e posteriormente secas em estufa a 80,0 °C e armazenadas em local seco e ao abrigo da luz.

3.4 PREPARAÇÃO COM QUITOSANA

Outro método testado para adesão dos compostos tintoriais foi a preparação com quitosana por processo de esgotamento. O procedimento foi baseado em estudos de Bhuiyan, Shaid e Khan (2014), Oliveira, F. (2017) e Correia (2021). A relação de banho utilizada foi de 1:20, com demais condições operacionais descritas na Figura 14.

Figura 14 – Aplicação de quitosana.



| Etapa de dosagem | Auxiliar | Concentração |
|------------------|---------------|--------------|
| A | Quitosana | 5,0% * |
| | Ácido acético | 2,0% ** |

* Sobre a massa do material têxtil, ** Sobre o volume de banho.

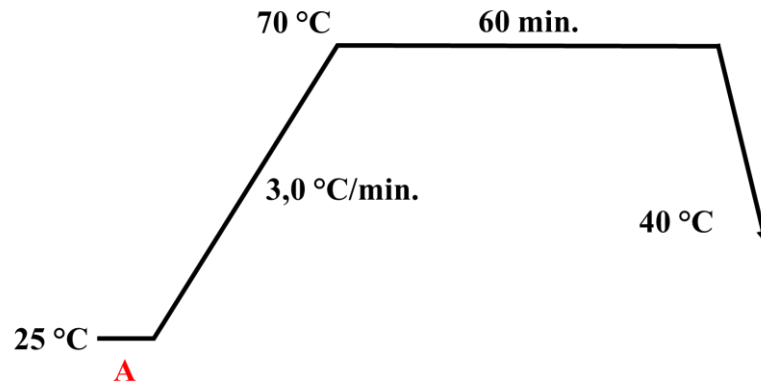
Fonte: O Autor (2022).

Após o procedimento, as amostras tratadas com quitosana foram enxaguadas em água deionizada sob temperatura ambiente e posteriormente secas em estufa a 80,0 °C e armazenadas em local seco e ao abrigo da luz.

3.5 PREPARAÇÃO COM PDDACL

Além dos métodos de preparação anteriormente descritos com sulfato de ferro, alumínio de potássio e quitosana, realizou-se ainda o tratamento de amostras alvejadas com polieletrólito PDDACL, a fim de promover uma mudança superficial nas cargas do substrato celulósico e assim intensificar a adesão de compostos colorísticos do urucum. Nesse sentido, utilizou-se método baseado em Oliveira, F. (2017), com relação de banho 1:20, pH entre 6,5 e 7,0 e preparo do banho em água deionizada. O gráfico de processo pode ser visto na Figura 15.

Figura 15 – Aplicação de PDDACl.



| Etapa de dosagem | Auxiliar | Concentração |
|------------------|----------|--------------|
| A | PDDACl | 5,0% * |

* Sobre a massa do material têxtil.

Fonte: O Autor (2022).

Concluída a preparação, procedeu-se com enxágue em água deionizada e posterior secagem em estufa a 80,0 °C. Em seguida, as amostras foram armazenadas em local fresco e ao abrigo da luz.

3.6 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS TINTORIAIS DO URUCUM

Para que fosse possível realizar os tingimentos, foi necessário efetuar a extração dos compostos tintoriais das sementes maceradas de urucum. Nesse sentido utilizou-se extração alcoólica em método adaptado de Schmidt (2022). Nesta metodologia, 10,0 g de urucum em pó foram despejados em 100,0 mL de álcool etílico absoluto 99,8% PA, em seguida a solução de extração foi mantida em temperatura de 60,0 °C por período de 2,0 h. Após a extração ser concluída, o extrato foi submetido a filtragem em papel filtro com auxílio de bomba de vácuo para separação do particulado sólido.

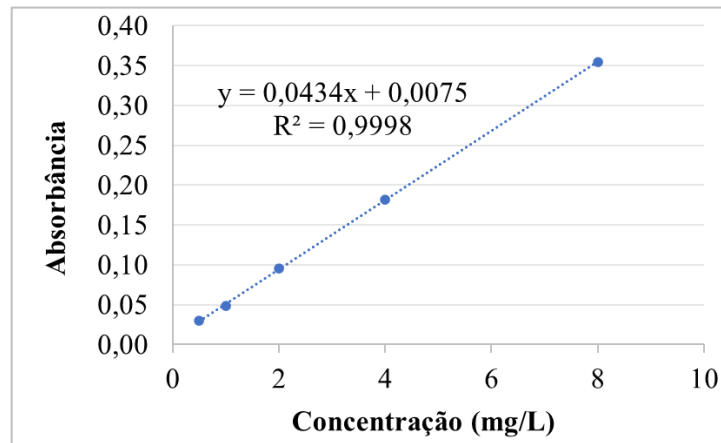
Para que houvesse um aumento na concentração do extrato, o mesmo foi utilizado em novo ciclo de extração, com adição de novos 10,0 g de pó de urucum, sendo que ao término do segundo ciclo o extrato foi novamente filtrado. Este ciclo de extração e filtragem foi repetido por quatro vezes, sendo que ao término de todo o processo o extrato foi acondicionado em frasco âmbar livre de contato com o ar atmosférico e ao abrigo da luz.

3.6.1 Quantificação da concentração de Bixina e Norbixina

Para a determinação da concentração dos compostos tintoriais do extrato de urucum, foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorvância na região do UV/VIS em comprimento de onda de 453 nm para bixina e 482 nm para a norbixina, conforme Witono *et al.* (2022). Para que fosse possível a quantificação da concentração, padrões de bixina a 8,0% de pureza e norbixina a 15,0% de pureza cedidos pelo Centro Tecnológico de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC Florianópolis foram utilizados na construção de curvas de calibração de absorvância em função de concentrações conhecidas.

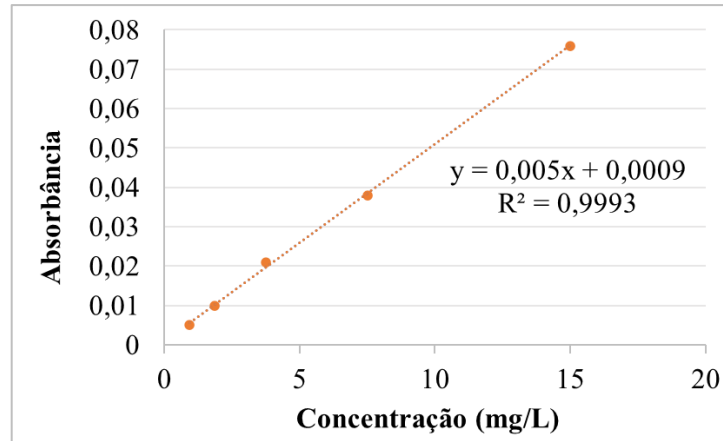
Neste procedimento, tanto padrão bixina 8,0% quanto padrão norbixina 15% foram preparadas em água deionizada em concentrações de 6,25 mg/L, 12,5 mg/L, 25,0 mg/L, 50,0 mg/L e 100,0 mg/L e a absorvância destes padrões foi medida. Em seguida, por meio de regressão linear, obtiveram-se as equações de reta para a determinação das concentrações de ambas as espécies no extrato, sendo que a Figura 16 expõe a curva plotada para a bixina e a Figura 17 a curva referente a norbixina.

Figura 16 – Curva de absorvância para a bixina.



Fonte: O Autor (2022).

Figura 17 – Curva de absorbância para a norbixina.

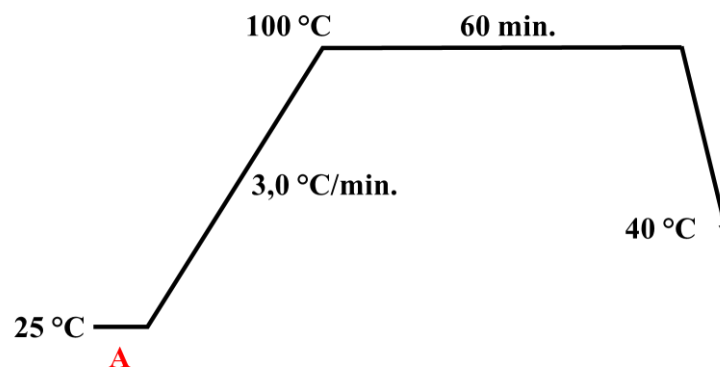


Fonte: O Autor (2022).

3.7 TINGIMENTO

Para o tingimento dos substratos têxteis foi utilizado método por esgotamento em máquina de tingimento laboratorial, com metodologia adaptada de Witono *et al.* (2022) e Gonçalves (2020). Nesta ocasião, o pH dos banhos de tingimento foi mantido entre 6,5 e 7,0, a relação de banho em 1:20 e o preparo das soluções de tingimento em água deionizada. Os tingimentos foram trabalhados em duas concentrações, 10,0% e 20,0%, tomando como base a quantidade de norbixina presente no extrato, sendo estes parâmetros também baseados no estudo de Witono *et al.* (2022). A Figura 18 expõe o gráfico de tingimento.

Figura 18 – Parâmetros de tingimento.



| Etapa de dosagem | Produto | Concentração |
|------------------|-------------------|-----------------|
| A | Extrato alcoólico | 10,0% e 20,0% * |

* Sobre a massa do material têxtil.

Fonte: O Autor (2022).

Ao término do processo, as amostras foram submetidas a enxágue em água deionizada sob condições de temperatura ambiente, posteriormente secas em estufa a temperatura de 80,0 °C e armazenadas ao abrigo da luz. Junto a isso, alíquotas do banho residual foram coletadas para avaliação do esgotamento por espectrofotometria de UV/VIS para cada situação teste.

3.8 OBSERVAÇÃO DA ADESÃO DE CORANTE AO SUBSTRATO TÊXTIL POR FTIR

A fim de se verificar a presença de bixina e norbixina aderidos ao substrato têxtil, utilizou-se a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para verificar a interação de grupos funcionais orgânicos com a radiação infravermelho. As análises foram realizadas utilizando método por transmitância e varredura em comprimentos de onda entre 4000 e 450 cm^{-1} em equipamento PerkinElmer Frontier.

Nesse sentido, foram avaliados os substratos têxteis apenas pré-alvejados, pré-alvejados com mordentes metálicos, com quitosana, com PDDACl, bem como todas estas formulações após os tingimentos. Assim pode-se ter uma visualização da variação de transmitância ao longo de diferentes etapas do processo.

3.9 DETERMINAÇÃO DA COR

Para verificar a modificação colorística dos substratos têxteis ao longo das etapas de preparação e tingimento, aplicou-se a técnica de espectroscopia de reflectância em espectrofotômetro Datacolor® 500. Para tal, foram realizadas medições das coordenadas L^* , a^* e b^* do espaço de cor CIELab, medição de K/S para determinação da força colorística para os diferentes tingimentos e preparações, bem como determinação de desvio de cor (ΔE).

3.10 AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE SOLIDEZ DA COR

Este conjunto de ensaios tem por objetivo verificar a resistividade do tingimento frente a condições degradantes comuns durante a vida útil de um artigo têxtil. A degradação por processos de lavanderia é testada a partir do ensaio de solidez à lavação, o desgaste por atrito pelo teste de solidez à fricção e a degradação do tingimento por ação de fontes luminosas a partir do ensaio de solidez à luz.

3.10.1 Solidez à lavagem

O procedimento foi realizado a partir de uma adaptação da norma ABNT NBR ISO 105 C06 – Solidez da cor à lavagem doméstica comercial. Neste ensaio, costuraram-se as amostras tingidas entre dois tecidos testemunha pré-alvejados e sem presença de branqueador óptico, sendo uma testemunha com composição 100% algodão e outra de composição 100% linho.

Para este ensaio as amostras tingidas e tecidos testemunha foram dimensionados em 10,0 cm por 4,0 cm. Para a lavagem, preparou-se solução de detergente em pó comercial em água deionizada sob concentração de 4,0 g/L. Em caneco metálico, inseriu-se a amostra têxtil e suas respectivas testemunhas, além de 150,0 mL de solução detergente e 10 esferas de aço para maior atrito e circulação do banho. Os canecos foram devidamente fechados e inseridos em equipamento laboratorial de tingimento HT IR Dyer, onde foram mantidos sob agitação por 30 minutos em temperatura de 40,0 °C.

Após o término dos 30 minutos de agitação, as amostras foram secas em estufa sob temperatura de 80,0 °C. Em seguida, as amostras foram submetidas à avaliação em espectrofotômetro têxtil para verificar a alteração de cor e a migração para tecidos testemunha. Assim, a partir das coordenadas colorimétricas obtidas após o teste pode-se estipular o desvio de cor correspondente ao desbotamento observado.

3.10.2 Solidez à fricção

O ensaio de solidez à fricção foi baseado na norma ABNT NBR ISO 105 X12 – Solidez da cor à fricção. Os testes ocorreram em equipamento Crockmeter CA 11 fabricado pela empresa Kimak, utilizando tecido testemunha de algodão pré-alvejado e sem presença de branqueador óptico. Os ensaios foram realizados em amostras de dimensões 14,0 cm por 5,0 cm, com tecidos testemunha secos e úmidos. As testemunhas destinadas aos testes úmidos tiveram *pick-up* ajustado entre 95% e 100%, sendo impregnadas em Foulard Laboratorial Mathis FVH com água deionizada. Foram aplicados 20 ciclos de fricção e velocidade de repetição de um ciclo por segundo. Após o ensaio, amostras tingidas e suas respectivas testemunhas foram submetidas à avaliação colorimétrica em espectrofotômetro para quantificação da alteração de cor dos tecidos testemunha, sendo que variações maiores de coloração indicam maior migração de agente colorante.

3.10.3 Solidez à luz

O ensaio de solidez à luz foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR ISO 105 B02 – Solidez da cor à luz artificial: Ensaio da lâmpada de desbotamento de arco de xenônio. Para o procedimento, amostras têxteis de dimensões 10,0 cm por 5,0 cm foram submetidas à exposição luminosa por período de 25 horas em equipamento do tipo Xenotest, sendo este ensaio realizado pelo Laboratório de Ensaio Físicos e Químicos Têxteis (LAFITE) do SENAI de Brusque. A avaliação do decaimento de cor foi realizada por meio de leituras colorimétricas em espectrofotômetro, comparando-se as amostras testadas a amostras não expostas à lâmpada de xenônio.

3.11 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE TINGIMENTO

A fim de compreender o modo de deslocamento dos compostos tintoriais do banho de tingimento para o substrato têxtil, realizou-se uma rodada de oito tingimentos simultâneos de mesma formulação, 20% de corante sobre a massa de material têxtil. Durante o processo, realizado em máquina de tingimento laboratorial, foram feitas retiradas estratégicas de canecos para coleta do banho residual em temperaturas e tempos específicos.

As alíquotas foram coletadas do banho de tingimento antes de se iniciar o processo, em temperatura de 25,0 °C, bem como nos instantes de tempo 6 min, 9 min, 14 min, 25 min, 30 min, em que se atingiam temperaturas de 35,0 °C, 45,0 °C, 60,0 °C, 90,0 °C e 100,0 °C, respectivamente. Após serem alcançados os 100,0 °C foram ainda coletadas amostras com 30 minutos e com 60 minutos nesta temperatura.

A concentração de corante nos banhos residuais coletados foi determinada por leitura da absorbância em espectrofotômetro UV/Vis, utilizando como base as curvas de absorbância expostas no item 3.6.1 “Quantificação da concentração de bixina e norbixina” deste trabalho. Após a leitura da absorbância, plotou-se um gráfico da relação entre o tempo e a concentração de corante no banho, permitindo analisar o comportamento da fase cinética.

3.12 DETERMINAÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Além do estudo cinético de migração do corante, avaliou-se o modo de adsorção do material colorante ao substrato têxtil com base em isotermas de adsorção. Para a determinação do modelo que melhor se adequa às interações entre extrato de urucum e substrato têxtil, foram

realizados tingimentos em cinco diferentes concentrações de corante, sendo 5,0%, 10,0%, 15,0%, 20,0%, 30,0% e 35,0% sobre a massa do material têxtil.

Os tingimentos seguiram os mesmos parâmetros anteriormente apresentados na Figura 18, sendo os banhos de tingimentos analisados antes e depois do processo por espectrofotometria UV/Vis. A partir das leituras fez-se a avaliação de isotermas com base nos modelos de Langmuir e Freundlich.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados inicialmente os resultados referentes à preparação dos substratos têxteis para o tingimento, englobando pré-alvejamento, aplicação de mordentes metálicos, PDDACl e quitosana. Em seguida, abordam-se os resultados da extração de pigmento do urucum, os processos de tingimento e ensaios de solidez, bem como caracterização por FTIR. Por fim, com base no melhor rendimento de cor atrelado à melhor solidez dentre as situações testadas, são apresentadas as cinéticas e isotermas de adsorção.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Inicialmente, realizou-se o processo de pré-alvejamento oxidativo para limpeza do substrato de linho. Nesse sentido, notou-se a considerável melhora em seu aspecto, assumindo uma tonalidade clara e uniforme. Linho cru e pré-alvejado foram avaliados por espectroscopia e suas coordenadas colorimétricas podem ser visualizadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Coordenadas colorimétricas para linho cru e pré-alvejado.

| Amostra | L* | a* | b* | K/S | Cor |
|----------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| Cru | 82,94 | 1,09 | 10,08 | 6,46 | |
| Pré-alvejado | 91,78 | 0,49 | 9,28 | 2,18 | |

Fonte: O Autor (2022).

Observa-se o aumento da coordenada L* para o tecido pré-alvejado, indicando maior luminosidade e brilho da cor. Com relação à coordenada a*, nota-se sua diminuição, resultando em uma tonalidade menos avermelhada. Por fim, a diminuição da coordenada b* evidencia a redução do tom amarelado da amostra e a redução no valor K/S é atribuída a uma cor mais brilhante e reflexiva. Sendo assim, o pré-alvejamento se mostrou eficaz.

Após o pré-alvejamento, realizaram-se as demais preparações para o tingimento. A Tabela 6 apresenta as coordenadas colorimétricas referentes às amostras preparadas com alúmen, sulfato de ferro, PDDACl e quitosana.

Tabela 6 – Coordenadas colorimétricas para linho em diferentes preparações.

| Amostra | L* | a* | b* | K/S | Cor |
|------------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| Pré-alvejado | 91,78 | 0,49 | 9,28 | 2,18 | |
| Alúmen | 91,33 | 0,31 | 10,03 | 2,46 | |
| Sulfato de Ferro | 80,14 | 5,14 | 21,19 | 15,38 | |
| PDDACl | 91,24 | 0,51 | 9,13 | 2,39 | |
| Quitosana | 91,20 | 0,41 | 9,88 | 2,46 | |

Fonte: O Autor (2022).

De modo geral, as preparações realizadas não resultaram em alterações significativas na cor das amostras. Entretanto, para a preparação com sulfato de ferro, notou-se considerável diminuição de L*, além do aumento de a* e b*, indicando escurecimento e forte alteração de coloração. Este escurecimento de cor a partir do sulfato de ferro em tecido de linho é constatado por Zhao, Feng e Wang (2014) e por Indrianingsih *et al.* (2021) em substrato de algodão, no qual ambos estudos atribuem a alteração à coloração alaranjada do íon ferro (Fe²⁺).

4.2 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS TINTORIAIS DO URUCUM

A extração de bixina e norbixina a partir do urucum em pó foi realizada em etanol sob agitação e temperatura de 60 °C, conforme descrito na Seção 3.6. Após quantificação em espectrofotômetro UV/Vis, observou-se a concentração de 0,004 g.L⁻¹ de bixina no extrato, além de 29,80 g.L⁻¹ de norbixina. Para tal considerou-se o uso de 10 gramas de urucum em pó para 100 mL de álcool etílico absoluto. Ao término de quatro ciclos de extração, obteve-se 0,015 g.L⁻¹ de bixina e 116,20 g.L⁻¹ de norbixina.

Além do método de extração alcoólica, testou-se ainda a extração em pH alcalino utilizando NaOH. Entretanto, o roteiro de processo se mostrou demasiadamente complexo, e o extrato obtido apresentou elevada quantidade de sedimentado e separação da solução em fases heterogêneas, o que impossibilitou sua utilização. Junto a estas limitações, Witono *et al.* (2022) cita o baixo rendimento de extração, obtendo apenas 8,92 g.L⁻¹ de norbixina a partir de 10 gramas de urucum em 100 mL de solução alcalina.

4.3 TINGIMENTO

O tingimento foi realizado em substrato apenas pré-alvejado, bem como preparado com alúmen, sulfato de ferro, quitosana e PDDACl, sob concentrações de 10% e 20% s.p.m calculadas em função de norbixina. As amostras podem ser visualizadas na Tabela 16 (Apêndice A), sendo que as coordenadas colorimétricas obtidas são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Coordenadas colorimétricas dos diferentes tingimentos.

| Amostra | Corante | L* | a* | b* | K/S | Cor |
|------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-----|
| Pré-alvejado | - | 91,78 | 0,49 | 9,28 | 2,18 | |
| | 10% | 78,85 | 20,61 | 22,40 | 11,48 | |
| | 20% | 75,89 | 23,31 | 30,52 | 18,68 | |
| Alúmen | - | 91,33 | 0,31 | 10,03 | 2,46 | |
| | 10% | 74,70 | 22,19 | 38,16 | 28,17 | |
| | 20% | 72,39 | 24,42 | 44,27 | 41,14 | |
| Sulfato de Ferro | - | 80,14 | 5,14 | 21,19 | 15,38 | |
| | 10% | 74,96 | 9,78 | 25,32 | 24,79 | |
| | 20% | 73,69 | 11,43 | 25,97 | 25,99 | |
| Quitosana | - | 91,20 | 0,41 | 9,88 | 2,46 | |
| | 10% | 85,57 | 3,64 | 21,49 | 9,98 | |
| | 20% | 85,06 | 2,29 | 23,34 | 12,51 | |
| PDDACl | - | 91,24 | 0,51 | 9,13 | 2,39 | |
| | 10% | 78,94 | 9,31 | 32,94 | 20,91 | |
| | 20% | 74,18 | 13,56 | 41,38 | 38,74 | |

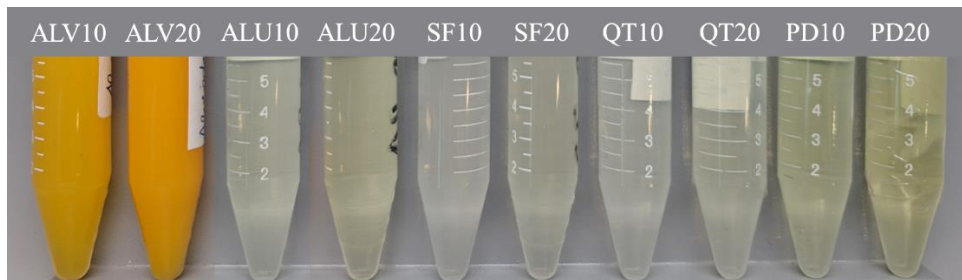
Fonte: O Autor (2022).

Inicialmente, nota-se a variabilidade nas cores obtidas para as diferentes preparações. Para os tingimentos em substrato apenas pré-alvejado, nota-se o deslocamento da cor para tons avermelhados. De modo geral, esperava-se um rendimento de cor consideravelmente menor, visto que norbixina e bixina apresentam caráter aniônico, assim como a cadeia celulósica. Entretanto, a celulose apresenta geometria molecular planar e baixo índice de ramificações, semelhante ao que ocorre nas estruturas de bixina e norbixina, permitindo a aproximação entre suas cadeias e possibilitando interações de hidrogênio. Perotti *et al.* (2020) corrobora este

argumento em seu estudo, citando a capacidade dos grupos carboxila presentes no extrato de urucum em se aproximarem por interações de hidrogênio. Altaner *et al.* (2014), por sua vez, evidencia as interações de hidrogênio como fator crucial na coesão entre as cadeias celulósicas.

Ainda sobre o tingimento em substrato apenas pré-alvejado, constatou-se pela comparação dos valores de K/S que, ao se dobrar a quantidade de corante no banho de tingimento, teve-se um acréscimo de 63% na força colorística. Com relação ao esgotamento do banho, observou-se que este se mantém semelhante mesmo dobrando-se a quantidade de corante, conforme pode ser visto na Figura 19 e na Tabela 8. Assim, pode-se constatar que o substrato consegue reter esta quantidade dobrada de corante, porém esta adição não resulta em aumento proporcional de cor.

Figura 19 – Banhos residuais de tingimento.



Fonte: O Autor (2022).

Tabela 8 – Percentual de esgotamento.

| Código | Amostra e %Corante | Esgotamento (%) |
|---------------|---------------------------|------------------------|
| ALV10 | Pré-alvejado 10% | 73,19 |
| ALV20 | Pré-alvejado 20% | 71,15 |
| ALU10 | Alúmen 10% | 99,61 |
| ALU20 | Alúmen 20% | 99,74 |
| SF10 | Sulfato de Ferro 10% | 99,61 |
| SF20 | Sulfato de Ferro 20% | 99,72 |
| QT10 | Quitosana 10% | 99,66 |
| QT20 | Quitosana 20% | 99,80 |
| PD10 | PDDACI 10% | 99,43 |
| PD20 | PDDACI 20% | 99,69 |

Fonte: O Autor (2022).

Partindo para os tingimentos realizados em tecido preparado com alumínio, observam-se os melhores rendimentos de cor, sendo a formulação com 20% de corante detentora da maior força colorística dentre as situações testadas. Este elevado rendimento de cor pode ser associado à grande oferta de cargas positivas dos íons alumínio (Al^{3+}) e potássio (K^+) do mordente metálico, gerando uma forte atração da norbixina em solução. Observou-se ainda que, ao se dobrar a concentração de norbixina, a força colorística K/S aumentou em 46%. Para os banhos de tingimento com norbixina a 10% e 20% s.p.m, observou-se um esgotamento superior a 99% em ambos os casos, conforme visto na Figura 19 e na Tabela 8.

Com relação aos tingimentos em substrato preparado com sulfato de ferro, a interação entre norbixina e substrato têxtil se dá pela atração catiônica promovida pelo íon Fe^{2+} . A coloração das amostras com 10% e 20% de norbixina se mostrou muito semelhante, com K/S aumentando apenas 5% no tingimento de maior concentração. O esgotamento obtido para as duas concentrações se manteve acima dos 99%.

Para o tingimento em substrato preparado com quitosana, observou-se um baixo rendimento de cor, inferior ao tingimento em substrato apenas pré-alvejado. Este comportamento contraria o que foi descrito por Correia (2021), Oliveira, F. *et al.* (2017) e Mongkholrattanasit, Nakpathom e Vuthiganond (2021), em que a utilização de quitosana em processos de tingimento eleva consideravelmente a adesão de corantes.

Uma das hipóteses para o baixo rendimento de cor no substrato preparado com quitosana é descrita por Oliveira, G. (2017). Em seu estudo, o autor observa que ao se realizar o pré-tratamento de tecidos de algodão para posterior aplicação de estampa, houve a formação de um filme superficial que impediu o contato adequado do agente tintorial com o substrato têxtil. Assim, o rendimento de cor foi consideravelmente diminuído.

Ainda com relação ao tingimento em substrato preparado com quitosana, mesmo com baixo rendimento de cor, observou-se um esgotamento acima de 99% do corante para os tingimentos realizados em concentração de 10% e 20% de norbixina, fato interessante considerando-se a hipótese de que o corante encontre dificuldades em interagir com o substrato.

A respeito dos tingimentos realizados em substrato preparado com PDDACl, notou-se um bom rendimento de cor, comparável ao observado na preparação com alumínio. A estrutura do eletrólito cationizante PDDACl apresenta um grupamento quaternário de amônio, com carga positiva fortemente pronunciada. De acordo com Correia (2021) e Oliveira, F. (2017), a grande oferta de sítios catiônicos no polieletrólito atua fortemente na cationização de substratos têxteis, resultando em ótimos rendimentos de cor. De fato, ao dobrar-se a concentração de norbixina na solução de tingimento, a força colorística K/S da amostra tingida teve acréscimo de 85%,

indicando que o equilíbrio de adsorção é muito favorável para permanência do corante no substrato de linho cationizado. O esgotamento para o tingimento em ambas concentrações estudadas também se mostrou excelente, atingindo 99%.

4.4 ENSAIOS DE SOLIDEZ

Além de avaliações colorimétricas os substratos tingidos foram submetidos a ensaios de solidez à lavagem, fricção e solidez à luz, de acordo com as normas ABNT. A avaliação de migração e decaimento de cor ocorreu por meio das coordenadas colorimétricas L^* , a^* e b^* , bem como por desvio de cor ΔE .

4.4.1 Solidez à lavagem

Após a realização do ensaio de solidez à lavagem, constatou-se que não houve alteração significativa de cor apenas para o tingimento realizado em substrato preparado com sulfato de ferro. A Tabela 9 apresenta as coordenadas colorimétricas, o ΔE e a cor para as amostras antes e após a lavagem.

De modo geral notou-se que o decaimento de cor após a lavagem afetou mais fortemente as amostras tingidas em concentração de 20% de norbixina. Curiosamente, o maior decaimento de cor foi observado na amostra que anteriormente havia mostrado o maior rendimento de cor, preparação com alúmen e tingimento sob concentração de 20%. Com relação às amostras preparadas com alúmen, constatou-se que estas apresentam os piores resultados de solidez à lavagem, com elevado desbotamento. Este fenômeno também é constatado por Umbreen *et al.* (2008), em que o autor testou o tingimento de substrato de algodão preparado com alúmen e demais mordentes.

A partir da Tabela 9, pode-se ainda observar que o tingimento realizado em substrato tratado com sulfato de ferro apresentou o melhor desempenho de solidez, com ΔE inferior a 3,5 para ambas concentrações de norbixina testadas. O bom desempenho do sulfato de ferro nos ensaios de lavagem é comprovado por Witono *et al.* (2022), durante seu estudo sobre o tingimento de substrato celulósico com extrato de urucum, auxiliado por mordentes metálicos alúmen e sulfato de ferro.

Tabela 9 – Alteração de cor após ensaio de solidez à lavagem.

| Amostra | Etapa | L* | a* | b* | ΔE | Cor |
|-------------------------|--------------|-----------|-----------|-----------|------------------------------|------------|
| Pré-alvejado 10% | Antes | 78,85 | 20,61 | 22,40 | 11,97 | |
| | Depois | 82,70 | 16,23 | 11,95 | | |
| Pré-alvejado 20% | Antes | 75,89 | 23,31 | 30,52 | 14,73 | |
| | Depois | 79,82 | 18,93 | 17,02 | | |
| Alúmen 10% | Antes | 74,70 | 22,19 | 38,16 | 16,37 | |
| | Depois | 78,60 | 21,80 | 22,27 | | |
| Alúmen 20% | Antes | 72,39 | 24,42 | 44,27 | 19,12 | |
| | Depois | 76,29 | 23,62 | 25,57 | | |
| Sulfato de Ferro 10% | Antes | 74,96 | 9,78 | 25,32 | 3,18 | |
| | Depois | 77,18 | 10,34 | 23,11 | | |
| Sulfato de Ferro 20% | Antes | 73,69 | 11,43 | 25,97 | 3,44 | |
| | Depois | 75,38 | 13,25 | 23,59 | | |
| Quitosana 10% | Antes | 85,57 | 3,64 | 21,49 | 12,54 | |
| | Depois | 87,60 | 4,35 | 9,14 | | |
| Quitosana 20% | Antes | 85,06 | 2,29 | 23,34 | 13,83 | |
| | Depois | 87,91 | 3,46 | 9,86 | | |
| PDDACl 10% | Antes | 78,94 | 9,31 | 32,94 | 16,60 | |
| | Depois | 83,00 | 8,98 | 16,85 | | |
| PDDACl 20% | Antes | 74,18 | 13,56 | 41,38 | 18,17 | |
| | Depois | 78,87 | 13,54 | 23,83 | | |

Fonte: O Autor (2022).

Além da avaliação de alteração de cor durante a lavagem, avaliou-se a transferência de cor para os tecidos testemunha, sendo os resultados apresentados na Tabela 10. Constatou-se que os substratos preparados com alúmen além de apresentarem a maior alteração de cor, apresentaram a maior migração para os tecidos testemunha. Para o substrato preparado com sulfato de ferro e tingimento a 20%, também notou-se transferência de cor para as testemunhas, porém sua alteração colorística é a menor entre as amostras.

Tabela 10 – Transferência de cor para os tecidos testemunha em ensaio de solidez à lavagem.

| Amostra | Testemunha | ΔE | Antes | Depois |
|----------------------|-------------------|------------------------------|--------------|---------------|
| Pré-alvejado 10% | Algodão | 6,05 | | |
| | Linho | 4,09 | | |
| Pré-alvejado 20% | Algodão | 11,98 | | |
| | Linho | 8,25 | | |
| Alúmen 10% | Algodão | 25,18 | | |
| | Linho | 18,64 | | |
| Alúmen 20% | Algodão | 30,48 | | |
| | Linho | 22,51 | | |
| Sulfato de Ferro 10% | Algodão | 7,28 | | |
| | Linho | 4,12 | | |
| Sulfato de Ferro 20% | Algodão | 15,84 | | |
| | Linho | 10,39 | | |
| Quitosana 10% | Algodão | 4,81 | | |
| | Linho | 3,26 | | |
| Quitosana 20% | Algodão | 4,01 | | |
| | Linho | 2,97 | | |
| PDDACl 10% | Algodão | 8,78 | | |
| | Linho | 5,74 | | |
| PDDACl 20% | Algodão | 14,15 | | |
| | Linho | 8,55 | | |

Fonte: O Autor (2022).

4.4.2 Solidez à fricção

Os ensaios de solidez à fricção, por sua vez, avaliaram a transferência de cor para tecidos testemunha secos e úmidos, sendo alteração de cor e dados de ΔE apresentados na Tabela 11. Semelhante ao observado nos ensaios anteriormente abordados, os tingimentos realizados em substrato com alúmen apresentaram os piores resultados. Destaca-se ainda a migração de cor por parte do substrato preparado com PDDACl.

Tabela 11 – Transferência de cor para os tecidos testemunha em ensaio de solidez à fricção.











| Amostra | Testemunha | ΔE | Antes | Depois |
|----------------------|-------------------|------------------------------|--------------|---------------|
| Pré-alvejado 10% | Seco | 1,25 | | |
| | Úmido | 4,55 | | |
| Pré-alvejado 20% | Seco | 3,11 | | |
| | Úmido | 6,33 | | |
| Alúmen 10% | Seco | 14,24 | | |
| | Úmido | 17,78 | | |
| Alúmen 20% | Seco | 27,71 | | |
| | Úmido | 27,24 | | |
| Sulfato de Ferro 10% | Seco | 4,28 | | |
| | Úmido | 9,72 | | |
| Sulfato de Ferro 20% | Seco | 3,52 | | |
| | Úmido | 7,82 | | |
| Quitosana 10% | Seco | 2,02 | | |
| | Úmido | 3,28 | | |
| Quitosana 20% | Seco | 6,08 | | |
| | Úmido | 3,98 | | |
| PDDACl 10% | Seco | 4,94 | | |
| | Úmido | 10,09 | | |
| PDDACl 20% | Seco | 22,42 | | |
| | Úmido | 20,43 | | |

Fonte: O Autor (2022).

4.4.3 Solidez à luz

Para o ensaio de solidez à luz, amostras tingidas foram expostas à lâmpada de xenônio por período de 25 horas. Em seguida avaliou-se as coordenadas colorimétricas e desvio de cor ΔE , sendo os resultados expostos na Tabela 12.

Tabela 12 – Alteração de cor após ensaio de solidez à luz.

| Amostra | Etapa | L* | a* | b* | ΔE | Cor |
|-------------------------|--------------|-----------|-----------|-----------|------------------------------|---|
| Pré-alvejado 10% | Antes | 78,85 | 20,61 | 22,40 | 12,38 |  |
| | Depois | 84,33 | 15,00 | 12,82 | | |
| Pré-alvejado 20% | Antes | 75,89 | 23,31 | 30,52 | 19,32 |  |
| | Depois | 83,57 | 15,74 | 14,49 | | |
| Alúmen 10% | Antes | 74,70 | 22,19 | 38,16 | 29,68 |  |
| | Depois | 86,4 | 9,67 | 13,93 | | |
| Alúmen 20% | Antes | 72,39 | 24,42 | 44,27 | 36,04 |  |
| | Depois | 86,52 | 9,33 | 14,75 | | |
| Sulfato de Ferro 10% | Antes | 74,96 | 9,78 | 25,32 | 1,66 |  |
| | Depois | 73,34 | 9,77 | 24,96 | | |
| Sulfato de Ferro 20% | Antes | 73,69 | 11,43 | 25,97 | 2,60 |  |
| | Depois | 74,54 | 10,68 | 23,63 | | |
| Quitossana 10% | Antes | 85,57 | 3,64 | 21,49 | 10,92 |  |
| | Depois | 89,68 | 2,16 | 11,48 | | |
| Quitossana 20% | Antes | 85,06 | 2,29 | 23,34 | 11,64 |  |
| | Depois | 89,94 | 1,29 | 12,82 | | |
| PDDACl 10% | Antes | 78,94 | 9,31 | 32,94 | 22,39 |  |
| | Depois | 88,15 | 5,08 | 12,98 | | |
| PDDACl 20% | Antes | 74,18 | 13,56 | 41,38 | 28,68 |  |
| | Depois | 86,59 | 6,62 | 16,47 | | |

Fonte: O Autor (2022).

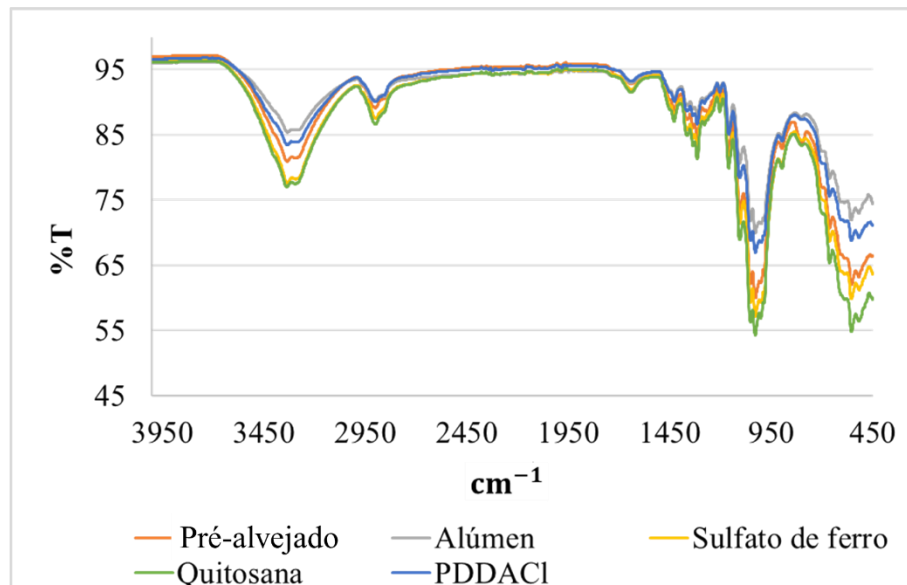
Com base na Tabela 12, constata-se que o tingimento em substrato de linho preparado com sulfato ferroso apresentou excelentes resultados, com ΔE de 1,66 para tingimento a 10% de norbixina e ΔE de 2,60 para 20% de norbixina. As demais preparações não se mostraram resistentes a luz, apresentando ΔE de 36,04 para o alúmen em tingimento a 20% de norbixina, sendo este o caso mais crítico.

4.5 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Além das avaliações colorimétricas e de solidez, realizaram-se ainda avaliações de grupamentos químicos por meio de FTIR para amostras sem tingimento, preparações com alúmen, sulfato de ferro, quitosana e PDDACI e seus respectivos tingimentos.

Visto que o tecido submetido às medições é um substrato poroso e irregular, este permite a passagem de luz de maneira não uniforme, interferindo nas medidas de transmitância. Desse modo, as caracterizações tem caráter qualitativo, servindo de indicativo da presença de norbixina no substrato celulósico. Na Figura 20, são mostradas as leituras para as preparações sem tingimento. Nota-se um comportamento muito semelhante em todas as curvas, visto que este tipo de análise não determina grupos inorgânicos presentes no substrato, como no caso dos mordentes metálicos.

Figura 20 – Análise FTIR das preparações do substrato de linho.

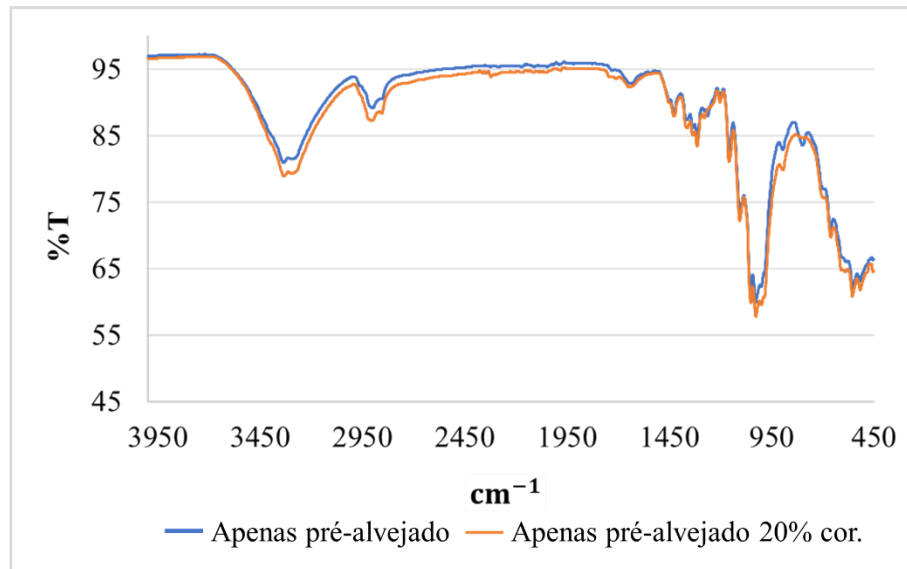


Fonte: O Autor (2022).

A banda de absorção em 3500 cm^{-1} é relacionada à vibração de alongamento atribuída dos grupos hidroxilas (OH), responsáveis pelas ligações de hidrogênio da molécula da celulose. Em 2890 cm^{-1} observa-se o pico característico da vibração da ligação C-H da celulose. Entre 1310 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} tem-se os grupos C-H e C-O e em 1425 cm^{-1} o pico para grupos CH_2 . Entre 1100 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} o pico observado é atribuído aos grupos C-O e OH, do polissacarídeo na celulose (CAO *et al.*, 2012; PORTELLA *et al.*, 2016).

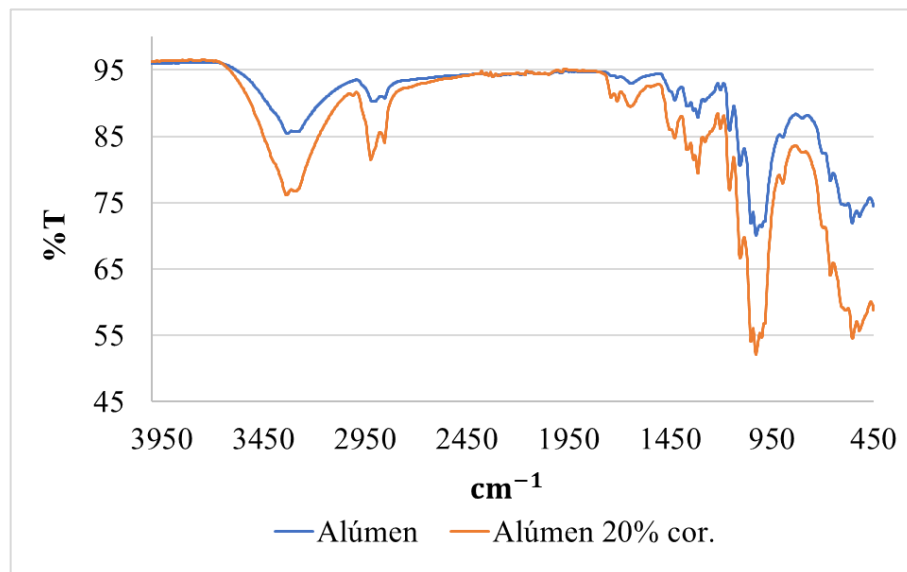
A seguir, as preparações e seus respectivos tingimentos serão apresentados em gráficos comparativos. A Figura 21 mostra o espectro de FTIR para substrato apenas pré-alvejado. As Figuras 22, 23, 24 e 25 correspondem às curvas para substratos preparados com alumínio, sulfato de ferro, quitosana e PDDACI, respectivamente.

Figura 21 – Análise FTIR do substrato apenas pré-alvejado.



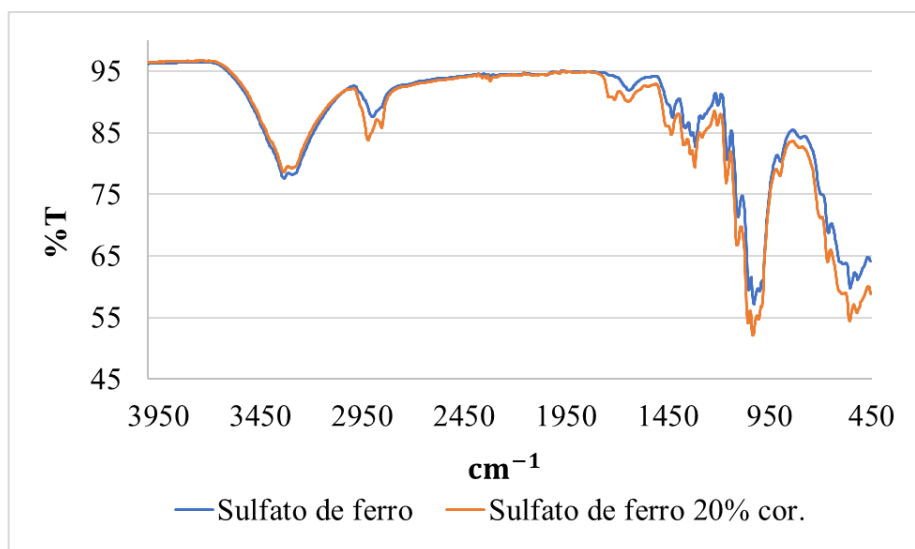
Fonte: O Autor (2022).

Figura 22 – Análise FTIR do substrato preparado com alumínio.



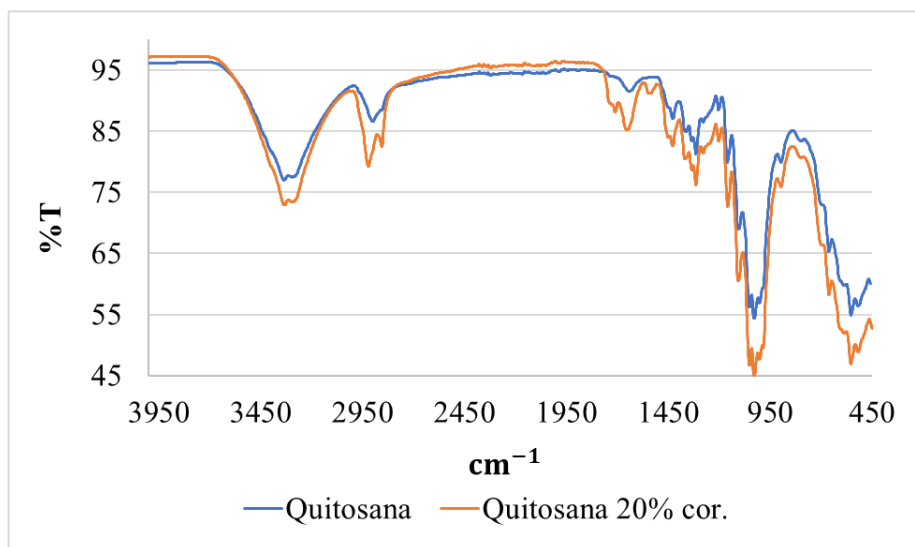
Fonte: O Autor (2022).

Figura 23 – Análise FTIR do substrato preparado com sulfato de ferro.



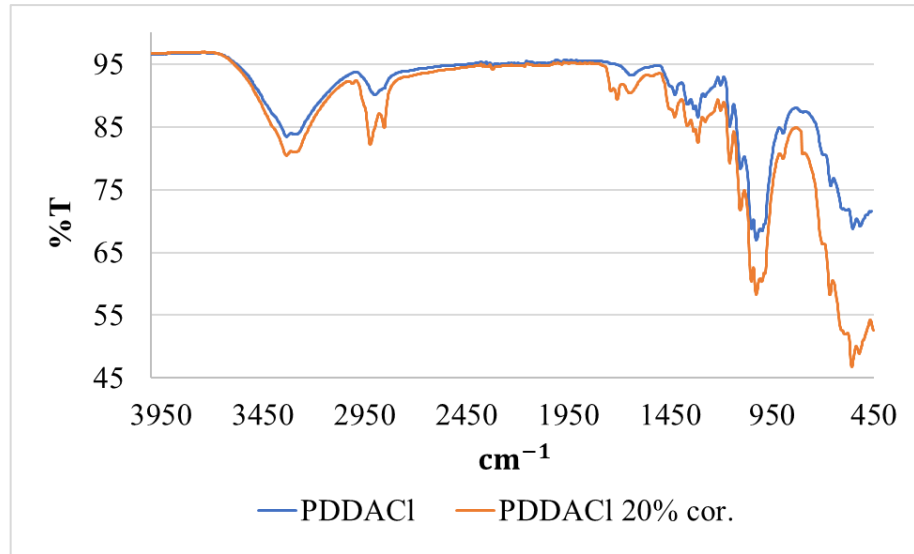
Fonte: O Autor (2022).

Figura 24 – Análise FTIR do substrato preparado com quitosana.



Fonte: O Autor (2022).

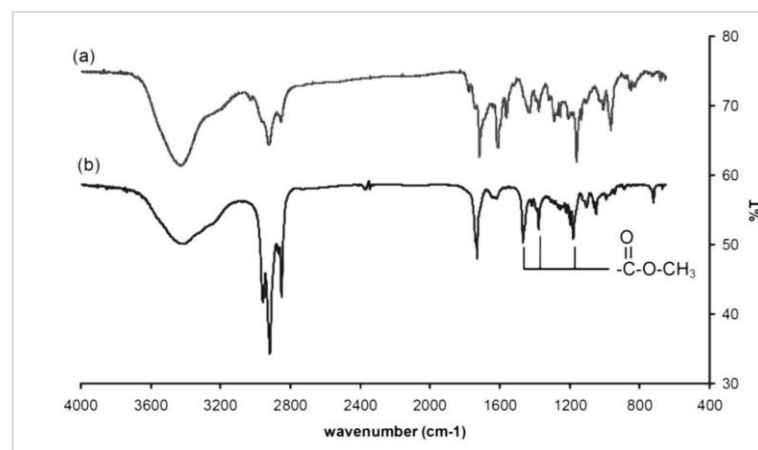
Figura 25 – Análise FTIR do substrato preparado com PDDACl.



Fonte: O Autor (2022).

A partir dos gráficos apresentados, observou-se que os substratos tingidos apresentam bandas diferentes dos substratos não tingidos. Para avaliar se estas novas bandas representam o extrato de urucum, comparou-se os espectros obtidos experimentalmente (Figuras 21 a 25) com o espectro do extrato de urucum (Figura 26), sendo as principais bandas de absorção descritas na Tabela 13. Dessa forma, notou-se semelhança das bandas de absorção do extrato com as bandas dos substratos tingidos, indicando assim a presença de urucum.

Figura 26 – Espectro FTIR para extrato de urucum (a) e bixina (b).



Fonte: Rahmalia, Fabre e Mouloungui (2015).

Tabela 13 – Principais bandas de absorção do extrato de urucum.

| Comprimento de onda (cm ⁻¹) | Grupo químico |
|---|---|
| 2850 a 2920 | CH ₂ (vibração de estiramento simétrica e assimétrica) |
| 1718 | C=O (vibração de estiramento de ácido carboxílico) |
| 1600 | C=C (vibração de estiramento) |
| 1370 | CH ₃ (vibração simétrica de flexão) |
| 1150 | C-O (vibração de estiramento de ácido carboxílico) |
| 1000-1100 | C-O (vibração de estiramento de éter) |

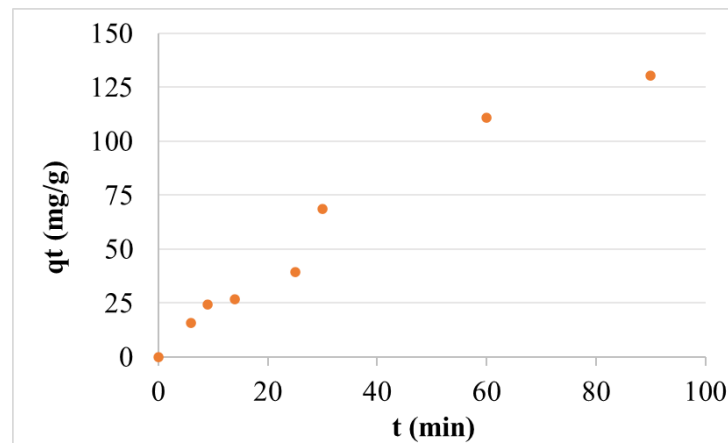
Fonte: Adaptado de Rahmalia, Fabre e Mouloungui (2015); Yusá-Marco *et al.* (2008).

4.6 CINÉTICA DE TINGIMENTO

Para os estudos cinéticos, optou-se por dar continuidade aos substratos de linho somente pré-alvejado e preparado com sulfato de ferro, a fim de compreender o mecanismo de tingimento sem auxílio de mordentes, bem como do mordente com melhor desempenho nos ensaios de solidez.

O comportamento cinético da adsorção de norbixina pelos substratos de linho foi analisado com base nos modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 1) e pseudo-segunda ordem (Equação 2). Com relação ao tingimento em substrato apenas pré-alvejado, a Figura 27 apresenta o efeito do tempo de contato na adsorção da norbixina.

Figura 27 – Efeito do tempo de contato na adsorção de norbixina no substrato apenas pré-alvejado.

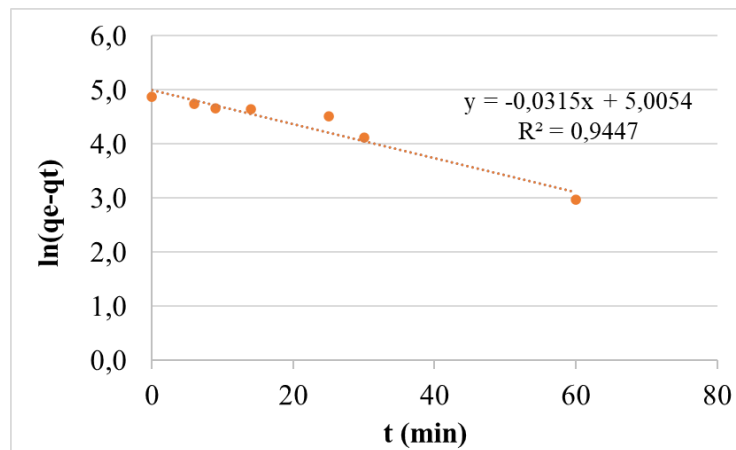


Fonte: O Autor (2022).

Observou-se que a taxa de adsorção da norbixina manteve padrão próximo à linearidade ao longo de todo o tingimento. Com relação ao equilíbrio de adsorção, verificou-se que ao término do processo (90 min) este ainda não havia sido alcançado. Entretanto, para análise do comportamento cinético considerou-se o equilíbrio no tempo de 90 minutos, no qual a quantidade de corante retida foi de 130,20 mg/g de substrato somente pré-alvejado.

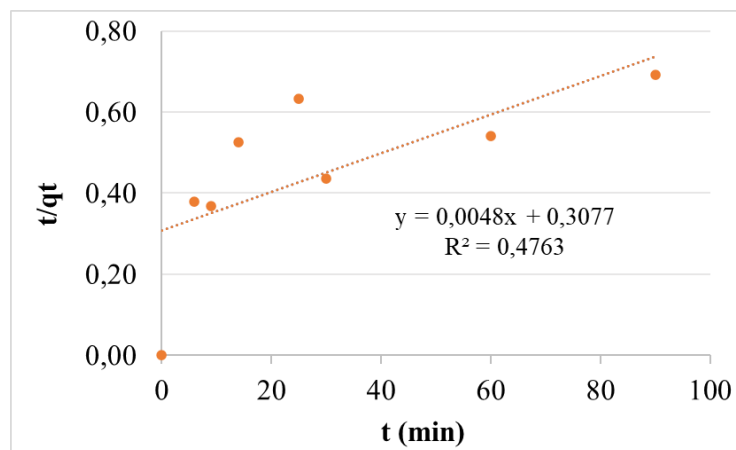
O ajuste linear dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o tingimento em substrato apenas pré-alvejado são apresentados nas Figuras 28 e 29, respectivamente.

Figura 28 – Linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para substrato apenas pré-alvejado.



Fonte: O Autor (2022).

Figura 29 – Linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para substrato apenas pré-alvejado.

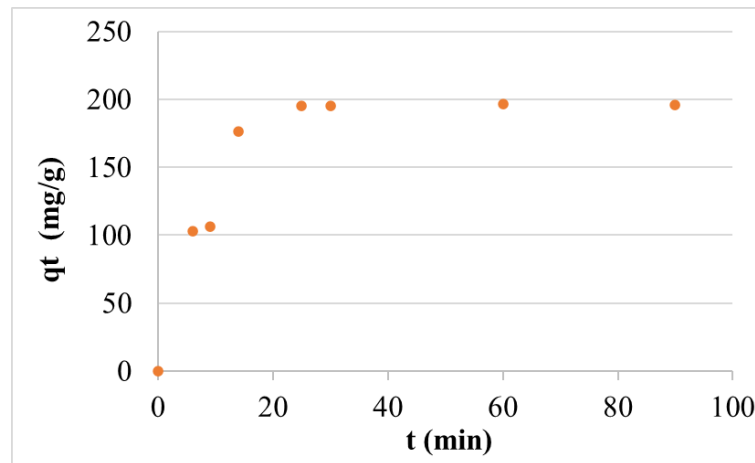


Fonte: O Autor (2022).

Com base nos gráficos apresentados nas Figuras 28 e 29, o modelo que melhor descreveu a adsorção da norbixina pelo substrato apenas pré-alvejado foi o de pseudo-primeira ordem, visto que os dados experimentais mostram bom ajuste linear, com R^2 igual a 0,9447, indicando uma natureza física de adsorção. Para o modelo de pseudo-segunda ordem, o valor de R^2 obtido foi de 0,4763.

A respeito da cinética de adsorção em substrato preparado com sulfato de ferro, a Figura 30 apresenta o efeito do tempo de contato na adsorção da norbixina. Observou-se que inicialmente a taxa de adsorção de norbixina foi rápida, sendo o equilíbrio de adsorção atingido em 25 minutos, no qual a quantidade de norbixina retida igual a 195,0 mg/g de substrato.

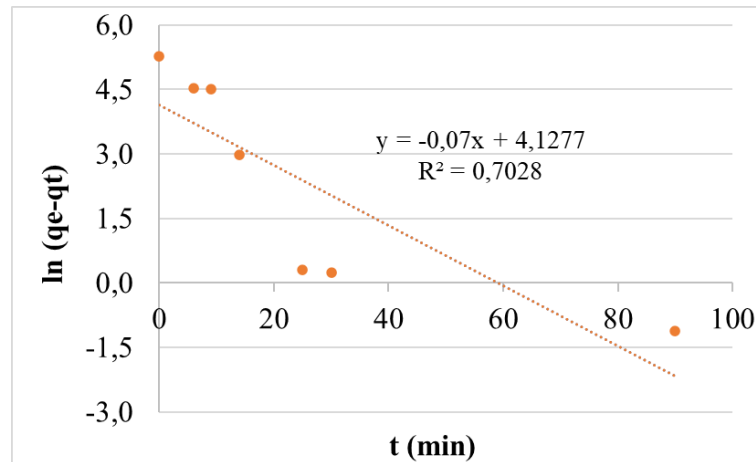
Figura 30 – Efeito do tempo de contato na adsorção de norbixina no substrato preparado com sulfato de ferro.



Fonte: O Autor (2022).

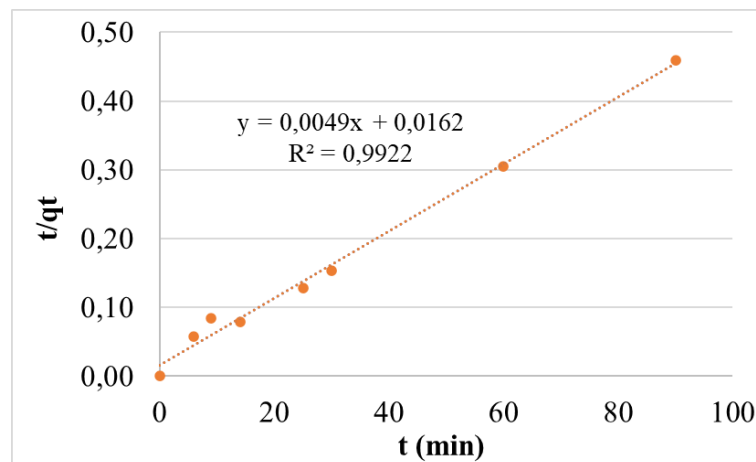
Para o tingimento em substrato preparado com sulfato de ferro, as Figuras 31 e 32 apresentam o ajuste linear dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Figura 31 – Linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para substrato preparado com sulfato de ferro.



Fonte: O Autor (2022).

Figura 32 – Linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para substrato preparado com sulfato de ferro.



Fonte: O Autor (2022).

Observou-se que o modelo mais adequado para a descrição da adsorção de norbixina pelo substrato preparado com sulfato de ferro foi o de pseudo-segunda ordem, com R^2 igual a 0,9922, indicando um bom ajuste linear dos dados experimentais. O modelo de pseudo-primeira ordem, por sua vez, apresentou valor de R^2 de 0,7028.

A Tabela 14 apresenta os resultados dos ajustes para ambos os substratos, nos dois modelos estudados. Observa-se que o valor de $q_{e,calc}$ do modelo de pseudo-primeira ordem mais se aproxima ao valor de $q_{e,exp}$ para o substrato apenas pré-alvejado. Com relação ao

substrato preparado com sulfato de ferro, o valor de $q_{e,calc}$ do modelo de pseudo-segunda ordem mais se aproxima ao valor de $q_{e,exp}$.

Tabela 14 – Resultados dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para substrato apenas pré-alvejado e substrato preparado com sulfato de ferro.

| Substrato | $q_{e,exp}$ (mg/g) | Modelo de pseudo-primeira ordem | | |
|------------------|-----------------------|---|------------------------|--------|
| | | K (min^{-1}) | $q_{e,calc}$ (mg/g) | R^2 |
| Pré-alvejado | 130,20 | 0,0315 | 149,22 | 0,9447 |
| Sulfato de Ferro | 196,40 | 0,07 | 62,04 | 0,7028 |
| Substrato | $q_{e,exp}$ (mg/g) | Modelo de pseudo-segunda ordem | | |
| | | K ($g\ fibra. mg\ corante^{-1} min^{-1}$) | $q_{e,calc}$ (mg/g) | R^2 |
| Pré-alvejado | 130,20 | $7,49 \cdot 10^{-5}$ | 208,33 | 0,4763 |
| Sulfato de Ferro | 196,40 | $1,48 \cdot 10^{-3}$ | 204,08 | 0,9922 |

Fonte: O Autor (2022).

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o mecanismo de adsorção de norbixina no substrato apenas pré-alvejado é regido pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem, indicando que a natureza de adsorção é física (ANDIA, 2009). Para o substrato preparado com sulfato de ferro, o mecanismo de adsorção é regido pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, indicando fenômeno de quimissorção, no qual tem-se a transferência de elétrons entre corante e substrato (ANDIA, 2009; ZAMRI; MUNAIM; WAHID, 2017).

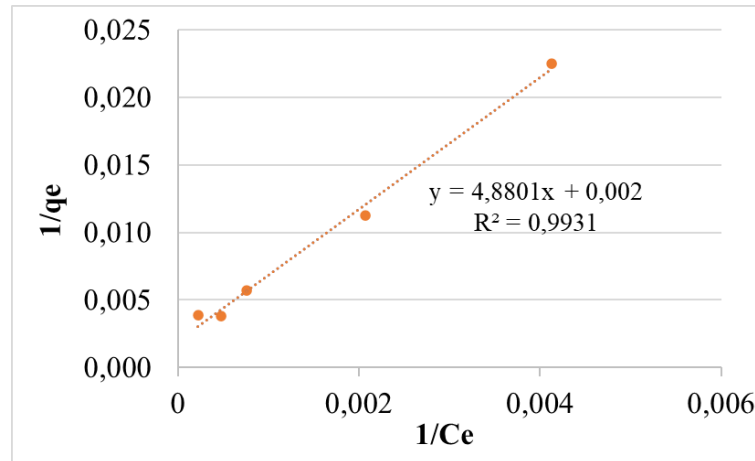
4.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

De modo análogo aos estudos cinéticos, optou-se por dar continuidade apenas aos substratos de linho pré-alvejado e preparado com sulfato de ferro, a fim de determinar os modelos isotérmicos de tingimento sem auxílio de mordentes, bem como do mordente com melhor desempenho nos ensaios de solidez.

Os dados experimentais obtidos para os processos de adsorção foram estudados com base nos modelos de Langmuir e de Freundlich. Para o tingimento em substrato apenas pré-

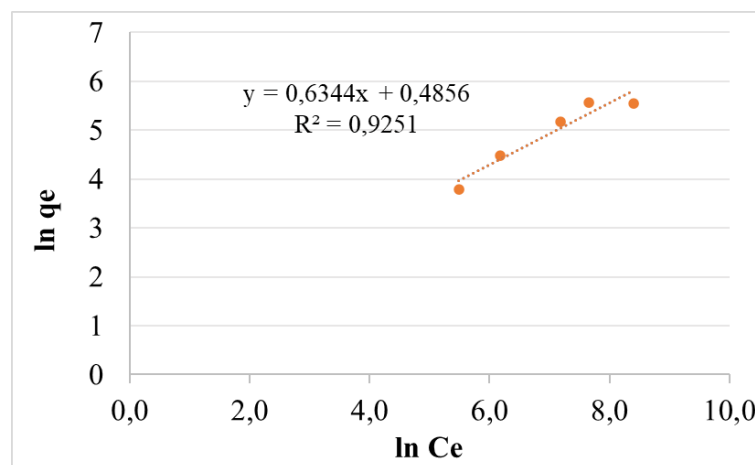
alvejado, os gráficos linearizados das isotermas de Langmuir e Freundlich são mostrados nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

Figura 33 – Isoterma de Langmuir para tingimento do substrato apenas pré-alvejado.



Fonte: O Autor (2022).

Figura 34 – Isoterma de Freundlich para tingimento do substrato apenas pré-alvejado.

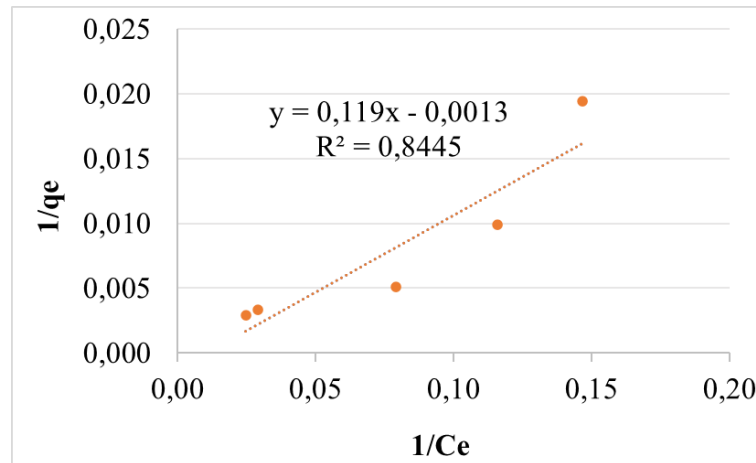


Fonte: O Autor (2022).

Conforme observado nas Figuras 33 e 34, tanto o modelo de Langmuir, quanto o modelo de Freundlich parecem ser adequados à representação do processo de tingimento em substrato somente pré-alvejado, visto que em ambos os casos o valor de R^2 é superior a 0,9. Entretanto, a isoterma de Langmuir se mostra mais alinhada com o modelo experimental, sendo o valor de R^2 igual a 0,9931. Para o modelo de Freundlich, o valor de R^2 é de 0,9251.

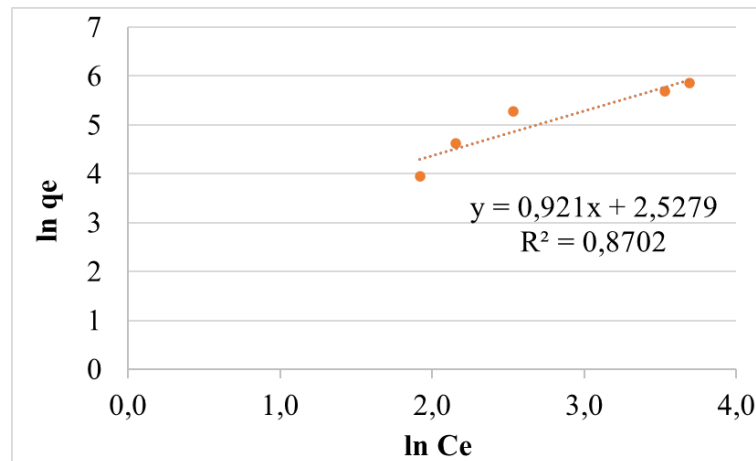
Para o tingimento realizado em substrato preparado com sulfato de ferro, o gráfico linearizado da isoterma de Langmuir é mostrado na Figura 35, enquanto o gráfico linearizado de Freundlich pode ser visto na Figura 36.

Figura 35 – Isotherma de Langmuir para tingimento do substrato preparado com sulfato de ferro.



Fonte: O Autor (2022).

Figura 36 – Isotherma de Freundlich para tingimento do substrato preparado com sulfato de ferro.



Fonte: O Autor (2022).

De modo análogo ao observado para os substratos apenas pré-alvejados, no tingimento de substratos preparados com sulfato ferroso ambos os modelos isotérmicos estudados se mostram coerentes, dada a semelhança entre os coeficientes de correlação R^2 . Para a isoterma de Langmuir tem-se R^2 igual a 0,8445 e para Freundlich R^2 é igual a 0,8702.

A fim de determinar com maior assertividade a adequação dos modelos isotérmicos, compararam-se não somente os coeficientes de correlação R^2 , como demais parâmetros obtidos durante os equacionamentos. Os parâmetros obtidos para Langmuir e Freundlich são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Comparação para os modelos isotérmicos de Langmuir e de Freundlich em substrato apenas pré-alvejado e substrato preparado com sulfato de ferro.

| | | Substrato | |
|-----------------|-------------------|---------------------|-------------------------|
| Isoterma | Parâmetros | Pré-alvejado | Sulfato de Ferro |
| Langmuir | q_{max} (mg/g) | 500,00 | -769,23 |
| | K_L (L/g) | $4,1 \cdot 10^{-4}$ | $-1,09 \cdot 10^{-2}$ |
| | R_L | 0,8299 | 0,1063 |
| | R^2 | 0,9931 | 0,8445 |
| Freundlich | K_F (L/g) | 1,6251 | 12,5272 |
| | n | 0,6344 | 0,9120 |
| | R^2 | 0,9251 | 0,8702 |

Fonte: O Autor (2022).

A respeito dos modelos isotérmicos, para Langmuir, o valor do fator de equilíbrio R_L indica se a adsorção é ou não favorável. Quando R_L se encontra no intervalo ($0 \leq R_L \leq 1$), tem-se uma adsorção favorável, quando ($R_L = 0$) assume-se que a adsorção é forte e irreversível e quando ($R_L > 1$), tem-se uma adsorção desfavorável (SOUZA, 2013).

Para o tingimento em substrato apenas pré-alvejado, o valor de R_L foi de 0,8299, indicando que o processo é favorável. Assim o modelo de Langmuir se mostra adequado à esta modelagem experimental. O tingimento em substrato preparado com sulfato de ferro, por sua vez, também se mostrou compatível com o modelo de Langmuir, apresentando R_L igual a 0,1063. Este valor próximo a zero indica uma forte e permanente adsorção de norbixina pelo substrato.

De acordo com Schmidt (2022) e Gulrajani, Gupta e Maulik (1999), no modelo isotérmico de Langmuir tem-se a forte interação entre corante e fibra resultante da diferença de polaridade entre as espécies. Para o tingimento em substrato apenas pré-alvejado, esta interação pode estar associada à formação de ligações de hidrogênio entre grupos carboxila (COOH) presentes na norbixina e grupos hidroxila (OH) da estrutura celulósica (ASSIS *et al.*, 2021).

Para o tingimento em substrato preparado com sulfato de ferro, a diferença de polaridade é ainda mais pronunciada, visto a presença de íons Fe^{2+} . Esta polaridade catiônica atua como força de atração do corante e justifica valor de R_L obtido anteriormente.

Com relação ao modelo isotérmico de Freundlich, quanto maior o valor do coeficiente K_F maior a capacidade de adsorção pelo material adsorvente, no caso o tecido de linho. O fator n aponta a força de adsorção, sendo que para se ter uma adsorção favorável n deve estar contido no intervalo ($1 \leq n \leq 10$) (SOUZA, 2013).

O tingimento em substrato apenas pré-alvejado apresentou valores de K_F igual a 1,6251 e n igual a 0,6344, indicando que o modelo de Freundlich não se mostra adequado na representação deste processo. Para o tingimento em substrato preparado com sulfato de ferro, observaram-se valores de K_F igual a 12,5272 e n igual a 0,9120, indicando uma capacidade de adsorção consideravelmente superior ao substrato apenas pré-alvejado. O valor de n para o tingimento com preparação por sulfato de ferro não se enquadra no intervalo correspondente à adsorção favorável para Freundlich, contudo se mantém muito próximo ao valor mínimo de um.

5 CONCLUSÕES

O presente estudo teve como objetivo avaliar a capacidade tintorial do extrato de urucum em substrato têxtil de linho sob a influência de diferentes mordentes. A obtenção do corante ocorreu por extração em meio alcoólico, sendo que essa se mostrou eficiente e com elevada concentração de norbixina.

Os resultados mostram que os processos de tingimento com extrato de urucum são potencializados por mordentes como alúmen e sulfato de ferro, bem como por agentes polieletrólitos como o PDDACl, que apresentou ótimos rendimentos de cor. Entretanto, vale destacar o bom rendimento de cor para o tingimento sem preparação, dispensando mordentes e demais auxiliares. O substrato preparado com quitosana, por sua vez, apresentou rendimento de cor consideravelmente inferior aos demais. Com relação à quantidade de corante empregada, de modo geral, o aumento na concentração impacta diretamente na intensidade de cor, contudo, para a preparação com sulfato de ferro o aumento da concentração de corante se mostrou pouco perceptível.

Tendo em vista os ensaios de FTIR, constatou-se que as preparações realizadas não impactaram nas bandas de absorção e transmitância das ligações orgânicas da estrutura celulósica. Para os tingimentos, o método espectroscópico foi capaz de indicar a presença do composto tintorial do urucum no substrato têxtil, reforçando a interação entre corante e fibra.

Sobre os ensaios de solidez, a preparação com sulfato de ferro se mostrou muito resistente à degradação por lavagem, fricção e luz. As preparações com alúmen e PDDACl, apesar de apresentarem melhores níveis de cor se comparado à preparação com sulfato de ferro, resultaram em elevado desbotamento após os ensaios.

A respeito do esgotamento de norbixina nos tingimentos, salvo o processo em substrato apenas pré-alvejado, todos os demais atingiram níveis ótimos, com banho residual límpido. Para os estudos cinéticos realizados, o modelo de pseudo-primeira ordem melhor se adequou para o tingimento em substrato apenas pré-alvejado, indicando uma interação física entre fibra e corante. Para o tingimento em substrato preparado com sulfato de ferro, o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se adequou, indicando interação química entre corante e substrato.

As isotermas de tingimento, por sua vez, indicaram que tanto o tingimento em substrato apenas pré-alvejado, quanto o tingimento em substrato preparado com sulfato de ferro, são compatíveis com o modelo de Langmuir, indicando forte interação entre corante e substrato têxtil. Entretanto, a preparação com sulfato de ferro apresenta intensidade de adsorção consideravelmente maior se comparado ao tingimento em substrato apenas pré-alvejado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, são propostas sugestões para dar continuidade ao estudo:

- Investigar a influência do pH de tingimento;
- Avaliar a interação entre temperatura e tempo de processo;
- Realizar microscopia eletrônica de varredura (MEV) para substratos preparados e tingidos a fim de verificar a deposição superficial tanto do mordente quanto do corante;
- Estudar a viabilidade da aplicação de mordentes e do tingimento pelo método de impregnação;
- Avaliar o desempenho tintorial a partir da aplicação simultânea de mordente e corante;
- Avaliar o desempenho tintorial a partir da aplicação de mordentes combinados.

REFERÊNCIAS

ADANUR, Sabit. **Handbook of Weaving**. Auburn: Sulzer, 2001. 427 p.

AGUIAR, Catia Rosana Lange de (Org.). **Engenharia Têxtil: uma abordagem simplificada**. Florianópolis: Editora da UFSC, 2022. 311 p.

ALTANER, Clemens M. *et al.* How Cellulose Stretches: synergism between covalent and hydrogen bonding. **Biomacromolecules**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 791-798, 26 fev. 2014. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/bm401616n>. Acesso em: 30 nov. 2022.

ANDIA, Javier Paúl Montalvo. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 2009. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1&msg=28#>. Acesso em: 02 dez. 2022.

ASSIS, Renato Queiroz *et al.* Active food packaging of cellulose acetate: storage stability, protective effect on oxidation of riboflavin and release in food simulants. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 349, n. , p. 129140, jul. 2021. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129140>. Acesso em: 02 dez. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12546**: Materiais têxteis - Ligamentos fundamentais de tecidos planos - Terminologia. 2 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 2017. 10 p.

BHUIYAN, M.A. Rahman; SHAID, Abu; KHAN, M. A. Cationization of Cotton Fiber by Chitosan and Its Dyeing with Reactive Dye without Salt. **Chemical And Materials Engineering**, [S.L.], v. 2, n. 4, p. 96-100, abr. 2014. Horizon Research Publishing CO., LTD. <http://dx.doi.org/10.13189/cme.2014.020402>.

CAO, Yongjian *et al.* Characterization of flax fibres modified by alkaline, enzyme, and steam-heat treatments. **BioResources**, [S.L], v. 7, n. 3, p. 4109-4121, ago. 2012. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/261027260_Characterization_of_flax_fibres_modified_by_alkaline_enzyme_and_steam-heat_treatments. Acesso em: 01 dez. 2022.

CHOUDHURY, Asim Kumar Roy. **Principles of colour appearance and measurement: volume 2: visual measurement of colour, colour comparison and management**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. 375 p.

CLARIVATE. **Web of Science**. Disponível em: <https://www-webofscience.ez46.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/basic-search>. Acesso em: 03 ago. 2022.

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing: Volume 1: Principles, processes and types of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011a. 671 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing: Volume 2: Applications of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011b. 316 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

CORREIA, Jeferson. **Cationic dyeing in chemical textile processing of cotton fabric**. 2021. 178 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

FAN, Qinguo. **Chemical testing of textiles**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005. 338 p. (Woodhead Publishing in Textiles).

FRANCK, Robert R. **Bast and other plant fibres**. Boston: Woodhead Publishing, 2005. 429 p. (Woodhead Publishing Limited).

GANDHI, K. L. **Woven textiles: principles, developments and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. 473 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

GARCIA, Carlos Eduardo Rocha *et al.* Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana L.*) como antioxidantes em produtos cárneos. **Ciência Rural**, [S.L.], v. 42, n. 8, p. 1510-1517, ago. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782012000800029>.

GIACOMINI, Fernando. **Tingimento de seda com corante natural erva-mate (*Ilex paraguariensis*)**. 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014. Disponível em: http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/6316/1/Fernando%20Giacomini_2014.pdf. Acesso em: 28 nov. 2022.

GONÇALVES, Marcel Jefferson. Estudo Da Viabilidade Do Tingimento Da Poliamida Com Corante Natural De Urucum. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v. 9, n. 1, p. 571-585, maio 2020. Disponível em: https://portaldeperiodicos.animaeducacao.com.br/index.php/gestao_ambiental/article/view/9188/5096. Acesso em: 27 jun. 2022.

GULRAJANI, M. L., GUPTA, D. MAULIK, S. R. **Studies on dyeing with natural dyes: part i - dyeing od annato on nylon ans polyester**. Indian Journal of Fiber & Textile Research.V.24, pp. 131-135, 1999.

GULRAJANI, M. L. **Colour measurement: principles, advances and industrial applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. 433 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

HAO, Longyun *et al.* The modification of cotton substrate using chitosan for improving its dyeability towards anionic microencapsulated nanopigment particles. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 95, p. 348-356, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.043>

HO, Y.S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 34, n. 5, p. 451-465, jul. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5).

HOUCK, Max M. **Identification of textile fibers**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009. 390 p. (Woodhead Publishing in Textiles).

INDRIANINGSIH, Anastasia Wheni *et al.* Antibacterial activity of *Garcinia mangostana* peel-dyed cotton fabrics using synthetic and natural mordants. **Sustainable Chemistry And Pharmacy**, [S.L.], v. 21, p. 100440, jun. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2021.100440>. Acesso em: 29 nov. 2022.

KARGARZADEH, Hanieh *et al.* **Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites**: volume 1. Weinheim: Wiley, 2017. 918 p.

KARMAKAR, S. R. **Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles**. Amsterdã: Elsevier, 1999. 521 p.

KARTHIK, T.; RATHINAMOORTHY, R.; GANESAN, P. Sustainable Luxury Natural Fibers—Production, Properties, and Prospects. **Handbook Of Sustainable Luxury Textiles And Fashion**, [S.L.], p. 59-98, 2015. Springer Singapore. http://dx.doi.org/10.1007/978-981-287-633-1_4.

KIM, Yurim *et al.* Optimizing Wastewater Heat Recovery Systems in Textile Dyeing Processes using Pinch Analysis. **Applied Thermal Engineering**, [S.L.], jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118880>.

KOZŁOWSKI, Ryszard M. **Handbook of natural fibres**: Volume 1: Types, properties and factors affecting breeding and cultivation. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. 644 p. (Woodhead Publishing in Textiles).

LEANDRO-SILVA, Emerson *et al.* Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Revista Matéria** (Rio de Janeiro), [S.L.], v. 25, n. 2, 2020. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1056>. Acesso em: 29 nov. 2022.

LIU, Yang *et al.* Preparation of bimetallic Cu-Co nanocatalysts on poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized halloysite nanotubes for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 427, p. 106-113, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.171>.

LY, Bao Chau K. *et al.* Research Techniques Made Simple: cutaneous colorimetry. **Journal Of Investigative Dermatology**, [S.L.], v. 140, n. 1, p. 3-12, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jid.2019.11.003>.

MARKOVA, Ivana. **Textile Fiber Microscopy: A Practical Approach**. Chichester: Wiley, 2019. <https://doi.org/10.1002/9781119320029>

MONGKHOLRATTANASIT, Rattanaphol; NAKPATHOM, Monthon; VUTHIGANOND, Nattaya. Eco-dyeing with biocolorant from spent coffee ground on low molecular weight chitosan crosslinked cotton. **Sustainable Chemistry And Pharmacy**, [S.L.], v. 20, n. 100389, p. 1-9, maio 2021. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2021.100389>. Acesso em: 02 dez. 2022.

OLIVEIRA, C. C. N. **Estudo de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil “Remazol Black B” sobre bagaço de cana in natura e carvão ativado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003, p. 23.

OLIVEIRA, Guilherme Venancio de. **A influência de tratamentos com quitosana na solidez de cor a lavagem de camisetas de algodão com estampa digital**. 2017. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Têxtil e Moda, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/100/100133/tde-28112017-174748/publico/Corrigida_Guilherme_Venancio_Oliveira.pdf. Acesso em: 03 dez. 2022.

OLIVEIRA, Fernando Ribeiro *et al.* Dyeing of cotton and polyester blended fabric previously cationized with synthetic and natural polyelectrolytes. **Procedia Engineering**, [S.L.], v. 200, p. 309-316, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.044>.

PAUL, Roshan. **Functional Finishes for Textiles: improving comfort, performance and protection**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. 660 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

PEROTTI, Gustavo *et al.* Intercalation of Apocarotenoids from Annatto (*Bixa orellana* L.) into Layered Double Hydroxides. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], v. 31, n. 11, p. 2211-2223, nov. 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200065>. Acesso em: 30 nov. 2022.

PICCOLI, Heiderose Herpich. **Processo de Alvejamento de Tecido de Malha de Algodão Utilizando Ozônio com Baixo Consumo de Água**. 2014. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

Disponível em:

<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/129315/327692.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 31 jul. 2022.

PORTELLA, Emanuel Henrique *et al.* Influence of Stacking Sequence on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Cotton/Glass Fiber Reinforced Polyester Composites. **Materials Research**, [S.L.], v. 19, n. 3, p. 542-547, abr. 2016. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0058>. Acesso em: 01 dez. 2022.

PRABHAVATHI, R. *et al.* Crocking Fastness Properties of Annatto (*Bixa Orellana*) Dye on Cotton Mordanted with Eco-Friendly Mordants and Post-Treated with Various Dye Fixing Agents. **International Journal Of Current Microbiology And Applied Sciences**, [S.L.], v. 7, n. 06, p. 3009-3020, 10 jun. 2018. Excellent Publishers. <http://dx.doi.org/10.20546/ijcmas.2018.706.354>.

RAY, Sadhan Chandra. **Fundamentals and advances in knitting technology**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. 393 p.

REHMAN, Abdur *et al.* Green dyeing of modified cotton fabric with *Acalypha wilkesiana* leave extracts. **Sustainable Chemistry And Pharmacy**, [S.L.], v. 21, p. 100432, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2021.100432>.

REVELLAME, Emmanuel D. *et al.* Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: a review. **Cleaner Engineering And Technology**, [S.L.], v. 1, p. 100032, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.

SALEM, Vidal. **Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher, 2010. 299 p.

SANTOS, Vera Lucia Vogel Faustino dos; BARCELLOS, Ivonete Oliveira; PICCOLI, Heiderose Herpich. Pré-alvejamento de materiais têxteis com ozônio e avaliação de suas propriedades de superfície, físicas e tintoriais. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, p. 1-14, jan. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0122>.

SCHMIDT, Michele. **Avaliação do potencial tintorial do extrato da cúrcuma sobre fibras têxteis e a liberação do seu princípio ativo curcumina**. 2022. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Têxtil, Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2022.

SEYDIBEYOGLU, M. Özgür; MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri. **Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. 338 p. (Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering).

SHAHID, Mohammad; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, Faqeer. Recent advancements in natural dye applications: a review. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 53, p. 310-331, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.03.031>.

SINGH, Har Bhajan *et al.* **Handbook of natural dyes and pigments**. Nova Delhi: Woodhead Publishing India, 2014. 306 p. (Woodhead Publishing India in Textiles).

SOUZA, Nilda Kenupp. **Adsorção de Corantes Catiônicos e Aniônicos em Solução Aquosa Usando Novos Materiais Bi-Funcionalizados a Partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar**. 2013. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013. Disponível em: https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/4104/1/DISSERTACAO_Adsor%C3%A7%C3%A3oCorantesCati%C3%B4nicos.pdf. Acesso em: 02 dez. 2022.

TEXTILE EXCHANGE. **Preferred Fiber & Materials Market Report 2021**. Lamesa, Texas: Textile Exchange, 2021. 118 p. Disponível em: https://textileexchange.org/app/uploads/2021/08/Textile-Exchange_Preferred-Fiber-and-Materials-Market-Report_2021.pdf. Acesso em: 01 dez. 2022.

UMBREEN, Saima *et al.* Dyeing Properties of Natural Dyes Extracted from Turmeric and their Comparison with Reactive Dyeing. **Research Journal Of Textile And Apparel**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 1-11, 1 nov. 2008. Emerald. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1108/rjta-12-04-2008-b001>. Acesso em: 01 dez. 2022.

VILAR, Daniela de Araújo *et al.* Traditional Uses, Chemical Constituents, and Biological Activities of *Bixa orellana* L.: A Review. **The Scientific World Journal**, [S.L.], v. 2014, p. 1-11, 2014. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/857292>.

WANG, T. *et al.* Controllable Synthesis of Hierarchical Porous Fe₃O₄ Particles Mediated by Poly(diallyldimethylammonium chloride) and Their Application in Arsenic Removal. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 5, n. 23, p. 12449–12459, 2013. Available in: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am403533v>>

WITONO, Judy R. *et al.* **The potency of norbixin as an active compound of natural dye in textile industry**. *Materials Today: Proceedings*, [S.L.], v. 63, p. 248-254, 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.437>.

YUSÁ-MARCO, Dolores Julia *et al.* Characterization of colouring compounds in annatto (*bixa orellana* l.) Used in historic textiles by means of uv-vis spectrophotometry and ft-ir spectroscopy. **Arché**, Valência, n. 3, p. 153-158, 2008. Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio - UPV. Disponível em: https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/31763/2008_03_153_158.pdf. Acesso em: 01 dez. 2022.

ZAMRI, Tengku Khamanur Azma Tg. Mohd; MUNAIM, Mimi Sakinah Abd; WAHID, Zularisam Ab. Adsorption And Kinetic Studies Of A Natural Dye From *Curcuma Longa* L., Onto Bamboo Yarn. **Journal Of Chemical Engineering And Industrial Biotechnology**,

[S.L.], v. 2, n. 1, p. 13-26, 1 set. 2017. Universiti Malaysia Pahang Publishing. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.15282/jceib.v2i1.3802>. Acesso em: 01 dez. 2022.

ZHANG, Y. L. *et al.* Effect of radiation on high-charge-density polydiallyl-dimethyl ammonium chloride in dilute aqueous solution. **Chinese Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 21, n. 4, p. 459–464, 2003.

ZHAO, Qi; FENG, Hao; WANG, Lijuan. Dyeing properties and color fastness of cellulase-treated flax fabric with extractives from chestnut shell. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 80, p. 197-203, out. 2014. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.069>. Acesso em: 29 nov. 2022.

ZHONG, Dengjie *et al.* Quick start-up and performance of microbial fuel cell enhanced with a polydiallyldimethylammonium chloride modified carbon felt anode. **Biosensors And Bioelectronics**, [S.L.], v. 119, p. 70-78, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2018.07.069>.

ZHU, Bo *et al.* Butyryl chitosan: synthesis, characterization and evaluation of the sustained release performance as tacrolimus carrier. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 446, p. 136743, out. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2022.136743>.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 1st Edition. New York: VCH Publications 1987. 367 p.

APÊNDICE A – AMOSTRAS TINGIDAS

Tabela 16 – Amostras antes e após o tingimento.

| Substrato | Preparado | Corante 10% | Corante 20% |
|-----------------|---|--|---|
| Pré-alvejado |  |  |  |
| Alúmen |  |  |  |
| Sulfato ferroso |  |  |  |
| Quitosana |  |  |  |
| PDDACI |  |  |  |

Fonte: O Autor (2022).