



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS BLUMENAU  
CENTRO TECNOLÓGICO DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO - CTE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL - PGETEX

Thayná Marana Fischer de Souza

**ESTUDO DO TINGIMENTO DE TÊXTEIS DE POLIÉSTER UTILIZANDO  
*CARRIERS* ECOLOGICAMENTE CORRETOS**

BLUMENAU

2024

Thayná Marana Fischer de Souza

**ESTUDO DO TINGIMENTO DE TÊXTEIS DE POLIÉSTER UTILIZANDO  
*CARRIERS* ECOLOGICAMENTE CORRETOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Têxtil.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angelo Granato  
Coorientadora: Profa. Dra. Catia Rosana Lange de Aguiar

BLUMENAU

2024

Fischer de Souza, Thayná Marana

Estudo do ringimento de têxteis de poliéster utilizando carriers ecologicamente corretos / Thayná Marana

Fischer de Souza; orientador, Miguel Angelo Granato; coorientadora, Catia Rosana Lange de Aguiar, 2024.

113 p.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Blumenau, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil, 2. Carrier, 3. Carvacrol, 4. Cumarina, 5. Tingimento de poliéster. I. Granato, Miguel Angelo . II. Lange de Aguiar, Catia Rosana. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil. IV. Título.

Thayná Marana Fischer de Souza

**Estudo do tingimento de têxteis de poliéster utilizando *carriers* ecologicamente corretos**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 09 de maio de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Brenno Henrique Silva Felipe  
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Andrea Cristiane Krause Bierhalz  
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dra. Maria Elisa Philippsen Missner  
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Têxtil.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof. Dr. Miguel Angelo Granato  
Orientador



Blumenau, 2024

Este trabalho é dedicado a mim, pois só eu sei o que passei até chegar aqui.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a meus pais, Valter e Iris de Souza, por serem as pessoas mais importantes da minha vida e sempre estarem do meu lado, me apoiando, me dando forças, por terem acreditado em mim e não terem me deixado desistir do mestrado. Obrigada por todo amor, carinho, ensinamentos, incentivo, conselhos e por terem me proporcionado excelentes estudos desde criança. Essa conquista é nossa, amo vocês!

Aos meus familiares mais próximos, principalmente aos meus avós maternos, Irineo e Hildtrude Fischer (*in memorian*), e meus padrinhos, Celso e Iria Habitzreuter, que contribuíram de forma direta na minha educação, cuidando de mim quando meus pais estavam ausentes trabalhando para que eu tivesse um bom estudo, sempre me incentivando a nunca parar de estudar. Ao meu tio Ivandro Fischer (*in memorian*) por não ter me deixado desistir da faculdade quando pretendia e por me incentivar a sempre me aperfeiçoar, primeiro com o MBA e agora com o mestrado.

À minha parapsicóloga, Graziela Tomasi Bertolini, por me ajudar a enxergar em todas as sessões “o meu valor”, a minha capacidade e o quanto já conquistei, além do incentivo na finalização do mestrado.

A todos os meus amigos, independente da época que entraram na minha vida, muito obrigada pelas risadas, conversas e momentos compartilhados.

A todos os professores que já tive, por compartilharem seus ensinamentos comigo, principalmente aos professores do Departamento de Engenharia Têxtil - DET, por todo o conhecimento passado e por terem contribuído com o meu crescimento intelectual, profissional e pessoal. Em especial aos professores Miguel Angelo Granato e Catia Rosana Lange de Aguiar, meus orientadores, por terem se comprometido a me ajudar e por estarem sempre à minha disposição.

À UFSC pela oportunidade, pelo espaço físico, pelos laboratórios e servidores que me proporcionaram chegar ao fim de mais uma etapa.

Ao SENAI-LAFITE de Brusque pela execução dos testes de solidez à luz.

À Tinturaria Willrich pela oportunidade de efetuar os experimentos em seus laboratórios químico e físico, aos meus colegas de trabalho, pelo apoio recebido durante a execução desse projeto, por todas as dúvidas sanadas e informações fornecidas.

*"O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano".  
Isaac Newton*

## RESUMO

A fibra de poliéster é a mais produzida no mundo devido ao seu desempenho e versatilidade de aplicações. Porém, seu tingimento em condições normais de temperatura e pressão é dificultado devido à sua característica hidrofóbica. Para isso, são comumente utilizados corantes dispersos em conjunto com transportadores, também conhecidos como *carriers*, que aceleram a taxa de tingimento e facilitam a difusão dos corantes em temperaturas abaixo de 130°C. Esses transportadores apresentam diversas desvantagens, como baixa resistência à luz, toxicidade, odor desagradável e são prejudiciais ao meio ambiente. Atualmente, vários compostos orgânicos vêm sendo investigados e aperfeiçoados como alternativas ao uso desses transportadores. O objetivo dessa pesquisa é avaliar a atuação da cumarina e do carvacrol como agente *carriers* através do desenvolvimento de um processo de tingimento de fibra de poliéster com corantes dispersos em temperatura inferior a 130°C. Foram realizados testes de tingimento com tecidos de 100% poliéster com o corante disperso *C.I. Disperse Violet 28* utilizando cumarina, carvacrol e um *carrier* industrial nas temperaturas de 100 e 115°C. Os tecidos tingidos foram caracterizados por meio de análises por colorimetria de reflexão, em termos de diferença de cor, força colorística, solidez à lavagem, à fricção e à luz, análise de superfície utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), bem como a alteração de grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e, em todos os casos os resultados foram comparados com o método padrão de tingimento. Os resultados mostraram que 5% de cumarina, 7% de carvacrol e 1% de *carrier* comercial a 115°C, obtiveram o melhor desempenho colorístico e de esgotamento do banho residual, apesar de não terem apresentado um rendimento tintorial igual ao tingimento convencional, mas levou a resultados próximos de 80% deste tingimento padrão. Quanto ao teste de solidez à lavagem e à fricção, todas as amostras apresentaram resultados satisfatórios, notas 4/5 e 3/4 respectivamente, por se tratar de um corante fluorescente, já que este tipo de corante é comumente conhecido por problemas de solidez. Para o teste de solidez à luz, os processos com e sem *carriers* apresentaram resultados diferentes entre si, apontando que a presença de *carrier* pode possuir efeitos sobre este teste. Além disso, foram analisadas as cinéticas e isoterms dos tingimentos e determinados os parâmetros termodinâmicos dos sistemas de tingimentos. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que mais se ajustou quanto a cinética do tingimento. Para fins de isoterma, o modelo de Nernst foi utilizado para o estudo termodinâmico dos tingimentos. Nas análises de MEV e FTIR não foram evidenciadas diferenças estruturais significativas entre as amostras que possuíam *carrier* das que não possuíam. Logo, conclui-se que os compostos naturais apresentam resultados adequados para serem aplicados como *carriers* no processo de tingimento de poliéster por serem uma alternativa ecológica.

**Palavras-chave:** *Carrier*; Cumarina; Carvacrol; Tingimento de poliéster.

## ABSTRACT

Polyester fiber is the most produced in the world due to its performance and versatility in applications. However, dyeing it under normal temperature and pressure conditions is difficult because of its hydrophobic characteristics. To address this challenge, disperse dyes are commonly used along with transporters, also known as carriers, which accelerate the dyeing rate and facilitate dye diffusion at temperatures below 130°C. However, these carriers have several disadvantages, including low light resistance, toxicity, unpleasant odor, and harm to the environment. Currently, various organic compounds are under investigation and improvement as alternatives to the use of these transporters. The objective of this research is to evaluate the performance of coumarin and carvacrol as carrier agents through the development of a polyester fiber dyeing process with disperse dyes at temperatures below 130°C. Dyeing tests were conducted on 100% polyester fabrics using the disperse dye C.I. Disperse Violet 28 with coumarin, carvacrol, and an industrial carrier at temperatures of 100 and 115°C. The dyed fabrics underwent characterization through analysis by reflectance colorimetry, assessing color difference, coloristic strength, and fastness to washing, friction, and light. Surface analysis was conducted using scanning electron microscopy (SEM), and alterations in functional groups were examined via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In all cases, the results were compared with those of the standard dyeing method. The findings indicated that employing 5% coumarin, 7% carvacrol, and 1% commercial carrier at 115°C yielded the best coloristic performance and exhaustion of the residual bath. However, despite not achieving dyeing yields equal to those of conventional dyeing, these conditions led to results close to that standard. In the washing and rubbing fastness test, all samples exhibited satisfactory results, with scores of 4/5 and 3/4 respectively. Even though being a fluorescent dye, which is commonly associated with fastness issues, no such problems were observed. However, in the light fastness test, processes with and without carriers yielded different results, suggesting that the presence of a carrier may influence this test. Additionally, the dyeing kinetics and isotherms were analyzed, and the thermodynamic parameters of the dyeing systems were determined. The pseudo-second-order model provided the best fit for the dyeing kinetics. For isotherm analysis, the Nernst model was employed for the thermodynamic study of dyeing. SEM and FTIR analyses revealed no significant structural differences between samples with and without carriers. Consequently, it is concluded that natural compounds demonstrate suitable results for application as carriers in the polyester dyeing process, offering an ecological alternative.

**Keywords:** Carrier; Coumarin; Carvacrol; Polyester dyeing.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das fibras têxteis .....	21
Figura 2 - Representação da estrutura de um corante disperso antraquinona .....	27
Figura 3 - Mecanismos do tingimento de poliéster .....	28
Figura 5 - Mecanismo de tingimento de transportadores no tingimento de poliéster.....	33
Figura 5 - Árvore (A) e semente (B) de cumaru.....	40
Figura 6 - Estrutura química da cumarina.....	41
Figura 7 -Estrutura química do carvacrol.....	43
Figura 9 - Representação do espaço CIELab.....	45
Figura 9 - Gráfico de tingimento para cada temperatura de processo.....	50
Figura 10 - Curva de calibração do corante.....	54
Figura 11 – Avaliação da intensidade colorística (K/S) dos tingimentos a 100°C e 115°C <sup>3</sup> .....	63
Figura 12 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 130°C .....	65
Figura 13 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 100°C com o emprego de cumarina .....	65
Figura 14 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 100°C com o emprego de carvacrol .....	66
Figura 15 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 100°C com o emprego do <i>carrier</i> comercial .....	67
Figura 16 - Avaliação do esgotamento do corante após o tingimento a 100°C com o emprego dos <i>carriers</i> cumarina, carvacrol e comercial .....	68
Figura 17 – Imagem dos corantes residuais dos experimentos realizados a 100°C; (a) tingimento a 130°C sem adição de <i>carrier</i> , (b) tingimento a 100°C com 1 a 10% de cumarina, (c) tingimento a 100°C com 1 a 10% de carvacrol e (d) tingimento a 100°C com 1 a 10% de <i>carrier</i> comercial. ....	69
Figura 18 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 115°C com o emprego da cumarina .....	69
Figura 19 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 115°C com o emprego do carvacrol .....	70

Figura 20 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 115°C com o emprego do <i>carrier</i> comercial .....	71
Figura 21 - Avaliação do esgotamento do corante a 115°C .....	72
Figura 22 - Imagem dos corantes residuais dos experimentos realizados a 115°C; (a) tingimento a 130°C sem adição de <i>carrier</i> , (b) tingimento a 115°C com 1 a 10% de cumarina, (c) tingimento a 115°C com 1 a 10% de carvacrol e (d) tingimento a 115°C com 1 a 10% de <i>carrier</i> comercial. ....	73
Figura 23 – Cinética de tingimento do poliéster com corante CI Violet 28; (a) tingimento a 115°C sem adição de <i>carrier</i> , (b) tingimento a 115°C com 5% de cumarina, (c) tingimento a 115°C com 7% de carvacrol e (d) tingimento a 115°C com 1% de <i>carrier</i> comercial.....	75
Figura 24 - Cinética de pseudo-primeira ordem, (a) tingimento a 115°C sem adição de <i>carrier</i> , (b) tingimento a 115°C com 5% de cumarina, (c) tingimento a 115°C com 7% de carvacrol e (d) tingimento a 115°C com 1% de <i>carrier</i> comercial.....	76
Figura 25 - Cinética de pseudo-segunda ordem; (a) tingimento a 115°C sem adição de <i>carrier</i> , (b) tingimento a 115°C com 5% de cumarina, (c) tingimento a 115°C com 7% de carvacrol e (d) tingimento a 115°C com 1% de <i>carrier</i> comercial.....	77
Figura 26 – Gráficos linearizados das Isotermas de Nernst; (a) tingimento a 115°C sem adição de <i>carrier</i> , (b) tingimento a 115°C com 5% de cumarina, (c) tingimento a 115°C com 7% de carvacrol e (d) tingimento a 115°C com 1% de <i>carrier</i> comercial.....	79
Figura 27 - Análise FTIR das amostras do tecido de poliéster cru (PT) e tinto na ausência de <i>carriers</i> .....	84
Figura 28 - Análise FTIR da cumarina e das amostras do tecido tingido de poliéster com e sem de cumarina.....	85
Figura 29 - Análise FTIR do carvacrol e das amostras do tecido tingido de poliéster com e sem de carvacrol.....	86
Figura 30 - Análise FTIR do <i>carrier</i> comercial e das amostras do tecido tingido de poliéster com e sem <i>carrier</i> comercial.....	87
Figura 31 - Resultado de análise de MEV do tecido na ampliação 1000x; (a) tingimento a 130°C sem adição de <i>carrier</i> , (b) tingimento a 115°C sem adição de <i>carrier</i> , (c) tingimento a 115°C com 1% de <i>carrier</i> comercial, (d) tingimento a 115°C com 5% de cumarina e (e) tingimento a 115°C com 7% de carvacrol.....	89

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos corantes dispersos .....	25
Quadro 2 - Estudos com diferentes alternativas ao tingimento convencional de poliéster.....	35
Quadro 3 - Exemplos de cumarinas conforme classificação química .....	41
Quadro 4 - Materiais utilizados.....	47
Quadro 5 - Equipamentos utilizados .....	48
Quadro 6 - Etapas do processo de lavagem .....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação do primeiro processo de tingimento .....	50
Tabela 2 - Formulação do segundo processo de tingimento.....	50
Tabela 3 - Formulação do terceiro processo de tingimento .....	52
Tabela 4 – Formulação dos processos de tingimento para as análises de MEV e FTIR .....	58
Tabela 5 – Avaliação colorimétrica das amostras tingidas a 130°C.....	59
Tabela 6 - Avaliação colorimétrica das amostras tingidas a 100°C <sup>1</sup> .....	60
Tabela 7 - Avaliação colorimétrica das amostras tingidas a 115°C <sup>2</sup> .....	61
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos cinéticos de tingimento a 115°C .....	78
Tabela 9 - Constantes da equação de Nernst para as amostras tingidas .....	80
Tabela 10 - Resultado da análise de solidez à lavagem, alteração e transferência de cor .....	81
Tabela 11 - Resultado da análise de solidez à fricção .....	82
Tabela 12 - Resultado da análise de solidez à luz .....	83
Tabela 13 - Análise das coordenadas colorimétricas do tingimento a 130°C.....	110
Tabela 14 - Análise das coordenadas colorimétricas dos tingimentos a 100°C .....	111
Tabela 15 - Análise das coordenadas colorimétricas dos tingimentos a 115°C .....	112

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
CR	Carvacrol
CM	Cumarina
CM	Carrier comercial
C.I.	Índice Internacional de Cores ( <i>Colour Index</i> )
CIE	Comissão Internacional de Iluminação ( <i>International Commission on Illumination</i> )
DET	Departamento de Engenharia Têxtil
FTIR	Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier ( <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
ISO	Organização Internacional de Normalização ( <i>International Organization for Standardization</i> )
K/S	Força Colorística
LABENE	Laboratório de Beneficiamento
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PET	Poliéster
pH	Potencial hidrogeniônico
RB	Relação de banho
s.p.m.	Sobre o peso do material
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
OC	Sem <i>carrier</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>20</b>
3.1	A INDÚSTRIA TÊXTIL .....	20
3.2	FIBRAS TÊXTEIS .....	21
<b>3.2.1</b>	<b>Fibra de poliéster</b> .....	<b>22</b>
3.2.1.1	<i>Características tintoriais do poliéster</i> .....	23
<b>3.2.2</b>	<b>Corantes dispersos</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Mecanismo de tingimento do poliéster com corantes dispersos</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Cinética de tingimento</b> .....	<b>28</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Isotermas de adsorção</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Auxiliares de tingimento</b> .....	<b>31</b>
3.2.6.1	<i>Carriers tradicionais</i> .....	32
3.3	ESTADO DA ARTE.....	34
<b>3.3.1</b>	<b>Sustentabilidade e impactos ambientais</b> .....	<b>38</b>
3.4	CUMARINA.....	40
3.5	CARVACROL.....	42
3.6	CONCEITOS DE COLORIMETRIA.....	44
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
4.1	MATERIAIS.....	47
4.2	MÉTODOS .....	49
<b>4.2.1</b>	<b>Preparação do substrato</b> .....	<b>49</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Estudo preliminar das condições ideais de tingimento</b> .....	<b>49</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Tingimento do substrato</b> .....	<b>50</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Curva de calibração do corante</b> .....	<b>53</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Cálculo do esgotamento do corante</b> .....	<b>54</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Caracterização dos substratos tintos</b> .....	<b>55</b>
4.2.6.1	<i>Avaliação colorística</i> .....	55
4.2.6.2	<i>Determinação da cinética de tingimento</i> .....	55

4.2.6.3	<i>Determinação das isotermas de adsorção</i> .....	56
4.2.6.4	<i>Solidez à lavagem</i> .....	56
4.2.6.5	<i>Solidez à fricção</i> .....	57
4.2.6.6	<i>Solidez à luz</i> .....	57
4.2.6.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	57
4.2.6.8	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> ....	58
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
5.1	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DOS <i>CARRIERS</i> .....	59
5.2	AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA.....	59
5.3	AVALIAÇÃO RESIDUAL DO CORANTE NO BANHO.....	64
5.4	CINÉTICA DO TINGIMENTO.....	74
5.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	78
5.6	ANÁLISES DE SOLIDEZ À COR.....	80
<b>5.6.1</b>	<b>Solidez à lavagem</b> .....	<b>80</b>
<b>5.6.2</b>	<b>Solidez à fricção</b> .....	<b>82</b>
<b>5.6.3</b>	<b>Solidez à luz</b> .....	<b>82</b>
5.7	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	83
5.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	88
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>91</b>
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	93
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>94</b>
	<b>APÊNDICE A – COORDENADAS COLORIMÉTRICAS</b> .....	<b>110</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil objetiva transformar fibras em fios, já os fios em tecidos ou malhas e, por fim, estes em peças de vestuário, têxteis domésticos ou artigos para aplicações técnicas. As etapas de transformação começam no setor da fiação, passando pela tecelagem ou pela malharia, beneficiamento e finalmente confecção.

Há, em todo processo têxtil, uma interface com a indústria química, dada a necessidade de insumos químicos para os diversos tipos de tratamento, desde as fibras até os bens acabados e com as indústrias de bens de capital, tendo em vista as máquinas e equipamentos que perpassam toda a cadeia produtiva (Costa, 2009).

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT), em 2020 a produção global de poliéster atingiu cerca de 57,1 milhões de toneladas e saltou para 60,5 milhões de toneladas em 2021 e, em 2022, a produção global do material atingiu 63,3 milhões de toneladas, com alta de quase 5% sobre 2021. Devido ao seu desempenho e versatilidade de aplicações, tanto individual como misturada, é a fibra sintética mais produzida no mundo (Jaffe et al., 2020; Selonon et al., 2020), a qual é utilizada na confecção de diferentes artigos, como camisetas, ternos, lençóis, cortinas e estofamentos de automóveis (Assis; Munaro, 2015).

O tingimento de poliéster em meio aquoso é um processo que apresenta diversas dificuldades, pois é uma fibra hidrofóbica, não possui grupos quimicamente ativos e apresenta estrutura altamente cristalina, o que diminui a taxa de difusão do corante na fibra durante seu tingimento. O tingimento é obtido com corantes dispersos com boa difusividade e solubilidade (Pasquet et al., 2013). De acordo com Radei (2018) o tingimento das fibras de poliéster é um processo bastante árduo por demandar altas quantidades de energia, água e produtos auxiliares, como por exemplo agentes dispersantes, visto que os corantes dispersos possuem uma boa afinidade com a água e com isso, consegue-se mantê-los dispersos em água. Convencionalmente, seu processo de tingimento ocorre em temperaturas próximas a 130°C, quando não se recorre aos agentes carreadores, os famosos *carriers*, e por isso, há uma maior demanda de geração de vapor (energia térmica) e hora-máquina.

Apesar de facilitar o processo de tingimento de fibras sintéticas com corantes dispersos, os *carriers* são prejudiciais para o meio ambiente, uma vez que não são biodegradáveis e, se não devidamente tratados, podem poluir rios e oceanos (Lima,

2020). Outras desvantagens desses transportadores, relatadas por Wang et al. (2016), são a baixa resistência à luz, elevada toxicidade e odor desagradável.

Por isso, alternativas ao uso de *carriers* tóxicos vêm sendo investigadas e aperfeiçoadas. Lima (2020) cita o tratamento térmico com nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), hidrólise superficial da fibra com tratamento enzimático com lipase, micro emulsões com solvente orgânico não-tóxico e auxiliares de tingimento como a a cumarina. As cumarinas consistem em uma grande classe de substâncias fenólicas encontradas nas plantas e são feitas da fusão dos anéis benzeno e 1,2-pirona (Venugopala; Rashmi; Odhav, 2013). Oliveira (2022) aponta as amplas aplicações do carvacrol nas mais diversas áreas como, por exemplo, na medicina, em alimentos, em cosméticos e na limpeza, permitem que estes compostos sejam alvos de inúmeros estudos.

Tendo em vista que o carvacrol e a cumarina são compostos de origem natural e com estruturas químicas muito parecidas com as dos *carriers* encontrados no mercado atual, identifica-se o potencial de uso desses compostos como possíveis substitutos dos *carriers* convencionais. Justifica-se a pesquisa, por se tratar de uma possibilidade de redução do consumo de energia, hora-máquina e conseqüentemente do custo do processo, além da redução de impactos ambientais negativos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Tingir um substrato de malha de 100% poliéster utilizando *carriers* ecologicamente corretos, sendo eles cumarina, carvacrol e um *carrier* industrial visando um processo de tingimento em temperaturas inferiores a 130 °C.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar o processo de tingimento de poliéster convencional a 130°C com o tingimento em temperaturas de 100 e 115°C por meio do uso de *carriers* com apelo ecológico com corante disperso *C.I. Disperse Violet 28 - C.I. 61102*.
- Avaliar o tingimento das fibras de poliéster com corante disperso com diferentes concentrações de cumarina, carvacrol e *carrier* industrial;
- Investigar a eficiência do tingimento através das amostras tingidas a partir da força colorística (K/S);
- Avaliar o percentual de esgotamento do corante para cada processo e *carrier* empregado;
- Determinar os modelos cinéticos e isotérmicas de tingimento com os diferentes *carriers*;
- Avaliar as amostras tingidas por meio de realização de testes de solidez à lavagem, fricção e luz, perda de massa, FTIR e MEV;
- Analisar a uniformidade (manchamento) das amostras para os processos de tingimento.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Considerando as particularidades dos processos têxteis, neste capítulo será apresentado um embasamento teórico acerca de fibras de poliéster, mecanismos de tingimento têxtil, corantes dispersos, auxiliares de tingimento, como os *carriers* convencionais, *carriers* ecológicos (cumarina e carvacrol) e uma breve síntese sobre colorimetria por meio de uma pesquisa de literatura.

#### 3.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

De acordo com Bezerra (2014), a indústria têxtil é uma indústria de transformação que tem as fibras como principal base, sejam elas de origem natural ou sintética. É o ramo industrial que faz parte da cadeia produtiva e de distribuição têxtil e compreende os processos de fiação, tecelagem, malharia e beneficiamento.

A indústria têxtil, presente em todos os países, é decorrente de uma necessidade humana por vestuários e por outros utensílios, como decoração ou artigos militares. Possuindo um significado muito importante, tanto social, econômico, político e cultural, este setor industrial é capaz de influenciar e ditar tendência no comportamento e estilo de vida em diferentes épocas. Assim, devido à alta demanda do mercado interno e externo, a sociedade transformou e desenvolveu os parques industriais melhorando a infraestrutura para atender ao mercado (Mayumi; Fujita, 2015).

Uma característica marcante da indústria têxtil é a descontinuidade do processo produtivo, e embora as etapas se interliguem, não há necessidade de serem realizadas pela mesma empresa, o que favorece a especialização em determinadas áreas do processo produtivo (Serra, 2001).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), em 2013, o setor têxtil era o 2º maior empregador da indústria de transformação no Brasil, perdendo apenas para o setor de alimentos e bebidas. Já em 2017, a ABIT dispôs de dados que mostram cerca de 27,5 mil empresas instaladas em todo o território nacional, de todos os portes empregando mais de 1,5 milhões de trabalhadores e gerando juntas um faturamento anual de US\$ 51,58 bilhões. Mundialmente, o segmento têxtil no Brasil corresponde à sexta maior no quesito

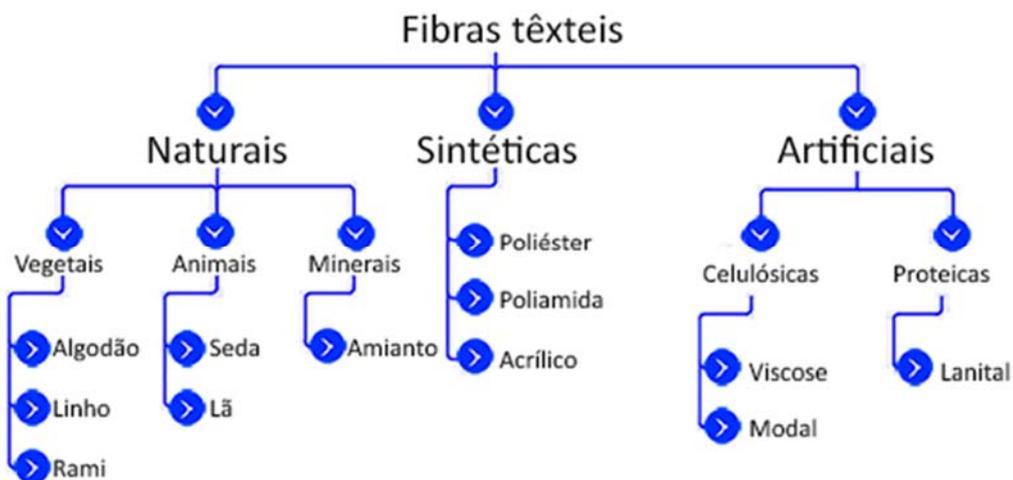
indústria, sendo referência na produção de algodão, malhas e jeans. Vale destacar o estado de Santa Catarina como o maior gerador de empregos neste setor.

### 3.2 FIBRAS TÊXTEIS

Fibra têxtil ou filamento têxtil é toda matéria natural, de origem vegetal, animal ou mineral, assim como toda matéria artificial ou sintética, que, pela alta relação entre seu comprimento e seu diâmetro, e, ainda, por suas características de flexibilidade, suavidade, elasticidade, resistência, tenacidade e finura, está apta às aplicações têxteis” (Conmetro, 2019).

As fibras têxteis podem ser divididas em naturais e não naturais. As fibras naturais são aquelas obtidas de fontes orgânicas vegetais, encontradas na natureza, que são constituídas de celulose (semente, caule, folhas e frutos) ou animais – estas, formadas por proteínas (derme ou secreção) (Guimarães, 2014). As fibras não naturais englobam as fibras sintéticas e artificiais, isto é, são aquelas produzidas por processos industriais. Já as artificiais são obtidas a partir do polímero natural de celulose, e as sintéticas formam polímeros utilizando resinas derivadas do petróleo como matéria-prima (Barbosa et al., 2004; Miúra e Munoz, 2015). A Figura 1 ilustra a classificação geral das fibras têxteis:

Figura 1 - Classificação das fibras têxteis



Fonte: Adaptado de SINCLAIR (2015).

### 3.2.1 Fibra de poliéster

As fibras sintéticas surgiram após a Segunda Guerra Mundial, em virtude do desenvolvimento tecnológico em busca da expansão das aplicações para novas possibilidades de consumo e qualidade frente ao custo. No Brasil, a produção de poliéster em filamentos e em fibras iniciou em 1961 (Alcântara; Daltin, 1995; Dolzan, 2004). De acordo com o Conmetro (2008), o poliéster é um polímero de longa cadeia linear composto de pelo menos 85% de éster de um diol ácido tereftálico.

Conforme ABIT (2018), as fibras sintéticas, como por exemplo o poliéster, representam hoje a maior parte do segmento têxtil e tendem a continuar a crescer ao longo dos próximos anos. O poliéster dispõe de uma grande fatia do mercado dos sintéticos por se tratar de um polímero de baixo custo.

O processo de fiação da fibra de poliéster é constituído pelas seguintes etapas: extrusão, estiragem e termofixação (Neves, 1982; Salem, 2010). Os fios podem ser encontrados em forma de filamento contínuo a partir da reação de condensação de um ácido dicarboxílico com glicol. Devido ao seu processo de extrusão ser realizado com presença de ar quente, o poliéster possui cadeias com zonas cristalinas (Salem, 2010). Variando-se as condições do processo de cristalização do poliéster, uma extensa faixa de porcentagens de cristalinidade pode ser alcançada, desde 50% até 95% de cristalinidade máxima, sob condições muito específicas. Esta extensa faixa de porcentagens de cristalinidade torna possível a obtenção de variações significantes nas propriedades mecânicas do poliéster (Isoldi, 2003).

O poliéster apresenta grande resistência física e química, possibilitando a formação de um filamento contínuo largamente utilizado em malharia. Os fios de poliéster podem ser cortados para serem fiados puros ou em mistura com demais fibras, como algodão, viscose ou lã (Wajchenberg, 1977).

São fibras menos elásticas do que as demais fibras sintéticas, porém são mais resistentes ao amassamento, rigidez, deformação, tensão e calor. Em contato com uma chama se funde e goteja, sua temperatura de termofixação está entre 150°C e 220°C. Possui condutividade térmica moderada, alta resistência à abrasão, estabilidade à luz e massa específica de 1,38 g/cm<sup>3</sup> (Dolzan, 2004).

Quanto às características físicas do poliéster, tem uma recuperação de umidade extremamente fraca, seu *regain* é de 0,4% a 25°C e umidade relativa do ar

de 65%. Isto explica a grande estabilidade e a rápida secagem de peças feitas com este material (Dolzan, 2004).

O poliéster possui uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) consideravelmente elevada, em torno de 80 °C (Fité, 1995). Essa transição corresponde ao momento em que ocorre a acessibilidade aos corantes através do aumento da movimentação dos segmentos nas cadeias poliméricas, havendo melhor difusão do corante para o interior da fibra (Radei et al., 2018). A transição vítrea ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente (geralmente de fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à rotação de ligações. Sob estas condições o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico (Paiva, J. M. F. et al., 2006).

As fibras de poliéster possuem um processo de tingimento desafiador, com alto consumo de energia e uma quantidade significativa de água. Os corantes mais comuns usados para tingir as fibras de poliéster são corantes dispersos, e por serem praticamente insolúveis em água, se faz necessária a utilização de agentes dispersantes para mantê-los dispersos em água. Para obter-se um tingimento com nível de absorção adequado, sem o uso de carreadores, no processo industrial convencional, é necessário aquecimento até temperaturas próximas à 130°C. Estudos recentes buscam processos alternativos para o tingimento de poliéster com compostos não perigosos e mais ecológicos que também requerem menos energia no processo de tingimento em geral (Radei et al., 2018).

### *3.2.1.1 Características tintoriais do poliéster*

Conforme East (2004), o processo de tingimento do poliéster deve ser conduzido em temperaturas elevadas, para promover facilmente a difusão dos corantes dispersos, que são os mais indicados a este tipo de fibra. Também deixa evidente que outro fator que contribui para a escolha desses tipos de corantes é o fato de a fibra de poliéster não ter grupos polares em sua estrutura química, o que inviabiliza o tingimento por mecanismos iônicos com corantes hidrossolúveis.

Embora o processo mais comum para o tingimento de poliéster seja a alta temperatura, entre 120 a 140 °C, o que obriga um tratamento sob alta pressão, também existem processos realizados em pressão atmosférica em temperaturas

abaixo da ebulição, onde são introduzidas na solução substâncias que incham a fibra, os chamados *carriers*, termo que pode ser denominado como agentes transportadores ou carreadores (Jalali et al., 2019).

### 3.2.2 Corantes dispersos

Corantes dispersos são usados para o tingimento de fibras de acetado de celulose, poliamida, poliéster (Feng *et. al*, 2016) (Yang *et. al*, 2015) (Hunger, 2003) (Dragas; Gharanjig; Raissi, 2013), e suas diversas estruturas moleculares permitem cobrir uma variedade de cores (Yang *et. al*, 2015). O fato de os corantes dispersos possuírem uma baixa solubilidade aquosa se dá pela presença de ligação hidrofóbica não covalente o que provoca agregação e precipitação (Lai; Chen, 2008).

De acordo com Andrade (2018), o corante disperso, utilizado para tingimento de poliéster, é um dos mais consumidos no mundo pois, devido à suas propriedades não iônicas e baixa solubilidade, não há interação química com a fibra, o que torna o processo praticamente físico.

Os corantes dispersos são insolúveis em água, orgânicos, com função azóica, sendo que possuem pelo menos uma ligação azo, o que proporciona boa fixação em fibras sintéticas. Devido à sua baixa solubilidade, estes corantes necessitam de agentes dispersantes para uma dispersão estável no banho de tingimento de artigos têxteis (Andrade, 2018; Araújo, 2009).

Ainda, sua forma coloidal dispersa e diversidade em estrutura molecular permite a cobertura de uma variedade de cores em fibras e tecidos hidrofóbicos (Yang et al., 2015; Dradas et al., 2013).

Conforme Salem (2010) e VIGO (1994), os corantes dispersos podem ser classificados em três grupos (B, C e D), dependendo das suas características (energia, sublimação, difusão, tamanho da molécula). O grupo D apresenta moléculas grandes e por isso apresenta uma maior solidez à sublimação. A alta solidez é atingida, pois quanto maior é a molécula, maior é a dificuldade de sair de dentro da fibra. Entretanto, devido ao tamanho da molécula, a etapa de difusão do processo de tingimento é mais lenta. Já para o grupo B e C, considerado moléculas médias, a energia é considerada média e por isso a difusão do corante é mais rápida comparada ao grupo D.

No Quadro 1 é apresentada a classificação dos corantes dispersos (grupos B, C e D) de acordo com suas propriedades.

Quadro 1 - Classificação dos corantes dispersos

PROPRIEDADES	GRUPO B	GRUPO C	GRUPO D
Energia	baixa	média	alta
Molécula	pequena	média	grande
Solidez à sublimação	baixa/média	média/boa	muito boa
Migração	boa	moderada	baixa
Difusão na fibra	rápida	média	lenta
Sensibilidade à variação de afinidade da fibra	baixa	média	média/alta
APLICAÇÃO			
Esgotamento	fervura com <i>carrier</i> HT*	fervura com <i>carrier</i> HT*	fervura com <i>carrier</i> HT*
Intensidade	clara/média	média/escuro	escuro
Fixação após tingimento	não	depende da tonalidade	sim

HT\* - Equipamento utilizado para tingimento a altas temperaturas

Fonte: Adaptado de Salem (2010).

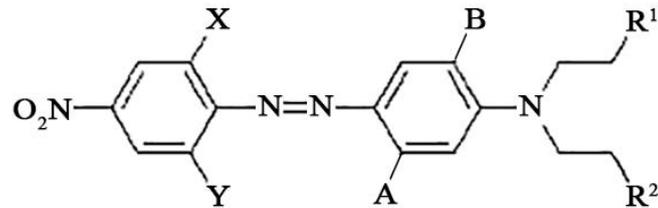
Conforme Broadbent (2001) e Trotman (1970), no ano de 1992 o Color Index classificou cerca de 1.150 corantes dispersos de acordo com sua estrutura química, tais como azo, antraquinona, metina, nitrodifenilamina, xanteno, aminocetona, quinolina, entre outros.

A família de corantes dispersos é constituída aproximadamente por 60 % de azóicos e cerca de 25% são corantes antraquinona (Yang et. al, 2015) (Hunger, 2003). A seguir serão apresentadas as principais características dos dois maiores grupos de corantes dispersos.

- i. CORANTES DISPERSOS AZO: Os corantes azo formam o maior grupo de todos os corantes sintéticos e desempenham um papel proeminente na maioria das aplicações (ABRAHART, 1968). São corantes que possuem pelo menos um grupo azo (-N=N-) ligado a diferentes substituintes como naftaleno, benzeno ou tiazol, entre outros. Esses corantes são um dos mais importantes na classe de tingimento de poliéster, pois abrangem uma gama enorme de

tonalidade. Os corantes azo apresentam diversas vantagens como: poderoso grupo doadores de elétrons, resistência tintorial e baixo custo comparado a outras classes de corantes dispersos. Sua desvantagem seria a baixa solidez à luz (Gordon e Gregory, 1983) (Koh,2011). A Figura 2 ilustra uma estrutura do corante azo.

Figura 2 - Representação da estrutura de um corante disperso azo

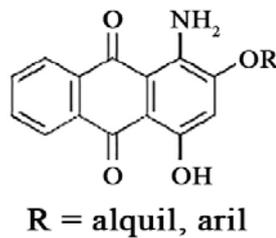


X, Y = H, Cl, Br, CN, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>  
 A = H, CH<sub>3</sub>, Cl, NHCOR  
 B = H, CH<sub>3</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, Cl  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, CN, OH, OCOR, COOR, aril (R = alquil)

Fonte: Hunger (2003).

- ii. **CORANTES DISPERSOS ANTRAQUINONA:** São compostos por grupos carbonilo em associação com anéis de benzeno (Broadbent, 2001). É a classe de corantes dispersos mais antigo e apresentam diversas vantagens como excelentes propriedades de solidez, particularmente a solidez à luz (em comparação com corantes similares da classe azo), boa estabilidade, excelente brilho e propriedade fluorescência. Esses corantes cobrem todas as gamas de cores, do amarelo ao azul turquesa (Griffiths, 1984) (Weaver & Shuttleworth, 1982). Sua desvantagem é que possui cores menos intensas comparado aos corantes do grupo azo. A Figura 3 retrata uma estrutura do corante antraquinona.

Figura 2 - Representação da estrutura de um corante disperso antraquinona



Fonte: Hunger (2003).

### 3.2.3 Mecanismo de tingimento do poliéster com corantes dispersos

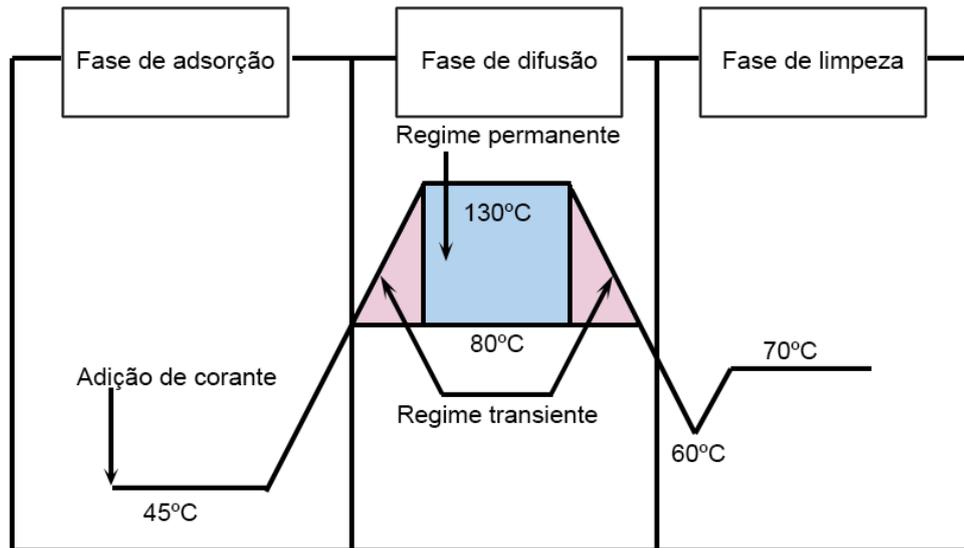
O tingimento têxtil é um processo de incorporação de corantes sobre a fibra através de equilíbrio físico-químico (Pinho; Da Costa, 2013) e, conforme Salem (2010), o tingimento dos tecidos pode ocorrer por vários métodos, de acordo com o tipo de introdução do corante na fibra. O tingimento por exaustão, quando ocorre a difusão do corante no banho, já com pigmentos, através da deposição do corante insolúvel sobre a fibra e fixação com um ligante pela incorporação do corante à produção de fibras sintéticas.

O tingimento de fibras de poliéster ocorre em três fases e envolve fenômenos termodinâmicos e cinéticos (Andrade, 2018; Dolzan, 2004). Na primeira fase, chamada de adsorção ou cinética, ocorre a solubilização do corante no banho, que é então transportado por meio de difusão e adsorvido na superfície da fibra. Nessa etapa, o controle da velocidade é essencial para atingir um tingimento homogêneo.

Em seguida, na etapa de difusão, ocorre a penetração do corante nas regiões amorfas da fibra em temperaturas acima de 80°C. Por fim, há a etapa de lavagem, em que ocorre a eliminação de todo o corante superficial que não difundiu para o interior da fibra (Burkinshaw, 1995).

A Figura 4 exemplifica como ocorrem as três etapas de tingimento.

Figura 3 - Mecanismos do tingimento de poliéster



Fonte: Andrade (2018).

Após o tingimento com corante disperso, é comum que este fique sobre a superfície da fibra por não ter sido totalmente difundido no seu interior. Por isso é importante fazer uma lavagem redutiva após o tingimento do tecido, com a finalidade de eliminar o corante superficial, o qual pode influenciar na redução da solidez do tingimento (Salem, 2010).

O processo de tingimento depende de fatores como as características da fibra (textura, título de fio e corte transversal) e dos parâmetros de processo (pH, temperatura, tempo de tingimento e agitação). Estes são pré-determinados e relevantes quando do desenvolvimento do mecanismo de tingimento (Assis, 2012).

### 3.2.4 Cinética de tingimento

De acordo com Salem (2010), a velocidade de tingimento é possível ser determinada através da fase cinética, pois nesta fase é estabelecida a velocidade de deslocamento do corante para a superfície da fibra, a sua velocidade de adsorção e ainda a difusão dentro da fibra. A cinética de tingimento é descrita geralmente por modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda-ordem (Ho; Mckay, 1998) e de difusão (Bertolini; Fungaro, 2011).

A equação linear de pseudo-primeira-ordem (Equação 1) é geralmente apropriada para o estágio inicial do processo de adsorção e a equação de

pseudo-segunda-ordem (Equação 2) geralmente prediz o comportamento de adsorção durante todo o processo (Chemchame et al., 2020).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,0303} t \quad (1)$$

onde:

$q_e$  e  $q_t$  (mg/g) simbolizam as quantidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente.

$k_1$  é a constante de velocidade de primeira ordem.

A equação linear de segunda ordem, fundamentada na ideia de que a velocidade do processo de adsorção pode ser por adsorção química envolvendo forças de valência por compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (Ho; Mckay, 1998).

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

onde:

$k_2$  é a constante de taxa de segunda ordem ( $\frac{g}{mg.min}$ )

$q_e$  e  $q_t$  (mg/g) simbolizam as quantidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente.

### 3.2.5 Isotermas de adsorção

Há três modelos de isotermas de adsorção, sendo elas: Nernst. Langmuir e Freundlich, sendo que elas expressam a relação da concentração de corante na fibra versus a concentração de corante no banho no estado de equilíbrio do tingimento a uma dada temperatura (Vasques, 2008).

Na Equação 3 é representada a isoterma de Nernst, - que por sua vez, está associada com a curva de equilíbrio de corantes e fibras não-iônicas, característica do tingimento do poliéster com corantes dispersos (Shamey; Zhao, 2014).

$$q_e = KC_e \quad (3)$$

onde:

$q_e$  e  $C_e$  demonstram as concentrações de corante na fibra e no banho ( $\frac{mg}{g}$ ), respectivamente.

$K$  é o coeficiente de partição entre a fibra e o banho.

A isoterma de Langmuir é demonstrada pela Equação 4 e retrata a interação entre corantes e fibras que possuem polaridades opostas (Nascimento et al., 2014).

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

onde:

$q_e$  e  $C_e$  demonstram as concentrações de corante na fibra e no banho no equilíbrio ( $\frac{mg}{L}$ ), respectivamente.

$k_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\frac{L}{mg}$ ).

$q_{max}$  representa a capacidade máxima de adsorção ( $\frac{mg}{g}$ ).

A Equação 5 retrata a Isoterma de Freundlich que diferentemente das demais, neste caso, corantes e fibras possuem a mesma polaridade (Salem, 2010).

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

onde:

$q_e$  representa a quantidade de corante adsorvido no banho ( $\frac{mg}{g}$ ).

$C_e$  é a concentração de corante no banho em equilíbrio ( $\frac{mg}{L}$ ).

$K_F$  demonstra a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\frac{L^{\frac{1}{n}}}{mg^{\frac{1}{n}}g}$ ).

$n$  é um parâmetro de ajuste adimensional.

### 3.2.6 Auxiliares de tingimento

Um produto auxiliar pode ser definido como um químico, formulação ou preparação, que permite que o processo têxtil seja conduzido de forma mais eficiente, preenchendo os requisitos pretendidos no produto final (Costa, 1992). A sua seleção é função do sistema fibra-corante e do processo em si; a qualidade e aspectos econômicos são fatores igualmente relevantes (Piccoli, 2008).

Os auxiliares são utilizados para aumentar a eficiência dos processos de beneficiamento têxtil, incluem muitos tipos de produtos químicos orgânicos complexos, como detergentes, agentes molhantes, auxiliares de tingimento, dispersantes, agentes emulsionantes, amaciadores, entre outros (Broadbent, 2001).

A maioria dos auxiliares de tingimento são formulações a base de tensoativos, são substâncias que possuem a propriedade de reduzir a tensão superficial dos líquidos, suas moléculas são constituídas por uma parte hidrofílica (polar) e uma parte hidrofóbica (apolar) (Broadbent, 2001; Salem, 2010).

No caso dos corantes dispersos, para manter uma dispersão estável de tão pequenas partículas, é necessária a adição de agentes dispersantes, os quais formam uma camada protetora ao redor das partículas de corantes, prevenindo contra uma aproximação dessas, o que ocasionaria aglomeração dos corantes no tingimento. Os dispersantes são incorporados na finalização dos corantes, durante a moagem, após síntese, ou podem também ser empregados nos processos de tingimento (Salem, 2010). Contudo, quando usados em excesso, reduzem o esgotamento e adsorção dos corantes, podendo ocasionar pouca solidez à fricção (Chakraborty, 2014).

Conforme Chakraborty (2014), é muito importante a utilização de agentes dispersantes em solução de tingimento para que haja uma dispersão adequada e para que seja evitada a sedimentação do corante. O agente de dispersão impõe carga negativa ao corante, por meio dessa repulsão entre as moléculas de corante carregadas negativamente, o dispersante mantém o corante em dispersão consistente ao longo do tingimento, envolvendo uma única partícula de corante com um filme protetor, para melhorar sua solubilidade aquosa e inibe a formação de agrupamento de corante.

Um auxiliar muito utilizado também é o igualizante. Os igualizantes que agem sobre os corantes limitam a disponibilidade do corante que se fixa sobre a fibra, resultando num retardamento dessa fixação e também em um efeito de migração

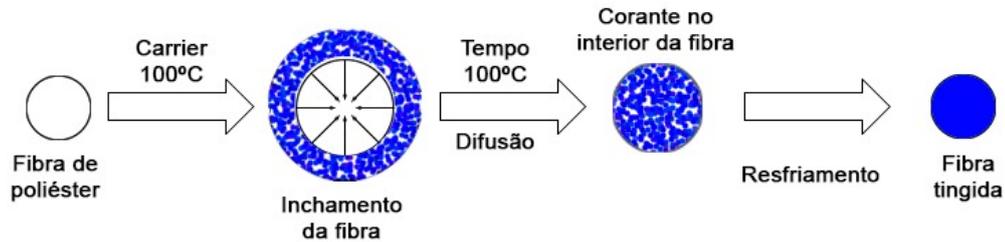
melhorado. A associação corante-igualizante se estabelece através de um equilíbrio que se desfaz gradualmente. Isto acontece com a liberação de moléculas de corante à medida que essas, em estado livre na solução de tingimento, se fixam na fibra e desfazem o equilíbrio. O igualizante que tem afinidade com a fibra possui, em geral molécula pequena, sendo ela menor que a do corante. Logo, se torna capaz de se difundir no interior da fibra mais facilmente. Neste caso, no processo de tingimento (antes do corante) o igualizante ocupa os pontos de acesso mais livres na fibra. A presença do igualizante é, normalmente, transitório e, quando o corante alcança posição, se desloca e se fixa pela maior afinidade que possui com a fibra. A fixação do corante é, conseqüentemente, retardada, promovendo-se um efeito migratório maior (Alfieri, 1991).

Os tensoativos, que têm historicamente desempenhado um papel importante na indústria têxtil, também são adicionados para auxiliar na dispersão uniforme dos corantes e a penetração da solução de tingimento na fibra, sendo muito utilizados nas fibras sintéticas (Myers, 2016). Os tensoativos são amplamente utilizados para regular a taxa de adsorção e difusão de corantes nos tingimentos de poliéster, a fim de obter uma cor uniforme e intensa. Existe uma grande variedade de *carriers*, agentes de nivelamento e agentes de dispersão. No entanto, essas substâncias podem aumentar o teor de oligômeros de poli (tereftalato de etileno) cíclicos na fibra, o que pode ocasionar uma coloração de baixa qualidade. Neste caso, existe a possibilidade da utilização de um agente de dispersão de oligômero no tingimento, ou outra possibilidade é utilizar um tensoativo para tingimento que não apenas regule a adsorção do corante pela fibra e sua difusão no polímero, mas também evitem a precipitação de oligômeros na superfície do tecido (Vavilova et al., 2001).

#### 3.2.6.1 *Carriers tradicionais*

LI (2018) descreve *carriers* como um tipo de acelerador particularmente utilizado no tingimento de fibras hidrofóbicas com corantes dispersos. O uso de *carriers* tornou-se algo generalizado para alcançar uma ampla gama de tonalidades em poliéster em tingimento em alta temperatura (Murray & Mortimer, 1971). Eles são geralmente compostos aromáticos com tamanhos moleculares pequenos e adicionados ao banho de tingimento como solução (Burkinshaw, 1995). A Figura 5 ilustra como ocorre o processo de tingimento utilizando agentes carreadores.

Figura 4 - Mecanismo de tingimento de transportadores no tingimento de poliéster



. Fonte: Adaptado de KETEMA e WORKU (2020).

Os *carriers* podem ser hidrofóbicos ou hidrofílicos, atuando em diferentes mecanismos de captação. É sugerido que carreadores hidrofóbicos são mais eficazes que os hidrofílicos para o tingimento de poliéster (Murray & Mortimer, 1971). Conforme Ingamells & Yabani (1977), o mecanismo dos *carriers* é o mesmo dos corantes dispersos, pois as suas moléculas são menores que as dos corantes, portanto, se difundem mais facilmente nas fibras em temperaturas mais baixas, conseqüentemente, as fibras de poliéster se tornam mais acessíveis até para moléculas de tamanho maiores, já que diminui a temperatura de transição vítrea.

O tingimento com o uso de *carrier*, em certos casos, ocorre quando se tem falta de maquinário adequado para operar perante a pressão, e quando se tem necessidade de tingir misturas de poliéster com fibras que não suportam temperaturas muito elevadas como, por exemplo, uma mistura de poliéster e lã, no qual a lã não suporta temperaturas acima de 106°C (Salem, 2010).

A utilização de *carriers* possui algumas desvantagens ao processo. Kondric (2017) afirma que há uma grande dificuldade em removê-los da fibra após o processo de tingimento. Jalali (2018) relata que esses compostos são considerados altamente tóxicos por possuírem, por exemplo, alguns compostos fenólicos e derivados clorados, e com isso podem apresentar riscos aos consumidores e ao meio ambiente.

### 3.3 ESTADO DA ARTE

Embora o tingimento por *carriers* já esteja sendo amplamente utilizado, permitindo que uma taxa de tingimento comercialmente aceitável fosse alcançada na fervura, a maioria dos compostos usados como transportadores apresentam riscos para humanos e organismos aquáticos (Murray & Mortimer, 1974) (Tavanaie *et. al*, 2010). Vigo (1994) expõem que durante o processo de tingimento, uma grande quantidade de *carriers* é liberada nas águas residuais, enquanto outra parte permanece na fibra e se soltam no ar durante o processo de secagem, termofixação e no uso.

Alguns agentes transportadores denominados ecologicamente corretos foram investigados por Wei *et al.* (2009); Xiang *et al.* (2009); Song *et al.* (2011); Pasquet *et al.* (2013). Os autores comentam que para alguns dos carreadores, o tingimento precisa ser realizado acima de 100°C, o que ainda requer equipamento de alta pressão. O tingimento pode ser realizado a 100 °C ou abaixo empregando alguns agentes transportadores, mas por um tempo mais longo (80-90 minutos). O mais importante é que faltaram alguns dados de toxicidade na avaliação, o que não pode eliminar completamente os riscos ambientais e de toxicidade destes compostos.

A partir dessa problemática, cada vez mais os órgãos ambientais veem exigido que as indústrias têxteis comecem a pensar em soluções para minimizar a poluição e os impactos ambientais causados durante o processo de beneficiamento têxtil. Portanto, cada vez mais novos estudos estão surgindo com a proposta de elaborar novos processos têxteis a partir de produtos e processos biodegradáveis, visando a economia de água, energia, insumos e conseqüentemente gerando menos impactos nos resíduos eliminados durante o tratamento de efluentes. A partir desse crescente interesse pelo uso de compostos naturais, atóxicos, vem constantemente surgindo novas ideias de pesquisas científicas com esse conteúdo.

Dentre os trabalhos encontrados com essa temática, podem ser citados as pesquisas do Quadro 2 a seguir.

Quadro 2 - Estudos com diferentes alternativas ao tingimento convencional de poliéster

(continua)

AUTORES	OBRA	RELAÇÃO COM A PESQUISA	RESULTADOS
Lima, C. N. (2020)	Otimização do processo de tingimento da fibra de poliéster utilizando cumarina como <i>carrier</i> .	Uso da cumarina como um <i>carrier ecofriendly</i> no tingimento a temperaturas inferiores a 130°C.	A partir de temperaturas como 90°C e 100°C foi possível aumentar a força colorística, intensidade da cor e solidez, resultados próximos a 130°C.
Oliveira, F. G. (2022)	Tingimento de poliéster com corante disperso utilizando carvacrol como <i>carrier</i> .	Uso de carvacrol como um <i>carrier</i> ecologicamente correto no tingimento a temperaturas inferiores a 130°C.	Temperaturas de 80°C e 100°C possibilitaram o rendimento tintorial quando confrontado ao processo a 130°C. Não houve melhoria da solidez.
Pasquet <i>et. al</i> (2013)	<i>Vanillin, A Potential Carrier for Low Temperature Dyeing of Polyester Fabrics.</i>	Uso da orto-vanilina e a para-vanilina como <i>carriers</i> no tingimento de poliéster.	Testes foram realizados na temperatura de 90°C e obteve-se boa resistência a lavagem e a fricção.
Jalali <i>et. al</i> (2019)	<i>Effect of Vanilla as a Natural Alternative to Traditional Carriers in Polyester Dyeing with Disperse Dyes.</i>	Uso da baunilha como um agente carreador ecológico no tingimento de poliéster com temperaturas inferiores a 130°C.	Houve um aumento significativo na absorção de corante, solidez à lavagem, à fricção e resistência à luz.
Montazer & Harifi (2013)	<i>Free carrier dyeing of polyester fabric using nano TiO2.</i>	Uso de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> no tingimento da fibra de poliéster.	Resultados foram favoráveis pois houve uma boa adsorção dos corantes, aumento da resistência da cor e não houve interferência nas propriedades de solidez.
Gonçalves, M.J. (2022)	Viabilidade técnica e ambiental do tingimento simultâneo de fibras de poliamida e poliéster com corante natural norbixinato de potássio.	Uso do corante natural norbixinato de potássio no processo simultâneo de tingimento de poliamida e poliéster.	Cores mais acentuadas foram alcançadas nas fibras de poliamida em comparação ao poliéster, o tecido apresentou atividade antibacteriana, mas não antifúngica. O processo apresentou redução de tempo, economia de água e energia.

Quadro 2 - Estudos com diferentes alternativas ao tingimento convencional de poliéster

(continua)

AUTORES	OBRA	RELAÇÃO COM A PESQUISA	RESULTADOS
Elmaaty & Elnagar (2014)	<i>Dyeing of Polyester and Polyamide Synthetic Fabrics with Natural Dyes Using Eco-Friendly Technique.</i>	Uso da curcumina e o açafrão e pré-tratamento com UV/ozônio no tingimento de tecidos sintéticos.	O tratamento com UV/ozônio aumentou a tingibilidade de ambos os tecidos a base de corantes naturais, medidos conforme K/S e solidez à lavagem e à luz.
Souiss, et. al. (2021)	<i>Ecological and cleaner process for dyeing bicomponent polyester filaments (PET/PTT) using ecological carriers: analysis of dyeing performance.</i>	Uso de vanilina, p-vanilina e cumarina no tingimento das fibras de poliéster com três corantes dispersos de diferentes pesos moleculares.	Desempenho superior de tingimento e de solidez. Destaca-se a p-vanilina por ter alcançado os melhores valores de solidez e ser mais barata.
Meena et. al. (2016)	<i>Dispersant-free disperse dyes for polyester via eco-friendly approach.</i>	Uso de corantes dispersos livres de dispersantes no tingimento de fibras de poliéster.	Resultou em tingimento uniforme, bom rendimento da cor e uma ótima solidez quando comparado ao processo convencional.
Liman et. al. (2020)	<i>Sustainable dyeing mechanism of polyester with natural dye extracted from watermelon and their UV protective characteristics.</i>	Uso de corantes naturais através da melancia (casca e polpa) no tingimento de poliéster.	As propriedades de proteção UV do tecido tinto ficaram ótimas, alcançado números superiores a 50 na classificação de FPU. Solidez da cor e sublimação tiveram ótimos resultados, exceto solidez à luz.
Najafzadeh et. al. (2018)	<i>Dyeing of Polyester with Reactive Dyes Using Nano-Chitosan.</i>	Uso de nanopartículas de quitosana no tingimento de tecidos de poliéster com corantes reativos.	Apresentaram resistência à lavagem e à fricção aceitáveis comparados com o processo padrão.

Quadro 2 - Estudos com diferentes alternativas ao tingimento convencional de poliéster

(conclusão)

AUTORES	OBRA	RELAÇÃO COM A PESQUISA	RESULTADOS
Fattahi (2023)	<i>Environmentally Friendly Bleaching Process of Polyester Materials via Direct Process of Water without Heating System</i>	Uso de peróxido de hidrogênio na presença de pirofosfato de sódio no branqueamento das fibras de poliéster a temperatura ambiente.	Confirmou que as fibras de poliéster podem ser branqueadas na presença de pirofosfato de sódio e que esse método ocasiona menos danos ao tecido.
Adeel et. al. (2018)	<i>Sustainable Dyeing of Microwave Treated Polyester Fabric using Disperse Yellow 211 Dye</i>	Uso da radiação de micro-ondas para melhorar o comportamento de tingimento em tecido de poliéster.	Descobriu-se que o poliéster tratado com micro-ondas proporcionou boa intensidade de cor e tonalidades mais escuras em temperaturas mais baixas que as usuais e melhorou as características de cor do tecido de poliéster tingido.
Filippi, J. S. P. (2021)	Óleo de Mamona Sulfonado como opção renovável de igualizante e dispersante em tingimento de Poliéster com corante Disperso	Uso do óleo de mamona sulfonado como opção renovável de dispersante e igualizante em tingimento de malha de poliéster com corantes dispersos.	Resultou em um eficiente poder dispersante e igualizante de tingimento de poliéster, além de contribuir para a melhoria de propriedades como hidrofiliidade e solidez

Fonte: A autora (2023).

Com o intuito de fortalecer as pesquisas por novos métodos de tingimento do poliéster a partir da diminuição da temperatura introduzindo aditivos não tóxicos e ecologicamente corretos, o carvacrol e a cumarina foram substâncias selecionadas para substituir e comparar suas funcionalidades com o *carrier* industrial que se diz ecologicamente correto no presente estudo por apresentarem em sua estrutura química compostos aromáticos/fenólicos iguais ao industrialmente usado.

Este trabalho se difere dos demais, como o de Lima (2020) e o de Oliveira (2022), por utilizar um corante fluorescente, pois sabe-se o quão desafiador é usar um

composto fluorescente, visto que eles apresentam notas muito baixas nos testes de solidez. Pela cumarina apresentar propriedades que melhoram a fluorescência, ela foi especialmente selecionada para ser confrontada com o outro *carrier* natural, o carvacrol, e assim comparar seus resultados.

### **3.3.1 Sustentabilidade e impactos ambientais**

Em todas as fases de produção têxtil, como fiação, tecelagem, beneficiamento e confecção de vestuário é possível verificar que muitos são os resíduos e impactos causados diretamente ao meio ambiente. Pensando nisso, o setor têxtil mobiliza ações para minimizar os riscos e impactos gerados desde o plantio e adubação até a produção propriamente dita (Santos. A. P. L; Fernandes. D.S; 2012). Nesta perspectiva, a sustentabilidade empresarial é atualmente compreendida como um condicionante de sucesso das empresas no longo prazo que por sua vez, envolve relações múltiplas entre os aspectos econômicos, sociais e ambientais, buscando a seguridade e bem-estar das gerações atuais e futuras a partir do uso racional e consciente dos recursos disponíveis (Kischner et al., 2018).

Sendo a indústria têxtil uma das maiores geradoras de efluentes líquidos, sabe-se que cerca de 150 litros de água são necessários para produção de um quilo de tecido, sendo que, desse volume são descartados 88% como efluentes líquidos e 12% são perdidos por evaporação (Leao et. al., 2002). De acordo com Ferreira *et. al.* (2009), o tingimento e o acabamento de tecidos são os dois setores que mais produzem impacto ambiental na cadeia têxtil, devido à grande utilização de insumos químicos e corantes, pois a água é utilizada nos processos de tingimento, lavagem, transferência de calor (aquecimento ou resfriamento). A cor forte é a característica visual mais notável do efluente têxtil, sendo associada à presença de corantes, principalmente àqueles solúveis em água, que não se fixam nas fibras do tecido durante o processo de tingimento e lavagem, sendo transferidos para o efluente (Nagel-Hassemmer, 2006). O processo de ozonização é classificado como uma alternativa em potencial para a descolorização bem como para uma melhora na degradação biológica de efluentes têxteis (Turhan & Turgut, 2009).

O setor têxtil causa poluição do ar e do solo. A poluição do ar devido à queima de óleos e lenhas nas caldeiras que liberam dióxido de enxofre e gás carbônico, gerando respectivamente chuva ácida e efeito estufa. Já a poluição do solo acontece

por meio das infiltrações de água contaminada. Tais impactos podem ser minimizados pelo uso de filtros e equipamentos adequados para a saída dos gases com pouca ou nenhuma impureza, bem como, no caso do solo, a poluição pode ser evitada se utilizados filtros ou se for feita uma avaliação topográfica dos terrenos onde estão implantadas as empresas (Toniollo *et. al*, 2015).

O setor industrial é responsável pelo uso de grandes quantidades de matéria-prima provenientes do meio ambiente e, por isso, a indústria têxtil tem um papel importante para promover mudanças e tornar o setor mais sustentável. Desde então, a sustentabilidade tornou-se um objetivo comum e indispensável tanto para as organizações quanto para a sociedade em geral (Mesquita, 2015). Para que a sustentabilidade seja colocada em prática na produção têxtil, é preciso que haja uma correta gestão das substâncias químicas durante a produção. Priorizar o uso de substâncias não tóxicas, promover a reciclagem de materiais e evitar o uso de metais pesados são algumas das atitudes que devem ser tomadas para que haja preservação do meio ambiente (CNI/ABIT, 2012).

Conforme Araújo (2022), o interesse pela Química Verde (QV) na indústria têxtil surgiu através das novas diretrizes tecnológicas para o tratamento de efluentes líquidos industriais, produtos químicos não poluidores, redução do consumo de energia e reuso da água. Essa metodologia tem como objetivo realizar processos mais eficientes (menos etapas, menos recursos e menos desperdício) nas principais etapas do processamento úmido, reduzindo assim as etapas físicas.

A implantação da P+L (Produção Mais Limpa) no setor têxtil, pode ser uma alternativa viável de gestão ambiental, pois são iniciativas de baixo investimento e retorno rápido, que poderá contribuir significativamente não só com ganhos ambientais, mais também ganhos econômicos para as indústrias têxteis nacionais (Silva, 2016).

A partir do aprimoramento e fundamentação dos conceitos hoje existentes, Hussain & Ibrahim (2021) afirmam que o segmento têxtil tem grande potencial de alcançar um ótimo custo-benefício a longo prazo, melhorando seu desempenho, diminuindo a geração de efluentes, criando processos favoráveis ao meio ambiente, agregando valor aos produtos têxteis sustentáveis que satisfaçam as demandas dos consumidores e contribuindo com as necessidades humanas e favorecer as transformações atuais, sem prejuízo às novas gerações.

### 3.4 CUMARINA

O nome Cumarina é originado da semente cumaru, também conhecido popularmente como feijão de tonka, de nome científico *Dipteryx odorata*. A cumaru, apresentada na Figura 6, é uma árvore nativa da América do Sul que ocorre principalmente na Amazônia brasileira (Bessa et al., 2001).

Figura 5 - Árvore (A) e semente (B) de cumaru



(A)

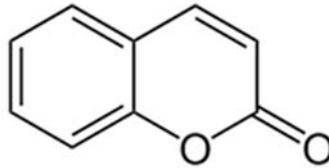


(B)

Fonte: Alves (2019).

A cumarina (1,2-benzopirona), cuja estrutura química é apresentada na Figura 7, pode ser encontrada em várias especiarias naturais de uso doméstico, como canela, guaco, erva-doce (Blahová; Svobodová, 2012). Além disso, a cumarina é usada como aditivo na cosmética, especialmente em perfumes (Lake, 1999). Na indústria farmacêutica a cumarina é utilizada no tratamento de problemas venosos e dos vasos linfáticos (Jamal; Casley-Smith; Casley-Smith, 1989; Casley-Smith; Morgan; Piller, 1993; Chang et al., 1996). As cumarinas são comumente conhecidas pelas propriedades farmacológicas, como atividade anti-inflamatória, antioxidante, antibacteriana, antiviral e são utilizadas desde épocas remotas para tratamento de diversas doenças de pele (Diawara; Trumble, 1997; Lucetti, 2010). Recentemente, novos métodos sintéticos têm sido investigados, bem como sua utilização como anticoagulantes, aditivos aromatizantes em alimentos e cosméticos, na preparação de inseticidas, e na indústria têxtil como branqueadores óticos e *carrier* alternativo (Lima, 2020).

Figura 6 - Estrutura química da cumarina



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Conforme relatado por Silveira (2020), mais de 1300 cumarinas em 150 espécies de plantas já foram identificadas. As cumarinas são classificadas quimicamente de acordo com as substituições nos anéis de benzeno e lactona, e podem ser: simples, na presença de hidroxilado ou alquilado no anel benzeno, furanocumarinas, com anel de furano ligado ao anel de benzeno, piranocumarinas, com anel de lactona ligado ao anel de benzeno, ou substituídas no anel de lactona. No Quadro 3 estão apresentados exemplos de cumarina de cada uma dessas classes.

Quadro 3 - Exemplos de cumarinas conforme classificação química

Simples: 7-hidroxicumarina	
Furanocumarina: Psoraleno	
Piranocumarina: Xantiletina	
Cumarina substituída no anel de lactona: Varfarina	

Conforme Corrêa (2015), há vários métodos de síntese de cumarinas para serem empregados e a escolha deste método depende do padrão de substituição desejado. Algumas dessas técnicas são baseadas nas reações de Perkin, Reformatsky, Knoevenagel, Wittig e Pechmann. Dentre estas, a metodologia mais utilizada para a obtenção dos derivados de cumarinas é a condensação de Pechmann, por ser uma rota sintética rápida, eficaz e que apresenta diversas possibilidades de substituição no anel. A reação de Pechmann gera cumarinas metiladas em C-4 e é baseada na condensação de um componente fenólico e um  $\beta$ -cetoéster com a presença de um ácido de Bronsted ou Lewis (Cunha et al., 2015).

Após a síntese ou isolamento, as cumarinas ocorrem na forma de cristal incolor com aroma próprio (Santos et al., 2016). O peso molecular destes compostos fenólicos varia a cerca de 146,15 g/mol, apresentam ponto de fusão na faixa de 68 a 70°C, e o ponto de ebulição é na temperatura de 303°C (Egan et al., 1990). Sua solubilização e/ou extração podem ser feitas com solventes orgânicos como álcool, éter e solventes clorados devido ao caráter lipofílico (Murray, 1989; Santos et al., 2016).

Opdyke (1974) e Cohen (1979) lançaram os primeiros estudos relacionados à toxicidade das cumarinas, e antes mesmo da publicação dos resultados, os Estados Unidos e o Reino Unido proibiram a utilização de cumarinas em alimentos. Mas ainda assim é considerada um princípio ativo legalizado, não podendo exceder a quantidade de 10 e 50 mg/kg em bebidas alcólicas e balas, respectivamente (Cohen, 1979). Até o presente momento, não há nenhum estudo no setor têxtil que aborde algum empecilho no uso de cumarina quanto à toxicidade no efluente.

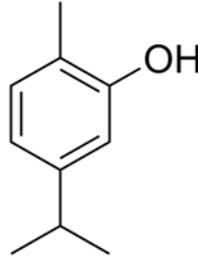
Lima (2020) em sua pesquisa obteve resultados favoráveis quanto a utilização da cumarina na substituição de um *carrier* industrial, mostrando-se um composto eficiente nas temperaturas inferiores as convencionais proporcionando um aumento na difusão do corante para o interior da fibra, além de boa uniformidade e solidez.

### 3.5 CARVACROL

Carvacrol, ou cymophenol, como representado na Figura 8, é um fenol da classe dos monoterpenóides (Ultee, 2000). Os monoterpenos são os terpenóides mais encontrados nos óleos essenciais, estando presente em 90% dos óleos. Caracterizam-se por possuírem duas unidades de isopreno, sendo que podem ser

ramificados ou cíclicos (Matos, 2013). Com massa molar de 150,217 g/mol, densidade de 0,83 g/L a 25°C, o carvacrol apresenta coloração amarelada e característica líquida em temperatura ambiente (Sow et al., 2017).

Figura 7 -Estrutura química do carvacrol



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

É encontrado em muitas plantas aromáticas, como o orégano e o tomilho. Esse composto apresenta propriedades como baixa solubilidade e alta volatilidade em água, porém boa solubilidade em etanol, acetona e éter dietílico. Também possui atividade antiviral, antifúngica e antibacteriana e propriedade antioxidante e anticarcinogênica (Sharifi-Rad et al., 2018; Yadav; Kamble, 2009). Em seu estado bruto, o carvacrol possui alta instabilidade físico-química, podendo ser facilmente oxidado. Sua estabilidade é prejudicada em função da temperatura, pH e por condições de armazenamento (Suntres *et al.*, 2015).

De acordo com Pereira (2018) uma desvantagem do carvacrol diante dos fatores externos, como luz, calor, oxigênio e volatilidade, seria a sua degradação rápida caso não seja devidamente acondicionado, o que dificulta a sua aplicação direta. El Asbahani *et. al* (2015) informa que a encapsulação do carvacrol pode ser uma saída para que a sua estabilidade e efetividade sejam garantidos.

Atualmente, o carvacrol é usado industrialmente em baixas concentrações como um flavorizante e conservante alimentício ou como fragrância na indústria cosmética (Suntres et al., 2015). De acordo com Shrestha *et. al* (2019), o carvacrol é classificado como uma substância GRAS (Geralmente Reconhecido como Seguro) pelo FDA (*Food and Drug Administration*) e por isso é aprovado o uso na indústria alimentícia. Segundo Suntres *et. al* (2015), apesar das variadas atividades em que o carvacrol é empregado, as informações sobre a toxicologia ainda são limitadas. Conforme Bimczok *et. al.* (2008), o carvacrol é conhecido por ser tóxico quando utilizado em altas concentrações em células de mamíferos. De acordo com Smet *et.*

al. (2015), o carvacrol é explorado no setor têxtil somente por causa das suas propriedades biológicas, e por isso, é comumente empregado em processos de acabamento, mas ainda não houve nenhuma pesquisa direcionada ao setor têxtil que evidencie a contaminação do efluente após a sua utilização (Oliveira, 2022).

A partir da pesquisa desenvolvida por Oliveira (2022), onde houve a substituição do *carrier* comercial por carvacrol, obteve-se resultados promissores sobre o processo em diversos parâmetros como: rendimento tintorial, esgotamento e a melhora da solidez, mostrando que é possível elevar o rendimento tintorial com um composto ecologicamente correto.

### 3.6 CONCEITOS DE 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).

Moraes (2010) afirma que a cor é uma percepção visual, portanto, uma propriedade subjetiva, entretanto, a percepção da cor pode ser influenciada por cores circundantes, ilusões de ótica e também pelo cansaço visual. Christie (2015) complementa que para que a cor exista são necessários três fatores, uma fonte de luz, um objeto para interagir com a luz e um olho humano (observador).

Dentre os parâmetros analisados, tem-se a força colorística, representada pela relação  $K/S$ . Ela é a responsável pela força da cor, sendo que para o cálculo deste parâmetro, faz-se o uso da relação de Kubelka-Munk (Choudhury, 2015). Esta grandeza representa a intensidade da cor, sendo que quanto maior o seu valor, mais intensa é a cor (Silva, 2004). A equação de Kubelka-Munk é demonstrada pela Equação 6.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (6)$$

onde:

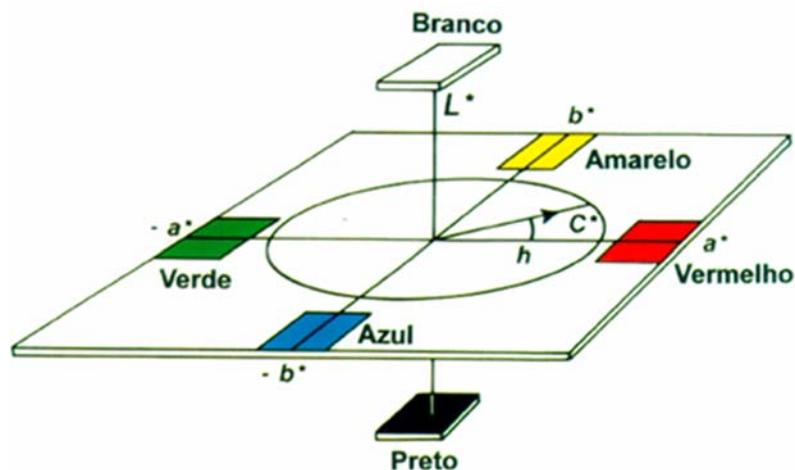
$K/S$  representa a força colorística, sendo  $K$  o coeficiente de absorção e  $S$  o coeficiente de difusão da luz.

$R$  é a fração de reflectância.

Além da intensidade da cor, é imprescindível localizar a tonalidade mensurada em um espaço de cor, com base nas coordenadas colorimétricas (Quindice, 2013). Na indústria têxtil, essa representação de cor é realizada através do espaço tridimensional de cores chamado CIEL\*a\*b\*. Esse sistema estabelece que a cor seja fundamentada a partir de três fatores, sendo eles: a luminosidade ou claridade, tonalidade ou matiz e a saturação ou cromaticidade (Heine; Völz, 1998).

Nesse sistema são calculados três fatores  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , em que o valor de  $L^*$  para uma determinada cor varia entre 0 (preto perfeito) e 100 (branco perfeito) e fornece uma medida da luminosidade da cor. Os valores de  $a^*$  e  $b^*$  representam a tonalidade das cores primárias, a coordenada  $a^*$  compreende a medida de vermelho-verde da cor, com valores positivos para tons de vermelho ( $+a^*$ ) e valores negativos para verde ( $-a^*$ ). Já a coordenada  $b^*$  fornece a medida de amarelo-azul com valores positivos para tons de amarelo ( $+b^*$ ) e negativos para azuis ( $-b^*$ ) (BROADBENT, 2001). Na Figura 9 tem-se a representação do espaço CIEL\*a\*b\*.

Figura 8 - Representação do espaço CIEL\*a\*b\*



Fonte: Datacolor (2019).

Além de permitir a análise de cores, o sistema CIEL\*a\*b, proporciona a comparação entre cores, por exemplo: padrão-amostra, a partir das coordenadas

colorimétricas da amostra e comparando-as através da diferença total de cor,  $\Delta E$ . Os valores de  $\Delta E$  são obtidos através das Equações 7, 8, 9 e 10 a seguir.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2} + \sqrt{(\Delta a^*)^2} + \sqrt{(\Delta b^*)^2} \quad (7)$$

$$\Delta L^* = L^*_{padr\tilde{a}o} - L^*_{amostra} \quad (8)$$

$$\Delta a^* = a^*_{padr\tilde{a}o} - a^*_{amostra} \quad (9)$$

$$\Delta b^* = b^*_{padr\tilde{a}o} - b^*_{amostra} \quad (10)$$

Onde:

$\Delta L^*$  é a diferença entre as coordenadas  $L^*$ .

$\Delta a^*$  se refere a diferença entre as coordenadas  $a^*$ .

$\Delta b^*$  é a diferença entre as coordenadas  $b^*$ .

A medição da cor pode ser feita de dois jeitos, o primeiro seria pelo espectrofotômetro de reflectância e o segundo pelo espectrofotômetro de absorbância. Conforme Christie (2015), a espectrofotometria de reflectância visível é muito utilizada para medir a cor de objetos opacos, como tecidos, filmes, plásticos com a finalidade de correspondência de cores e como predição de formulação de corantes e pigmentos. A leitura desse tipo de espectrofotômetro determina as medidas das coordenadas colorimétricas sendo possível obter a razão K/S das amostras e comparar a diferença de cor entre as amostras e um padrão. Já para a espectrofotometria de absorbância, segundo Christie (2015), a tonalidade de um corante é determinada, sobretudo pelos comprimentos de onda absorvidos pela luz e, dessa forma, é possível caracterizá-la por uma aproximação razoável pelo comprimento de onda da absorbância máxima.

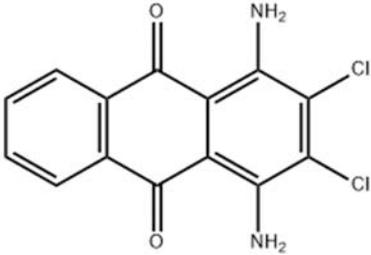
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados nos ensaios, como substratos, reagentes, vidrarias, equipamentos e descrição dos procedimentos experimentais utilizados para efetuar este trabalho. Esses procedimentos foram realizados no laboratório químico e físico da empresa Tinturaria Willrich em Guabiruba, Santa Catarina e no laboratório de beneficiamento (LABENE) do Departamento de Engenharia Têxtil (DET) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

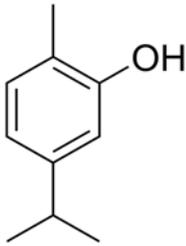
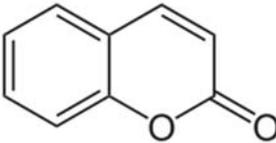
### 4.1 MATERIAIS

Para a realização dos experimentos deste estudo, foram utilizados os materiais apresentados nos Quadros 4A e 4B.

Quadro 4A - Materiais utilizados

MATERIAL	DESCRIÇÃO	FORNECEDOR
Substrato: malha 100% poliéster PT (pronto para tingir)	Gramatura: 101 g/m <sup>2</sup> Estrutura: Helanca light.	Não informado
Violeta Imcocet HR 200%	C.I.: Disperse Violet 28 - C.I.61102.	NS Química
		
	Corante utilizado para conferir cor ao substrato.	
Carrier comercial	Carrier empregado industrialmente derivado de ácido carboxílico e diacetona álcool (CAS 123-42-2).	Não informado

Quadro 4B - Materiais utilizados

MATERIAL	DESCRIÇÃO	FORNECEDOR
Carvacrol	Estrutura molecular:  Empregado como <i>carrier ecofriendly</i> .	Sigma-Aldrich
Cumarina	Estrutura molecular:  CAS: (91-64-5) Empregado como <i>carrier ecofriendly</i> .	Êxodo Científica
Ácido fórmico	Fórmula Química: CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Empregado para ajuste de pH.	Dinâmica
Sidertex DT 1430	Dispersante não-iônico composto por combinações de álcoois graxos vegetais etoxilados.	Siderquímica
Sidertex DS 208	Detergente de caráter aniônico.	Siderquímica

Fonte: A autora (2024).

No Quadro 5 estão os principais equipamentos utilizados para a realização dos experimentos.

Quadro 5 - Equipamentos utilizados

EQUIPAMENTO	DESCRIÇÃO	FORNECEDOR
Espectrofotômetro UV-Visível	Modelo: UV-M5. Empregado para determinar a absorbância dos banhos de tingimento.	BEL Photonics.
Máquina de tingimento HT ( <i>High Temperature</i> )	Modelo: AT1 – SW. Utilizada para realizar os tingimentos.	Kimak
Máquina de tingimento LT ( <i>Low Temperature</i> )	Modelo: ATLT – 2. Utilizada para realizar as lavagens	Kimak
Espectrofotômetro de reflectância	Modelo: 650 series.	Datacolor

	Empregado para avaliar as coordenadas colorimétricas.	
Balança de laboratório de precisão	Modelo: ME <i>series</i> . Utilizada para pesar as substâncias.	Mettler Toledo
pHmetro	Modelo: Meta-210. Utilizado para aferir o pH inicial do banho.	Metaquímica

Fonte: A autora (2023).

## 4.2 MÉTODOS

Com o intuito de estudar a substituição do *carrier* industrial por elementos naturais, como a cumarina e o carvacrol, no processo de tingimento de malhas compostas por fibras de poliéster, foi estruturado uma série de experimentos que são descritos no tópico 4.2.1.

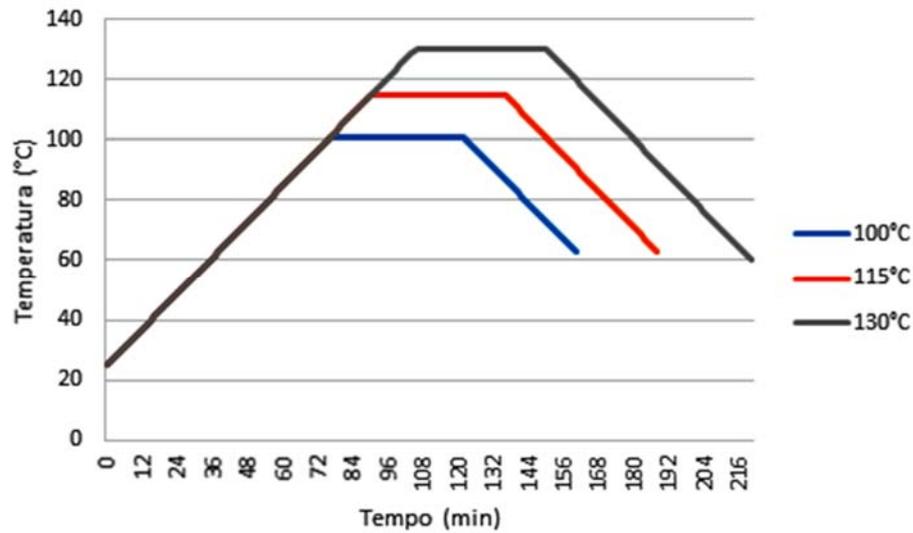
### 4.2.1 Preparação do substrato

O processo de preparação do substrato foi realizado em escala industrial, onde foi realizada uma lavagem em água quente (70°C por 15 minutos) sem adição de auxiliares.

### 4.2.2 Estudo preliminar das condições ideais de tingimento

Após ter as amostras já preparadas para tingimento, ocorreu o processo de tingimento e este foi dividido em três processos. O primeiro processo foi o tingimento a 130°C apenas com o corante e dispersante, o qual se determinou a amostra padrão. O segundo e o terceiro processos foram o tingimento a 100°C e 115°C, respectivamente, empregando corante, dispersante, variando as concentrações e o tipo *carrier* empregado. Em cada um dos três processos a concentração de corante utilizada foi de 1%, 2 g/L de dispersante e as concentrações dos três *carriers* foram 0%, 1%, 3%, 5%, 7% e 10%. Pode ser visualizado na Figura 10 o gráfico dos três processos.

Figura 9 - Gráfico de tingimento para cada temperatura de processo



Fonte: A autora (2023).

#### 4.2.3 Tingimento do substrato

O processo de tingimento foi efetuado em uma máquina de tingir em canecos do tipo HT (*high temperature*) e conforme dito anteriormente, foi feito em três processos. A elaboração de cada processo pode ser visualizada através das Tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1 - Formulação do primeiro processo de tingimento

Processo 1 - Determinação da amostra padrão				
Processo	Corante	Dispersante	Carrier	Temperatura
1	1%	2 g/L	0%	130°C

Fonte: A autora (2023).

A Tabela 1 contém informações sobre o primeiro processo. Este processo inicia-se a em temperatura ambiente, em torno de 25°C e é elevado até 130°C num gradiente de 2°C/min. Chegando a 130°C, por 45 minutos permanece-se a esta temperatura. Após esse tempo, o resfriamento também é feito a um gradiente de 2°C/min até atingir a temperatura final de 60°C.

Tabela 2 - Formulação do segundo processo de tingimento

<i><b>Tipo de carrier</b></i>	<i><b>Quantidade de carrier (%)</b></i>
Nenhum	0
	1
	3
	5
	7
Carvacrol	10
	1
	3
	5
	7
Cumarina	10
	1
	3
	5
	7
Comercial	10
	1
	3
	5
	7

Fonte: A autora (2023).

As Tabelas 2 e 3 contêm as mesmas informações que a Tabela 1, porém o que difere são as temperaturas, onde o processo 2 é realizado a 115°C e o processo 3 é realizado a 100°C e os gradientes de aquecimento e resfriamento, bem como o tempo de patamar permanecem inalterados. Nesses processos são utilizados também 1% de corante e 2 g/L de dispersante. Vale lembrar que nos processos 2 e 3, os três *carriers* serão utilizados, diferentemente do processo 1.

Tabela 3 - Formulação do terceiro processo de tingimento

<b><i>Tipo de carrier</i></b>	<b><i>Quantidade de carrier (%)</i></b>
Nenhum	0
	1
	3
	5
	7
Carvacrol	10
	1
	3
	5
	7
Cumarina	10
	1
	3
	5
	7
Comercial	10
	1
	3
	5
	7

Fonte: A autora (2023).

O primeiro processo de tingimento, e apenas este, foi realizado na forma de triplicata com amostras de 10 g de tecido de poliéster para que se tenha melhor fidelidade entre os dados. Os processos descritos na Tabela 1 foram executados em máquinas de tingir em canecos, com capacidade de 200 mL, com relação de banho de 1:10 (g/mL). As concentrações de cumarina, carvacrol e do *carrier* comercial foram calculadas sobre o peso do material (s.p.m.). Para cada experimento foi utilizado 1% (s.p.m.) de corante e 2 g/L de dispersante. Amostras iniciais de solução de tingimento foram coletadas para análises subsequentes.

Todos os três processos iniciaram a temperatura ambiente de 25°C e foram aquecidos em um gradiente de temperatura de 2°C/min, até alcançarem as temperaturas tingimento de 100, 115 e 130°C. Depois de atingido o patamar de temperatura, este permaneceu durante 45 min. Em seguida, começou o processo de resfriamento em um gradiente de temperatura de 2°C/min, até chegar na temperatura de 60°C, onde aconteceu o término do processo de tingimento. Finalizados os processos de tingimento, alíquotas dos banhos residuais foram armazenadas para posteriores análises, as amostras foram retiradas e encaminhadas para o processo de lavagem.

Logo após a finalização da etapa do tingimento, os substratos foram submetidos ao processo de lavagem com o propósito de retirar o excesso de corante que permaneceu depositado na superfície da fibra do poliéster. Esse procedimento foi realizado em máquinas de tingir em canecos do tipo LT (*low temperature*), comumente conhecida como máquina de tingir canecos em banho-maria, com relação de banho 1:10. Apenas para a primeira lavagem utilizou-se o sabão com concentração de 2 g/L. As demais lavações foram feitas apenas com água. Após cada etapa de lavagem, o banho foi coletado para ser analisado futuramente. Os detalhes dos processos de lavagem podem ser visualizados no Quadro 6.

Quadro 6 - Etapas do processo de lavagem

LAVAGEM	PROCESSO	TEMPO
1ª lavagem	Lavagem a quente (70°C)	5 minutos
2ª lavagem	Lavagem a frio (40°C)	5 minutos
3ª lavagem	Lavagem a frio (40°C)	5 minutos

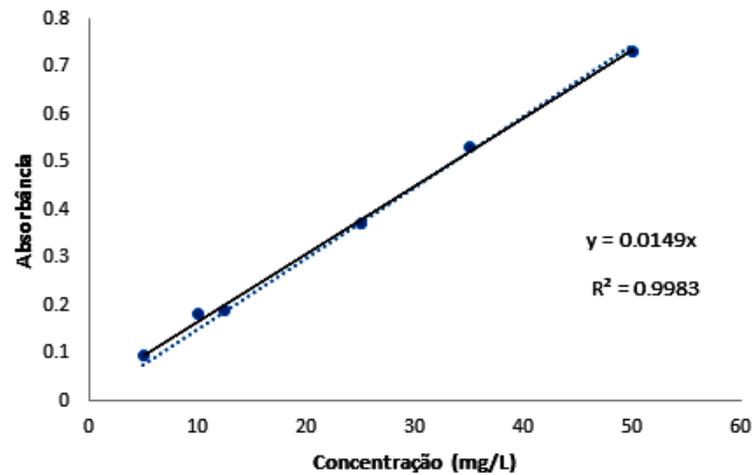
Fonte: A autora (2023).

Após concluídos os três processos de lavagem, as amostras foram devidamente colocadas para secar numa secadora doméstica.

#### 4.2.4 Curva de calibração do corante

Com a finalidade de obter uma equação que relaciona a concentração do corante com a absorvância, foi obtida uma curva de calibração com o uso do espectrofotômetro UV-Visível, modelo UVM5 da BEL Photonics presente no Laboratório de Beneficiamento (LABENE). Para construir a curva de calibração do corante, primeiro foi encontrado o comprimento de onda do corante, por meio de varredura, onde obteve-se o valor de 565 nm. Em seguida foram preparadas soluções aquosas de corante em diferentes concentrações (5; 10; 12,5; 25; 35 e 50 mg/L). Diante desse experimento, foi permitido encontrar a relação entre absorvância e concentração de corante na solução. Na Figura 11 é ilustrada a curva de calibração do corante *C.I. Disperse Violet 28* e a equação da absorvância versus concentração.

Figura 10 - Curva de calibração do corante



Fonte: A autora (2023).

Equação de relação entre absorvância e concentração de corante na solução é representada pela Equação 7.

$$y = 0,0149x \quad (11)$$

#### 4.2.5 Cálculo do esgotamento do corante

Após todas as etapas foram coletadas alíquotas do processo de tingimento e de lavagem. A partir dessas alíquotas, foi possível medir através do espectrofotômetro UV-Visível, a absorvância de todas as amostras e com isso calcular concentração de corante no banho de tingimento e o esgotamento. O cálculo do esgotamento é demonstrado através da Equação 8.

$$\text{Esgotamento (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times 100 \quad (12)$$

onde:

$C_i$  é a concentração de corante inicial no banho  $\left(\frac{mg}{L}\right)$ .

$C_f$  é a concentração de corante final no banho  $\left(\frac{mg}{L}\right)$ .

## 4.2.6 Caracterização dos substratos tintos

Depois de todo o processo de tingimento, foram realizadas as leituras das cores para obtenção das coordenadas colorimétricas.

### 4.2.6.1 Avaliação colorística

Para avaliar a cor do substrato após a etapa de tingimento, foi utilizado o espectrofotômetro de reflectância, modelo 650 series da Datacolor disponível no laboratório de beneficiamento da empresa Tinturaria Willrich. A partir deste aparelho, foi possível obter valores das coordenadas colorimétricas do sistema CIE L\*a\*b, permitindo assim a comparação entre as amostras. Vale ressaltar que as amostras do processo 1 do tingimento foram consideradas como amostras-padrão. A partir dessas leituras, as coordenadas escolhidas para esta análise foram: CIE DE, mais conhecido como  $\Delta E$  e este parâmetro é baseado nas coordenadas CIE L\*a\*b, CMC DE que é a diferença de cor – também baseada nas coordenadas CIE L\*a\*b mas possui uma maior proximidade com a avaliação visual, força tintorial (caracteriza a intensidade da cor, quanto maior o seu valor, mais intensa é a cor) e K/S, sendo a força colorística. O tingimento convencional a 130°C sem *carrier* foi realizado em triplicata.

### 4.2.6.2 Determinação da cinética de tingimento

Para entender a velocidade de deslocamento do corante à fibra, foram realizados tingimentos onde foram retiradas alíquotas dos banhos em tempos pré-determinados ( $t= 0\text{min}$ ,  $t= 5\text{min}$ ,  $t= 15\text{min}$ ,  $t= 25\text{min}$ ,  $t= 35\text{min}$ ,  $t= 45\text{min}$  e ao final do processo) durante a etapa de tingimento. O processo foi realizado em máquina de tingir de canecos com amostras em duplicata. A concentração de corante em cada banho residual foi determinada a partir das leituras de absorvância no espectrofotômetro UV-Vis da marca BEL Photonics, modelo UV-M51.

Em seguida, um gráfico com a relação tempo versus concentração de corante no banho foi plotado com o intuito de observar o comportamento da fase cinética. Para fins de estudo da cinética, os dados foram ajustados conforme os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Equações 1 e 2).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,0303} t \quad (1)$$

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

#### 4.2.6.3 Determinação das isotermas de adsorção

Para identificar as isotermas de adsorção que rege cada tingimento, foram feitos tingimentos com concentrações iniciais de corante de 0,5%, 0,7%, 1%, 1,2% e 1,5% s.p.m., todos em duplicata. A construção da curva é baseada na concentração inicial e final de corante no banho, desta forma, para que as isotermas sejam conhecidas, foram coletadas alíquotas antes e depois do processo de tingimento, para cada concentração de corante. As alíquotas foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis da marca BEL Photonics, modelo UV-M51.

Conhecendo os valores da concentração inicial e final de corante no banho de tingimento, foi utilizada a Equação de Nernst (3) para avaliação do mecanismo de tingimento. Representando a curva de equilíbrio da fibra de poliéster e do corante disperso, a curva isotérmica de Nernst, apresenta sua distribuição através da solubilidade do corante na fibra (SALEM, 2010).

$$q_e = K C_e \quad (3)$$

onde:

$q_e$  e  $C_e$  demonstram as concentrações de corante na fibra e no banho ( $\frac{mg}{g}$ ), respectivamente.

$K$  é o coeficiente de partição entre a fibra e o banho.

#### 4.2.6.4 Solidez à lavagem

Para a realização dos ensaios de solidez a lavagem foi utilizada a metodologia apresentada na norma ABNT NBR ISO 105: Ensaios de Solidez à cor – Parte C06:2010: Solidez da cor à lavagem doméstica e comercial. Este ensaio foi realizado no laboratório físico da empresa Tinturaria Willrich. Depois de secas e climatizadas,

as amostras foram analisadas a partir da metodologia de escala cinza e classificadas em relação à transferência e alteração por meio de notas, variando de 1 a 5 (1 representa elevada alteração da tonalidade e 5 nenhuma alteração).

#### *4.2.6.5 Solidez à fricção*

Para realização do teste de solidez à fricção foi utilizada a metodologia apresentada na norma ABNT NBR ISO 105: Ensaio de solidez à cor – Parte X12:2019: Solidez da cor à fricção. Este teste foi realizado com o apoio do laboratório físico da empresa Tinturaria Willrich. Após finalizados os 10 ciclos de abrasão, com velocidade de um ciclo por segundo, as amostras foram analisadas a transferência de cor com base na metodologia de escala de cinza. Sendo que esta consiste na classificação em notas, conforme dito anteriormente, qual variam de 1 a 5, onde 1 representa elevada alteração da tonalidade e 5 nenhuma alteração.

#### *4.2.6.6 Solidez à luz*

Para realização do teste de solidez à luz foi utilizada a metodologia apresentada na norma ABNT NBR ISO 105: Ensaio de Solidez à cor – Parte B02:2019: Solidez da cor à luz artificial: Ensaio da lâmpada de desbotamento de arco de xenônio. Os testes foram realizados com o auxílio do laboratório do SENAI/LAFITE em Brusque, Santa Catarina. As amostras foram expostas à lâmpada de arco de xenônio por 25 horas, e depois analisadas quanto ao desbotamento em escala de azul. Para esta análise, foi realizada uma classificação em notas que variam de 1 a 8 (1 representa elevada alteração da tonalidade e 8 nenhuma alteração).

#### *4.2.6.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

Com a finalidade de obter a microfotografia das estruturas físicas das amostras, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca MEV HITACHI modelo TM3030, disponibilizado pelo Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Florianópolis. As

condições que cada amostra foi submetida para análise pode ser visualizada através da Tabela 4.

Tabela 4 – Formulação dos processos de tingimento para as análises de MEV e FTIR

<b>PROCESSO</b>	<b>CARRIER</b>	<b>TEMPERATURA</b>
<b>S/ CARRIER</b>	0%	130°C
<b>S/ CARRIER</b>	0%	115°C
<b>CUMARINA</b>	5% s.p.m.	115°C
<b>CARVACROL</b>	7% s.p.m.	115°C
<b>COMERCIAL</b>	1% s.p.m.	115°C

Fonte: A autora (2023).

Essas amostras a serem analisadas contém 1% de corante (s.p.m) e 2 g/L de dispersante e foram escolhidas por terem apresentado uma maior força tintorial comparada as demais.

#### 4.2.6.8 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Afim de identificar os grupos funcionais orgânicos presentes nas amostras, foi utilizado o espectrofotômetro de Infravermelho localizado no Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia (LTE) da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação (CTE). As análises foram feitas através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier por reflexão total atenuada (ATRFTIR), com comprimentos de onda entre 4000 e 450  $\text{cm}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados em um equipamento PerkinElmer Frontier, utilizando 16 varreduras em uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A formulação de cada amostra que foi analisada pode ser visualizada na Tabela 4.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte do trabalho, serão expostos e analisados os resultados referentes ao estudo do tingimento da fibra de poliéster utilizando *carriers* ecologicamente corretos, seguindo a metodologia apresentada no capítulo 4. O intuito deste trabalho é substituir o *carrier* comercial por um *carrier* alternativo com apelo natural à sustentabilidade e ainda assim possibilitando ter cores intensas e sólidas. A cumarina e o carvacrol foram adotados como *carriers* alternativos levando em conta as referências literárias previamente encontradas.

### 5.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DOS *CARRIERS*

A primeira etapa do trabalho avaliou os efeitos da concentração dos *carriers* e da variação de temperatura. Foram realizados três processos, conforme as Tabelas 1, 2 e 3, onde foram realizados os tingimentos da fibra de poliéster pelo método convencional e com o emprego de *carrier* e variação de temperatura. O tingimento convencional a 130°C foi comparado aos tingimentos com diferentes concentrações (1, 3, 5, 7 e 10%) de carvacrol, *carrier* comercial e cumarina nas temperaturas de 100 e 115°C.

### 5.2 AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA

Para a avaliação colorimétrica, a amostra a 130°C foi utilizada como amostra padrão para fins de comparação. Os valores encontrados de DE CMC, DE CIE, K/S e força e cor na temperatura de 130°C a partir da utilização do espectrofotômetro de reflectância estão exemplificados na Tabela 5.

Tabela 5 – Avaliação colorimétrica das amostras tingidas a 130°C

AMOSTRAS	CIE DE ( $\Delta E$ )	CMC DE	FORÇA (%)	K/S	COR
MÉDIA	0,67+/- 0,33	0,29 +/-0,10	102,10 +/-0,94	0,48 +/-0,01	

Fonte: A autora (2023).

O padrão para comparar as leituras foi obtido através da leitura unitária de cada uma das três amostras tintas a 130°C. Após isto, cada uma das amostras foi lida em triplicata, em locais diferentes, para a obtenção mais concisa de seus resultados.

Os valores encontrados na Tabela 5 servem de padrão para os valores encontrados a seguir nas Tabelas 6 e 7.

Os resultados obtidos nos tingimentos a 100°C (DE CMC, DE CIE, K/S, força e cor) podem ser visualizadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Avaliação colorimétrica das amostras tingidas a 100°C<sup>1</sup>

AMOSTRAS	CIE DE ( $\Delta E$ )	CMC DE	FORÇA (%)	K/S	COR
<b>0% CARRIER</b>	21,71	9,46	30,77	0,07	
<b>1% CM</b>	16,49	7,25	41,06	0,10	
<b>3% CM</b>	8,45	3,75	63,22	0,15	
<b>5% CM</b>	4,73	2,08	80,86	0,20	
<b>7% CM</b>	3,25	1,52	87,36	0,20	
<b>10% CM</b>	2,24	1,14	97,59	0,23	
<b>1% CA</b>	10,71	4,68	56,61	0,14	
<b>3% CA</b>	4,33	1,96	79,34	0,18	
<b>5% CA</b>	3,13	1,44	86,58	0,20	
<b>7% CA</b>	2,63	1,05	96,45	0,26	
<b>10% CA</b>	1,98	0,96	96,58	0,23	
<b>1% CO</b>	13,79	6,04	45,63	0,10	
<b>3% CO</b>	6,29	2,78	69,85	0,16	
<b>5% CO</b>	5,47	2,41	74,58	0,18	
<b>7% CO</b>	4,93	2,16	78,36	0,19	
<b>10% CO</b>	5,09	2,27	76,68	0,18	

<sup>1</sup>CM: cumarina, CA: carvacrol e CO: *carrier* comercial.

Fonte: A autora (2023).

Por meio dos dados encontrados na Tabela 6, foi possível observar em referência ao  $\Delta E$  (CIE DE), os menores valores a 100°C foram alcançados em 10% de cumarina (2,24), 10% de carvacrol (1,98) e 7% do comercial (4,93), ressaltando positivamente que os alternativos foram melhores que o comercial. Para o  $\Delta E$ , quanto mais próximo de 0, melhor, pois significa que a amostra tem coordenadas bem próximas ao padrão a 130°C, porém neste caso, os valores ficaram maiores que 1 e isto mostra que as coordenadas excederam os limites, ou seja, as amostras estão destoadas do padrão, apresentando uma grande diferença de cor.

Já em relação ao CMC DE, visto que ele não é um espaço de cor, mas sim uma tolerância de cor baseada na percepção visual humana, os melhores resultados a 100°C são a 10% de cumarina (1,14), 10% de carvacrol (0,96) e a 7% do comercial (2,16). Neste caso, a 10% de carvacrol obteve-se um CMC DE abaixo de 1%, e isso evidencia a similaridade visual entre o padrão e esta amostra.

Quanto ao parâmetro força, observa-se que tanto o *carrier* carvacrol e o *carrier* cumarina, apresentaram resultados de força tintorial superiores ao *carrier* comercial. A 100°C, tem-se que os valores mais expressivos do parâmetro força foram alcançados ao utilizar 10% de cumarina (97,59%) e carvacrol (96,58%) e 7% do comercial 11 (78,36%).

Na Tabela 7, estão listados os resultados encontrados no tingimento a 115°C.

Tabela 7 - Avaliação colorimétrica das amostras tingidas a 115°C<sup>2</sup>

AMOSTRAS	CIE DE ( $\Delta E$ )	CMC DE	FORÇA (%)	K/S	COR
0% CARRIER	3,85	1,77	83,75	0,20	
1% CM	2,72	1,34	94,69	0,22	
3% CM	2,32	1,22	99,54	0,22	
5% CM	2,47	1,28	103,62	0,24	
7% CM	2,99	1,56	100,15	0,23	
10% CM	3,23	1,68	99,70	0,23	
1% CA	2,73	1,30	92,15	0,21	
3% CA	2,44	1,26	96,37	0,22	
5% CA	2,74	1,42	99,52	0,23	
7% CA	2,83	1,44	106,32	0,26	
10% CA	3,35	1,71	96,54	0,23	
1% CO	3,62	1,69	88,77	0,22	
3% CO	8,76	3,84	65,33	0,16	
5% CO	14,61	6,25	45,93	0,12	
7% CO	15,70	6,25	48,56	0,17	
10% CO	18,62	7,38	42,43	0,17	

<sup>2</sup>CM: cumarina, CA: carvacrol e CO: *carrier* comercial.

Fonte: A autora (2023).

A Tabela 5, apresenta os valores de  $\Delta E$  (CIE DE) na temperatura de 115°C, onde os melhores mais próximos de 1 foram alcançados para a adição de 3% de cumarina (2,32), 3% de carvacrol (2,44) e a 1% do comercial (3,62). Estes resultados de diferença de cor foram bem expressivos, visto que, quanto mais o valor do  $\Delta E$  se distancia do 1, resulta em uma diferença visual considerável, ressaltando que apenas a partir do  $\Delta E = 1$  é possível perceber a diferença de cor a olho nu. Além do mais, um

valor maior  $\Delta E$ , aumenta a possibilidade de manchas e até mesmo essa crescente diferença de cor entre padrão e amostra pode ser base para um novo padrão de cor.

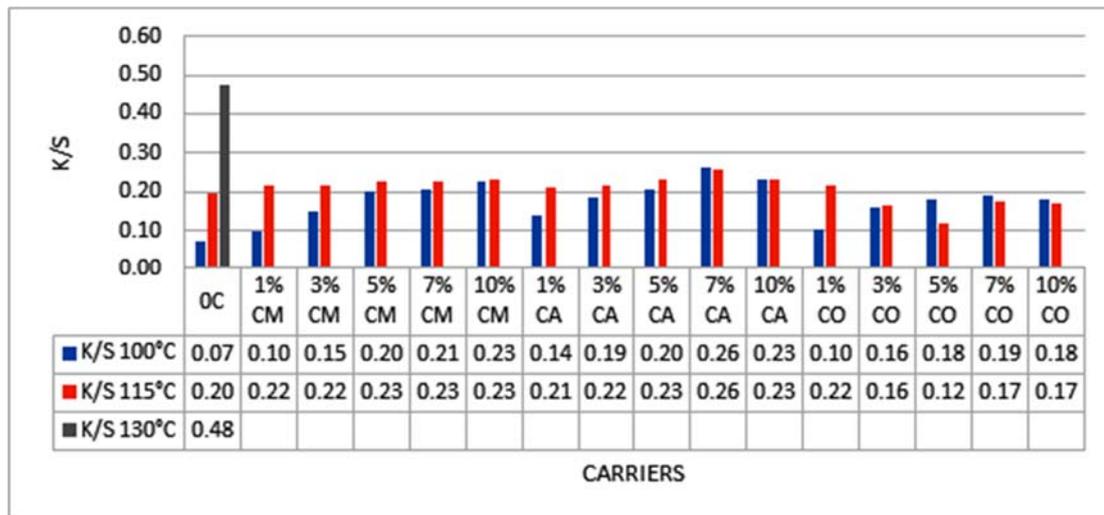
Já para o parâmetro CMC DE a 115°C, os melhores valores foram encontrados em 3% de cumarina (1,22) e carvacrol (1,26) e a 1% do comercial (1,69). Comparado aos resultados encontrados a 100°C, quando o tecido foi tingido a 115°C, foram obtidos melhores resultados, pois, aumentando a temperatura, há a maior abertura da fibra e com isso há uma maior facilidade do corante se fixar.

Em relação a força, na temperatura de 115°C, tem-se que os valores mais expressivos foram alcançados ao utilizar 5% de cumarina (103,62%), 7% carvacrol (106,32%) e 1% do comercial (88,77%).

Lima (2020) a partir de sua pesquisa, onde compara o tingimento com e sem cumarina na temperatura de 100°C, verificou que a diferença de cor é crescente e com tonalidades que fogem do padrão e a partir da concentração de 12,5% (s.p.m.) no tingimento não há aumento considerável na diferença de cor. Oliveira (2022) também não obteve resultados muito favoráveis quanto à reprodutibilidade na temperatura de 100°C, sendo que todas amostras obtiveram valor maior do que 1 no  $\Delta E$ , desta forma, indicando que apresentaram diferença significativa de cor visualmente.

Quanto aos valores de K/S, para melhor visualização foi plotado um gráfico comparando os valores de K/S, com os diferentes tipos de *carriers* empregados e as duas temperaturas utilizadas, conforme mostrado na Figura 12.

Figura 11 – Avaliação da intensidade colorística (K/S) dos tingimentos a 100°C e 115°C<sup>3</sup>



<sup>3</sup>CM: cumarina, CA: carvacrol e CO: *carrier* comercial.

Fonte: A autora (2023).

A partir da Figura 12, foi possível identificar quais as amostras que se sobressaíram quanto aos valores de K/S. Para a temperatura de 100°C, o melhor rendimento tintorial foi obtido com a adição de 10% de cumarina, com K/S de 0,2267, 7% de carvacrol, com K/S de 0,2616 e do *carrier* comercial com K/S de 0,1932. Comparando com o tingimento sem *carrier* (0,0705) na temperatura de 100°C, em média, houve um aumento de aproximadamente 3 vezes no valor de K/S a partir da utilização de *carriers*. Os piores resultados nesta temperatura foram a 1% de cumarina com K/S de 0,0958, carvacrol com K/S de 0,1383 e *carrier* comercial com K/S de 0,1030 e eles ainda apresentaram resultados superiores ao sem *carrier* de 1,6 vezes, em média.

Para as amostras de 115°C, os melhores rendimentos tintoriais foram obtidos com o acréscimo de 10% de cumarina, com K/S de 0,2301, 7% de carvacrol, com K/S de 0,2559 e 1% do *carrier* comercial, com K/S de 0,2154. Já analisando o tingimento sem *carrier*, com K/S de 0,1952 realizado na temperatura de 115°C, teve-se um aumento, em média, de 1,15 vezes no valor de K/S com a adição dos *carriers*. Os resultados mais inferiores nesta faixa de temperatura foram a 3% de cumarina, com K/S de 0,2155, 1% de carvacrol, com K/S de 0,2137 e 5% de *carrier* comercial, com K/S de 0,1197 e apenas o pior valor de cumarina se sobressaiu quando comparado ao valor de K/S do tingimento sem *carrier*.

Apesar da estética colorimétrica não ser o foco principal deste estudo, a cor é um dado importante a se levado em consideração quanto à realização de possíveis estudos futuros, como aplicações relacionadas a fins comerciais, devido ao seu apelo sustentável ou até mesmo à área da moda, visto que muitos magazines estão visando apenas a utilização de produtos que não causem danos ao meio ambiente e muito menos aos seres humanos. Os dados referentes a representação da cor através do espaço tridimensional das coordenadas colorimétricas, CIEL\*a\*b, podem ser visualizados no APÊNDICE A.

Em geral, ao observar o gráfico, consegue-se identificar que na sua grande maioria, os tingimentos realizados na temperatura de 115°C apresentam maiores valores de K/S que os a 100°C e isso se deve ao fato de quanto maior a temperatura, mais a fibra se abre e o corante consegue penetrá-la, e com isso, há uma maior intensificação da cor.

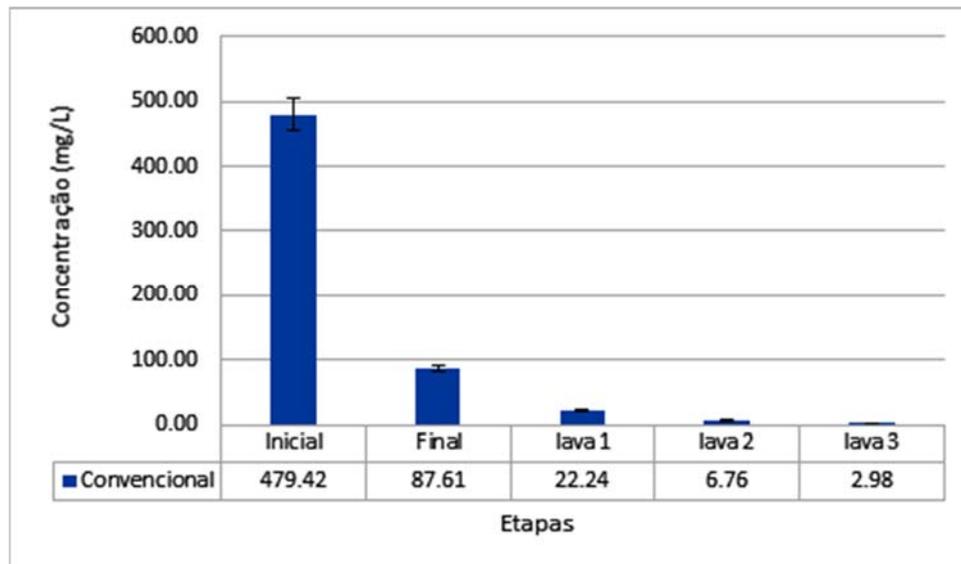
Comparando com os trabalhos já existentes, Lima (2020) em suas condições de tingimento a 100°C verificou que os valores de K/S alcançados em sua pesquisa demonstram que a cor do tingimento fica mais intensa à medida que a concentração do *carrier* alternativo aumenta, porém, notou-se que após atingir a concentração entre 10,0% e 12,5% (s.p.m.) de cumarina houve um ponto de saturação e por isso o valor de K/S não altera de forma significativa nas concentrações mais elevadas. Já para o trabalho de Oliveira (2022), dentre as amostras submetidas ao processo, também a 100°C, realizado na presença de carvacrol a que apontou o maior valor de K/S foi a amostra que mais continha carvacrol (4% s.p.m.).

### 5.3 AVALIAÇÃO RESIDUAL DO CORANTE NO BANHO

A avaliação de corante residual do banho foi realizada para cada um dos processos de tingimento realizados com a finalidade de identificar em qual concentração de *carriers* ocorre o melhor esgotamento de corante no banho. Para essa análise, foram coletadas alíquotas do banho antes e depois do tingimento, e ao final de cada uma das três lavações.

A Figura 13 apresenta o esgotamento do corante no tingimento realizado na temperatura de 130°C, sem a utilização de *carrier* (processo convencional).

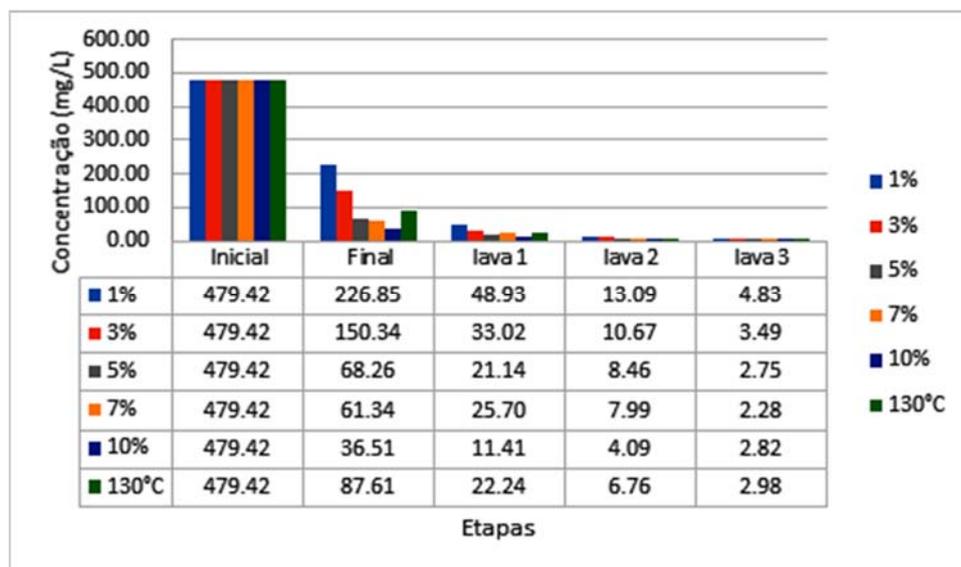
Figura 12 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 130°C



Fonte: A autora (2023).

Na Figura 14 podem ser observados os dados obtidos de esgotamento de corante no processo de tingimento a 100°C utilizando a cumarina como *carrier*.

Figura 13 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 100°C com o emprego de cumarina



Fonte: A autora (2023).

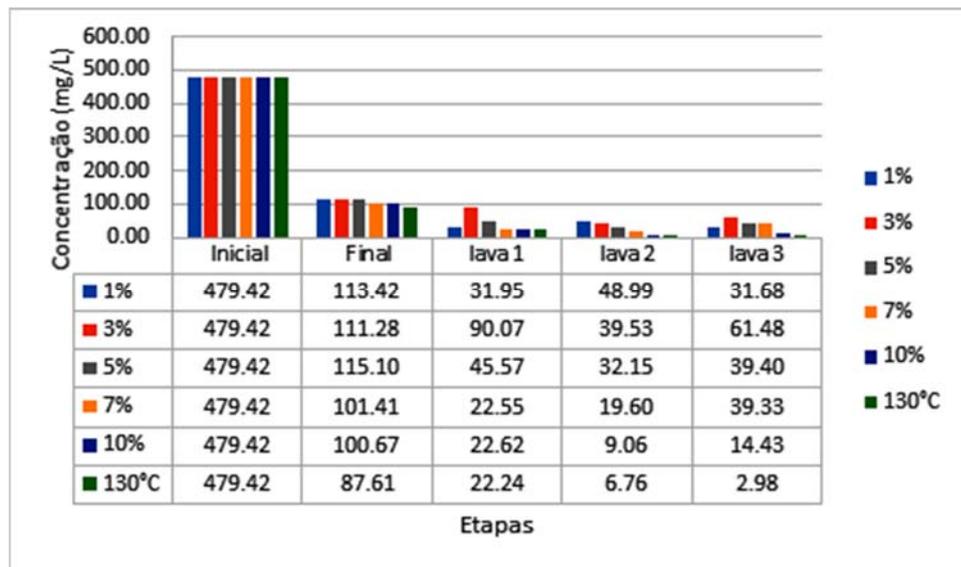
Conforme Figura 14, a cumarina mostrou-se um *carrier* com um bom potencial de esgotamento quando comparando ao tingimento a 130°C, onde, após a terceira

lavação, o corante residual no banho é inferior. A partir da concentração de 5% de cumarina, o percentual de esgotamento foi superior a 85%, o que representa um resultado promissor, tendo em vista o tingimento a 100°C. Salienta-se que quando adicionado 10% de cumarina, o percentual de esgotamento foi de 92,38%, valor superior ao tingimento convencional (81,73%).

Analisando os valores, observa-se também um aumento gradual do esgotamento em relação ao aumento do percentual de cumarina no estágio A partir disso, pode-se pensar que seria possível concentrações maiores serem ainda melhores quanto ao percentual de esgotamento, porém como já abordado no trabalho de Lima (2020), após atingir a concentração entre 10,0% e 12,5% (s.p.m.) de cumarina nota-se que os valores não alteram de forma significativa nas concentrações mais elevadas, em vista do ponto de saturação da cumarina e sua cristalização.

A Figura 15 apresenta os dados obtidos na avaliação residual de corante do processo a 100°C utilizando o carvacrol como *carrier*.

Figura 14 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 100°C com o emprego de carvacrol



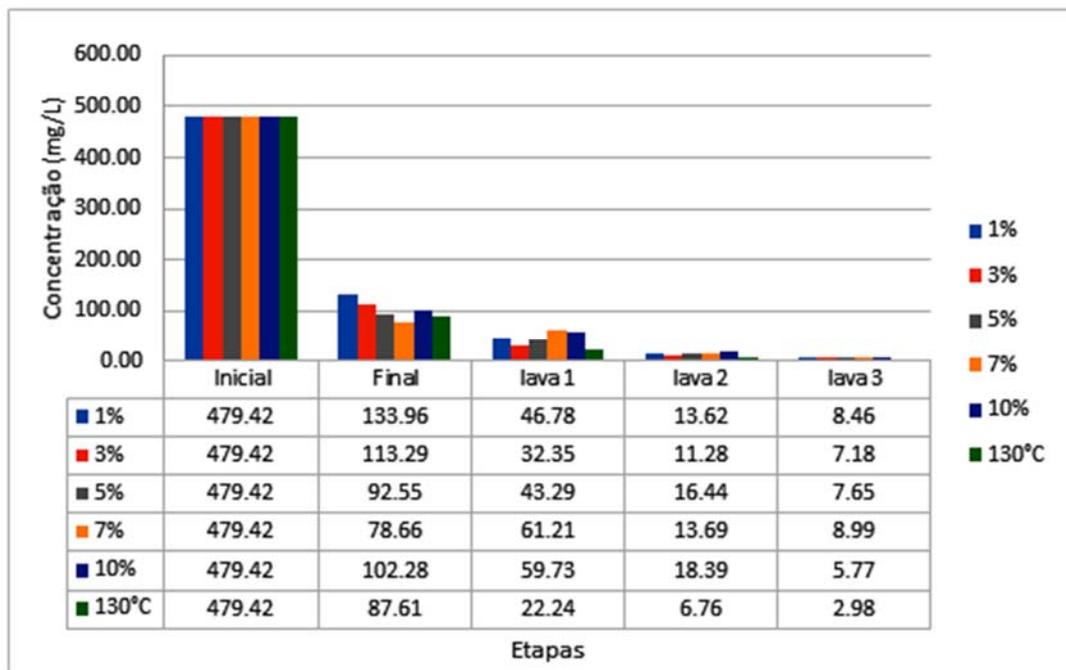
Fonte: A autora (2023).

Conforme a Figura 15, o carvacrol apresentou poder de esgotamento de corante inferior a cumarina após as lavações, tendo um esgotamento na ordem de 75%. Também quando são avaliadas as alíquotas de banho coletadas nas lavações, há um residual de corante presente após a terceira lavagem.

Confrontando os resultados obtidos a partir do tingimento com carvacrol com o tingimento convencional, foi possível verificar que o esgotamento do tingimento com carvacrol foi inferior ao processo realizado a 130°C (81,73%) e na última etapa de lavagem ainda há grande presença de corante (residual).

Os dados obtidos na avaliação residual de corante do processo de tingimento a 100°C utilizando o *carrier* comercial podem ser visualizados na Figura 16.

Figura 15 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 100°C com o emprego do *carrier* comercial

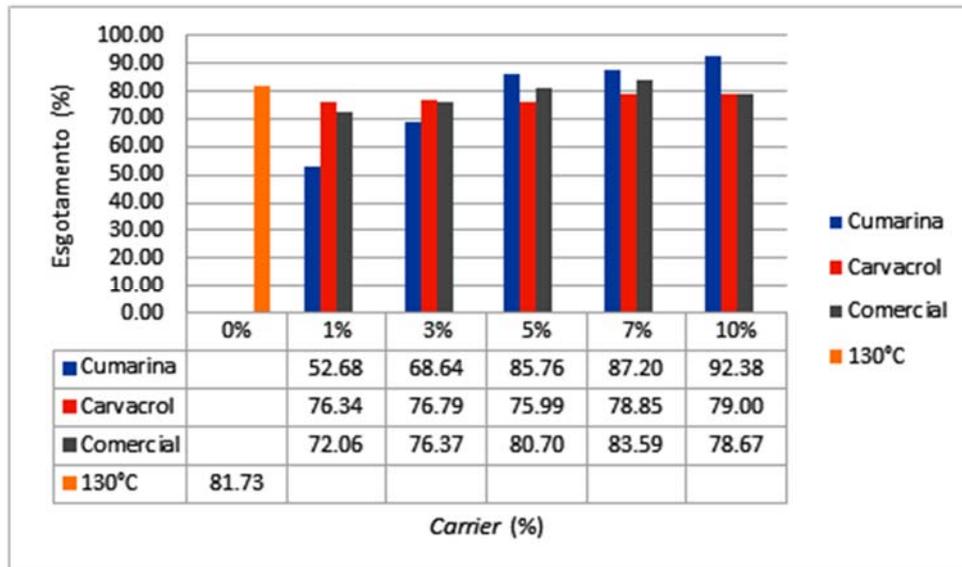


Fonte: A autora (2023).

A partir da Figura 16, percebe-se que o *carrier* comercial apresenta comportamento quanto ao esgotamento de corante similar a cumarina, onde os resultados de esgotamento oscilam na faixa de 80% quando tingidos a 100°C. Também é possível observar que no último banho de lavagem há uma menor concentração de corante residual. O tingimento com este *carrier* assemelhou-se muito ao processo convencional, tanto no percentual de esgotamento quanto a quantidade de corante encontrada ao final dos processos de lavagem.

A Figura 17 apresenta os resultados de percentual de esgotamento de corante após o tingimento para todos os tingimentos a 100°C, comparados ao processo convencional a 130°C.

Figura 16 - Avaliação do esgotamento do corante após o tingimento a 100°C com o emprego dos *carriers* cumarina, carvacrol e comercial

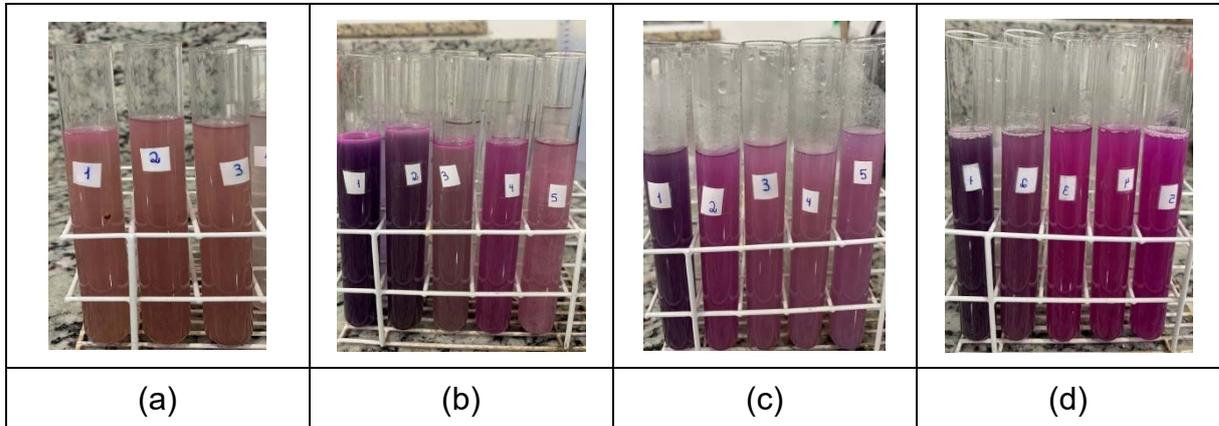


Fonte: A autora (2023).

Como é possível observar na Figura 17, na temperatura de 100°C, os melhores valores do esgotamento do corante após o tingimento foram, para cada *carrier*, quando adicionados 10% de cumarina (92,38%), 10% de carvacrol (79,00%) e 7% de *carrier* comercial (83,59%). Quando se tem um percentual de esgotamento elevado, indica que os banhos dessas amostras apresentaram uma menor turbidez. Comparando os três *carriers* com o processo convencional, a cumarina é o composto que apresenta os valores mais promissores de esgotamento nesta faixa de temperatura, sendo superior ao processo a 130°C.

A partir do Figura 18, é possível confirmar os dados de esgotamento de corante apresentados da Figura 17.

Figura 17 – Imagem dos corantes residuais dos experimentos realizados a 100°C; (a) tingimento a 130°C sem adição de *carrier*, (b) tingimento a 100°C com 1 a 10% de cumarina, (c) tingimento a 100°C com 1 a 10% de carvacrol e (d) tingimento a 100°C com 1 a 10% de *carrier* comercial.

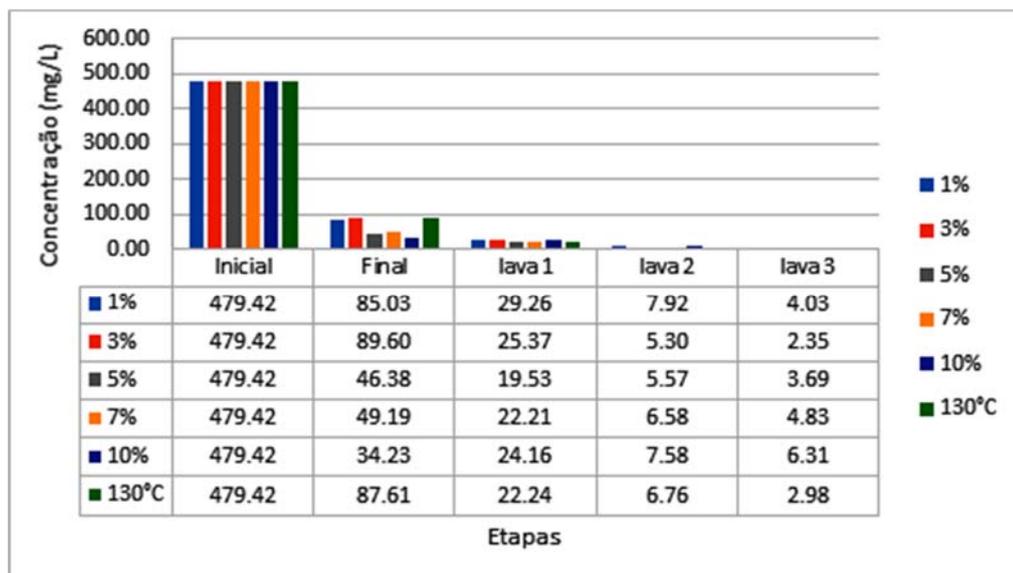


Fonte: A autora (2023).

A Figura 18 faz uma comparação entre banhos ao final do tingimento. A imagem (a) demonstra os banhos em triplicata na temperatura de 130°C, já as imagens (b), (c) e (d) exibem os banhos na temperatura de 100°C, da esquerda para a direita, as concentrações 1%, 3%, 5%, 7% e 10% dos *carriers* empregados, respectivamente.

Na Figura 19 podem ser observados os dados obtidos de esgotamento de corante no processo de tingimento a 115°C utilizando a cumarina como *carrier*.

Figura 18 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 115°C com o emprego da cumarina

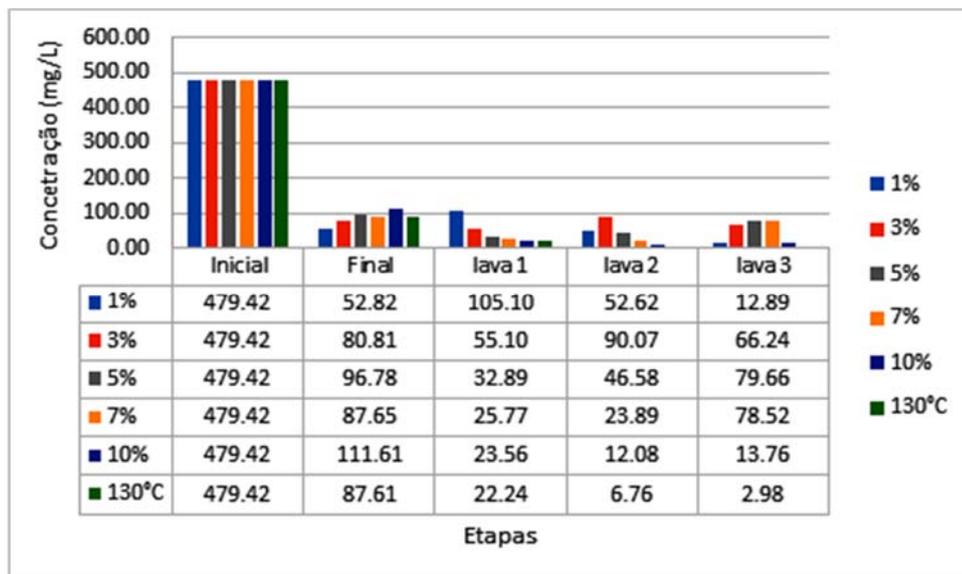


Fonte: A autora (2023).

Conforme Figura 14 e 19, a cumarina se mostrou um *carrier* com um bom potencial de esgotamento nas duas temperaturas, pois ao final da terceira lavagem o corante residual no banho é baixo. Na temperatura de 100°C o percentual de esgotamento de corante para a cumarina ficou em torno de 85% e com o aumento de 15°C na temperatura do processo, o percentual de esgotamento de corante aumentou cerca de 5%, passando para ordem de 90%, o que é considerado muito bom visto que o banho de tingimento teve uma baixa turbidez, ou seja, 90% do corante empregado fixou-se na fibra. Comparando com o processo convencional, a cumarina traz bons resultados pois seu esgotamento é superior em cerca de 10%. Destaca-se que quando adicionado 10% de cumarina, o percentual de esgotamento foi de 92,38%, valor superior ao tingimento convencional (81,73%).

A Figura 20 apresenta os dados obtidos na avaliação residual de corante do processo a 115°C utilizando o carvacrol como *carrier*.

Figura 19 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 115°C com o emprego do carvacrol



Fonte: A autora (2023).

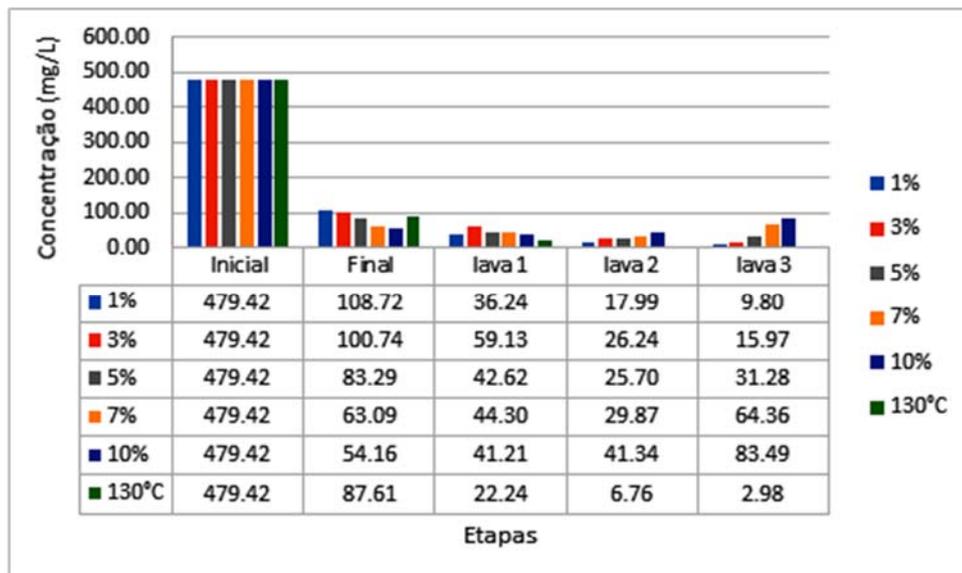
Ao analisar a Figura 15 e 20, o carvacrol não se demonstrou um *carrier* tão eficiente quanto a cumarina na questão de poder de esgotamento nas duas temperaturas, pois em ambas o seu poder de esgotamento ficou na ordem de 75%, uma possível explicação seria dado ao fato da sua instabilidade e fácil oxidação durante a aplicação. Ao avaliar as alíquotas de banho coletadas nas lavagens, um residual de corante está presente após a terceira lavagem. Uma das hipóteses para

este resultado seria a sua alta instabilidade físico-química, em função da temperatura, pH e por condições de armazenamento, além de ser muito fácil oxidado.

Equiparando os resultados obtidos do carvacrol com o tingimento a 130°C, notou-se que apesar do aumento de 15°C na temperatura do processo, o seu esgotamento ainda ficou inferior e na última etapa de lavação ainda há uma quantidade considerável de corante no banho.

Os dados obtidos na avaliação residual de corante do processo de tingimento a 115°C utilizando o *carrier* comercial podem ser visualizados na Figura 21.

Figura 20 - Avaliação do esgotamento do corante no processo de tingimento convencional a 115°C com o emprego do *carrier* comercial

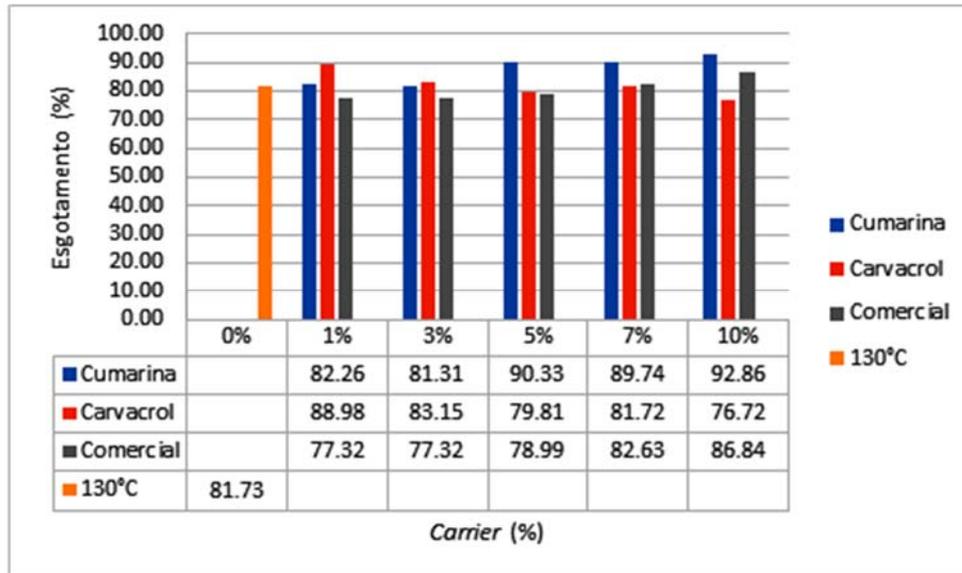


Fonte: A autora (2023).

A partir da Figura 16 e 21, percebe-se que o *carrier* comercial a 100°C tem um melhor potencial de esgotamento do corante comparado a temperatura de 115°C, cerca de 2-3%, pois ao analisar os banhos, na maior temperatura o banho apresenta uma maior turbidez. Apesar do percentual de esgotamento ter se mantido próximo ao processo convencional nesta faixa de temperatura, a quantidade de corante de corante no banho aumentou. Nesta faixa de temperatura este *carrier* não apresenta mais um comportamento quanto ao esgotamento de corante similar a cumarina. Pelos valores de esgotamento de corante no banho a 115°C encontrados, o tingimento com este *carrier* assemelhou-se muito ao processo convencional.

A Figura 22 apresenta os resultados de percentual de esgotamento de corante após o tingimento para todos os tingimentos a 115°C, comparados ao processo convencional a 130°C.

Figura 21 - Avaliação do esgotamento do corante a 115°C



Fonte: A autora (2023).

Comparando os três *carriers* com o processo convencional, todos os três compostos apresentam valores próximos ao de esgotamento nesta faixa de temperatura. Todavia, a cumarina é o *carrier* que mais se destaca por ter em todas as cinco concentrações valores acima ao encontrado no processo convencional.

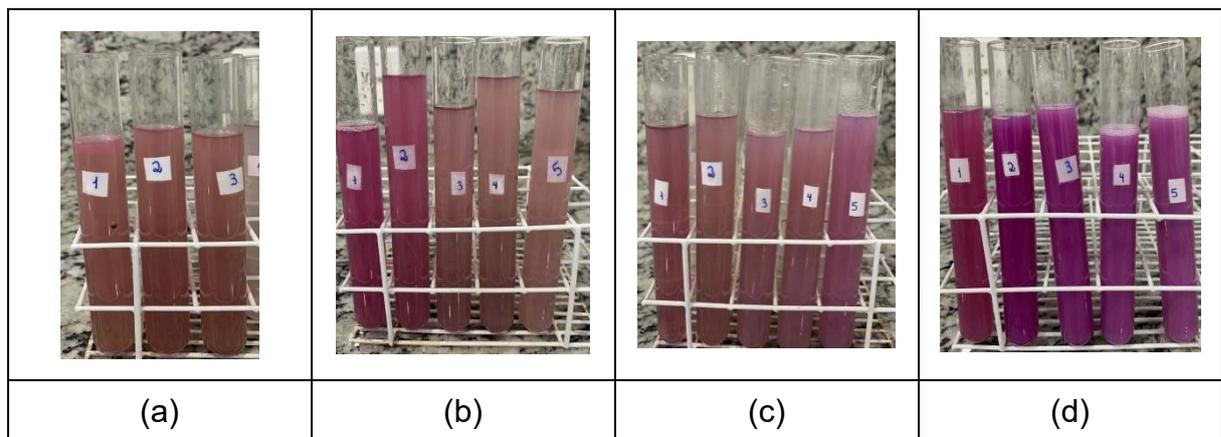
A partir da Figura 22, observa-se que na temperatura de 115°C, os melhores valores quanto ao esgotamento do corante após o tingimento foram, para cada tipo de *carrier*, quando adicionados 10% de cumarina (92,86%), 1% de carvacrol (88,98%) e 10% do *carrier* comercial (86,84%). Ao aumentar a temperatura, a tendência é que ocorra uma maior penetração do corante na fibra e conseqüentemente o banho residual de tingimento apresente uma menor turbidez.

Comparando os três *carriers* com o processo convencional, todos os três compostos apresentam valores próximos ao de esgotamento nesta faixa de temperatura. Todavia, a cumarina é o *carrier* que mais se destaca por ter em todas as cinco concentrações valores acima ao encontrado no processo convencional. Um dos motivos atrelados a este resultado seja a solubilidade dos compostos. O carvacrol, por exemplo, em temperatura ambiente cuja solubilidade em água é de  $830 \pm 10$  ppm (Nostro & Papalia, 2012). Já a cumarina, conforme Lake (1999), é parcialmente

solúvel em água quente, sendo pouco solúvel em água à temperatura ambiente, com solubilidade de 1,7 g/L a 20°C.

A partir do Figura 22, é possível confirmar os dados de esgotamento de corante apresentados da Figura 23.

Figura 22 - Imagem dos corantes residuais dos experimentos realizados a 115°C; (a) tingimento a 130°C sem adição de *carrier*, (b) tingimento a 115°C com 1 a 10% de cumarina, (c) tingimento a 115°C com 1 a 10% de carvacrol e (d) tingimento a 115°C com 1 a 10% de *carrier* comercial.



Fonte: A autora (2023).

A Figura 23 compara os banhos ao final do tingimento. A imagem (a) ilustra os banhos em triplicata na temperatura de 130°C, já as imagens (b), (c) e (d) exibem os banhos na temperatura de 115°C, da esquerda para a direita, as concentrações 1%, 3%, 5%, 7% e 10% dos *carriers* empregados, respectivamente.

Avaliando os resultados obtidos nos tingimentos realizados as temperaturas de 100 e 115°C, consegue-se constatar que com o aumento da temperatura, para 5% de cumarina proporcionou uma diminuição de 5% da concentração residual de corante no banho. Para o carvacrol e o *carrier* comercial, os resultados não foram proporcionais, visto que, para estes tingimentos as menores concentrações residuais de corante no banho ocorreram na temperatura de 100°C.

Oliveira (2022) comparou os resultados obtidos de tingimento realizados nas temperaturas de 80°C, 90°C e 100°C com e sem a presença de carvacrol (4% s.p.m.). Constatou que no tingimento de poliéster com corante disperso quando comparado com a mesma temperatura (faixa de 80-100 °C) e utilizando a concentração de 4% de carvacrol como *carrier*, o rendimento tintorial pode aumentar em até 18,97%. Já Lima (2020), notou que ao utilizar a cumarina como auxiliar de tingimento em concentrações

superiores a 10,0 % (s.p.m.) no tingimento de poliéster a 100°C poderá acarretar o desperdício desse auxiliar de tingimento. Já que sem um aumento considerável na propriedade de força colorística, a coloração do banho passou a ficar gradativamente intensa, e após os banhos esfriarem apresentam a mesma tonalidade com precipitados de cumarina cristalizada. Isto significa que atingiu a saturação e refere-se a não total absorção da cumarina, levando a cumarina a se precipitar e cristalizar devido a sua baixa solubilidade em água em temperatura ambiente.

Lima (2020) comparou os banhos residuais de tingimento sem e com cumarina em suas diferentes concentrações e percebeu que a quantidade de corante diminui no banho à proporção que a concentração de cumarina aumenta, podendo ser explicado a partir do aumento da absorção de corante pela fibra, confirmando dessa maneira que o aumento da concentração do *carrier* alternativo no banho de tingimento influencia na absorção do corante pela fibra.

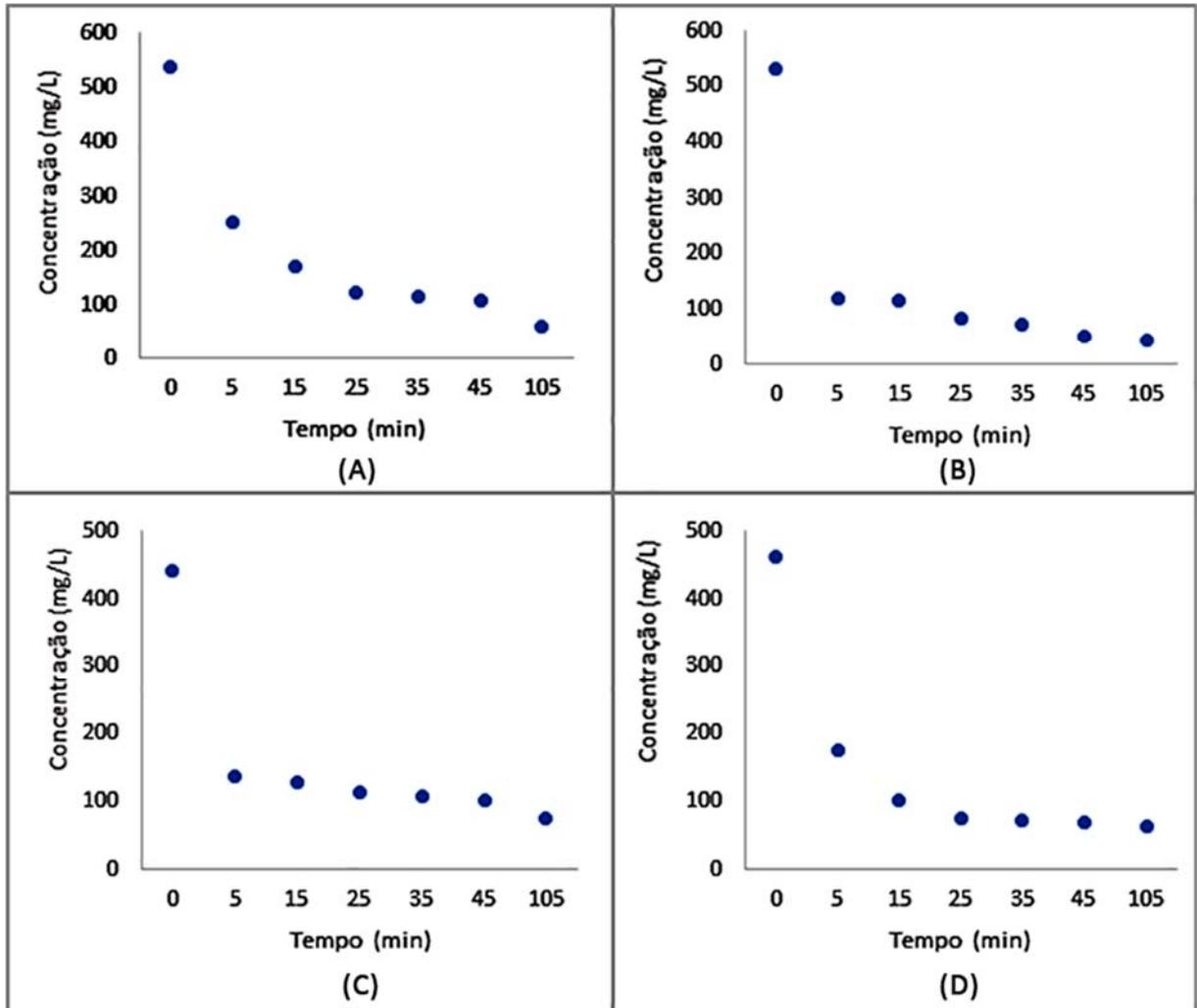
#### 5.4 CINÉTICA DO TINGIMENTO

Através da cinética de adsorção é possível compreender o comportamento do corante em relação à fibra e o mecanismo de tingimento. Com o intuito de verificar o mecanismo de controle do processo de adsorção, os modelos cinéticos empregados foram os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

As concentrações de *carrier* para a realização dos testes de cinética foram meticulosamente escolhidos com base nos valores de maior força tintorial em cada um dos processos de tingimento na temperatura que resultou um maior resultado, no caso 115°C.

Para a cinética de tingimento na temperatura de 115°C, tem-se a Figura 24.

Figura 23 – Cinética de tingimento do poliéster com corante CI Violet 28; (a) tingimento a 115°C sem adição de *carrier*, (b) tingimento a 115°C com 5% de cumarina, (c) tingimento a 115°C com 7% de carvacrol e (d) tingimento a 115°C com 1% de *carrier* comercial

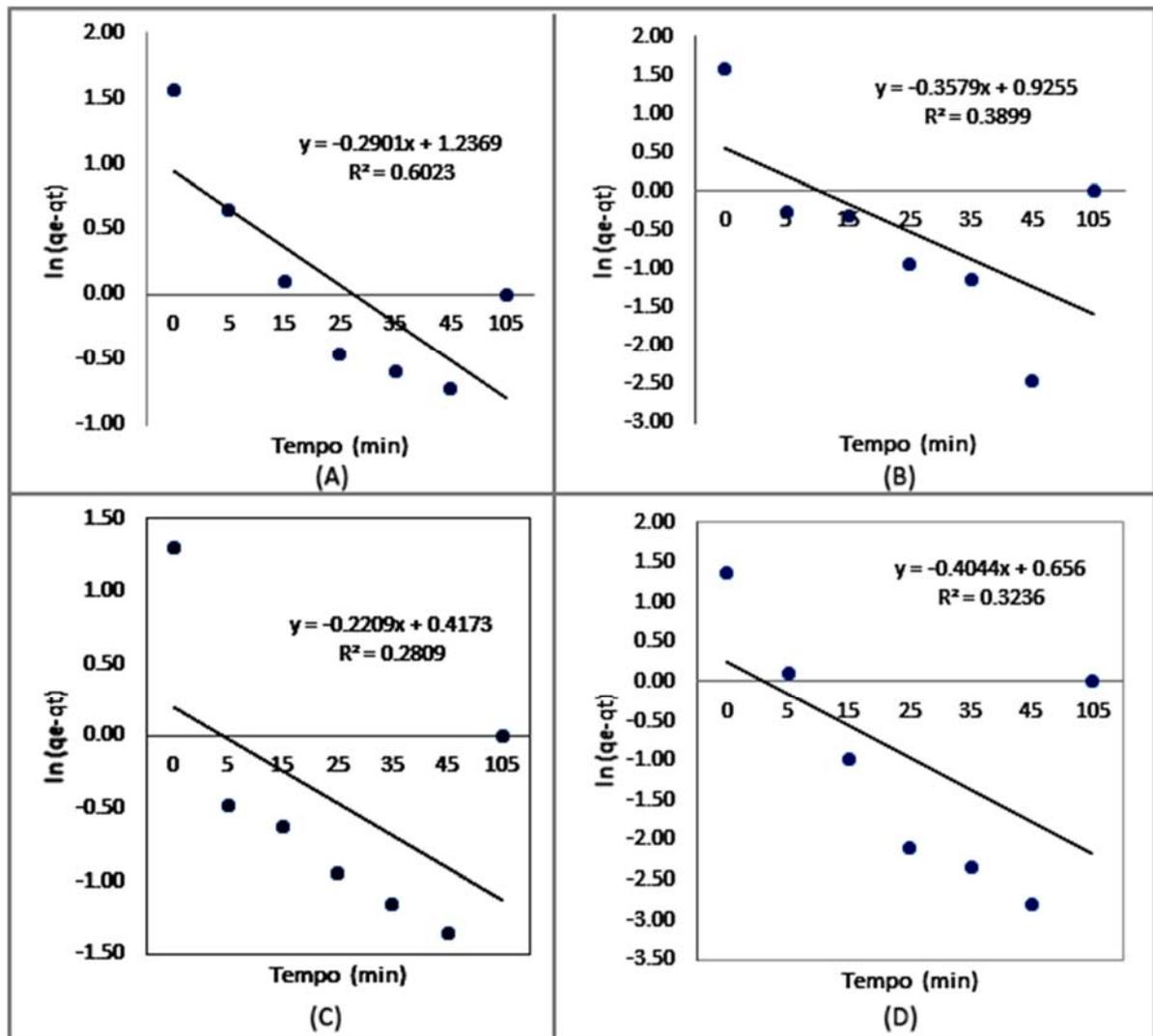


Fonte: A autora (2023).

A cinética do tingimento, ou seja, a evolução da absorção de corante pela fibra ao longo do tempo, é geralmente representada por curvas de “esgotamento-tempo” (Rodrigues, 2013). A fase de equilíbrio em um processo de tingimento, representa a etapa em que ocorre a difusão e fixação do corante sobre a fibra (Salem, 2010). A partir dos dados da Figura 24, pode-se perceber que o equilíbrio foi atingido por todas as 4 amostras, pois todas elas apresentaram uma curva característica. Pode-se constatar que o equilíbrio mais rápido foi observado na amostra com adição de 5% de cumarina.

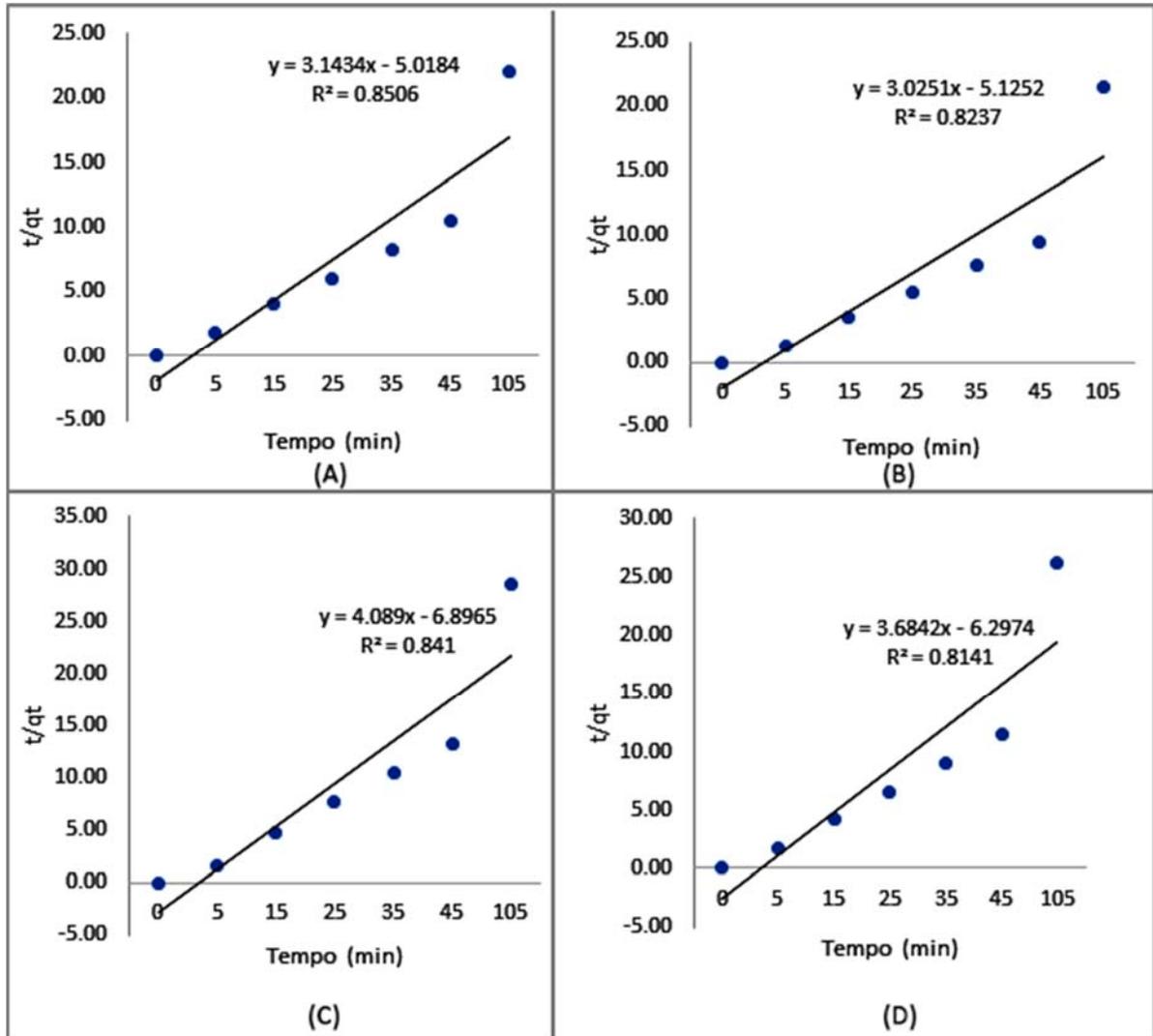
Os resultados da cinética do tingimento foram analisados com base nos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, que podem ser observados nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

Figura 24 - Cinética de pseudo-primeira ordem, (a) tingimento a 115°C sem adição de *carrier*, (b) tingimento a 115°C com 5% de cumarina, (c) tingimento a 115°C com 7% de carvacrol e (d) tingimento a 115°C com 1% de *carrier* comercial.



Fonte: A autora (2023).

Figura 25 - Cinética de pseudo-segunda ordem; (a) tingimento a 115°C sem adição de *carrier*, (b) tingimento a 115°C com 5% de cumarina, (c) tingimento a 115°C com 7% de carvacrol e (d) tingimento a 115°C com 1% de *carrier* comercial



Fonte: A autora (2023).

Sabendo-se que o modelo com o valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) que mais se aproxima de 1 se refere ao modelo com o qual o tingimento melhor se adequa, é possível afirmar que todos os tingimentos, com e sem *carrier* obedeceram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Este modelo retrata que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (Magdalena, 2010). Na Tabela 8 estão expostos os parâmetros dos modelos cinéticos lineares a 115°C.

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos cinéticos de tingimento a 115°C

Amostra	Pseudo-segunda ordem	
	K (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<i>Sl carrier</i>	3,14	0,85
Cumarina	3,03	0,82
Carvacrol	4,09	0,84
Comercial	3,68	0,81

Fonte: A autora (2023).

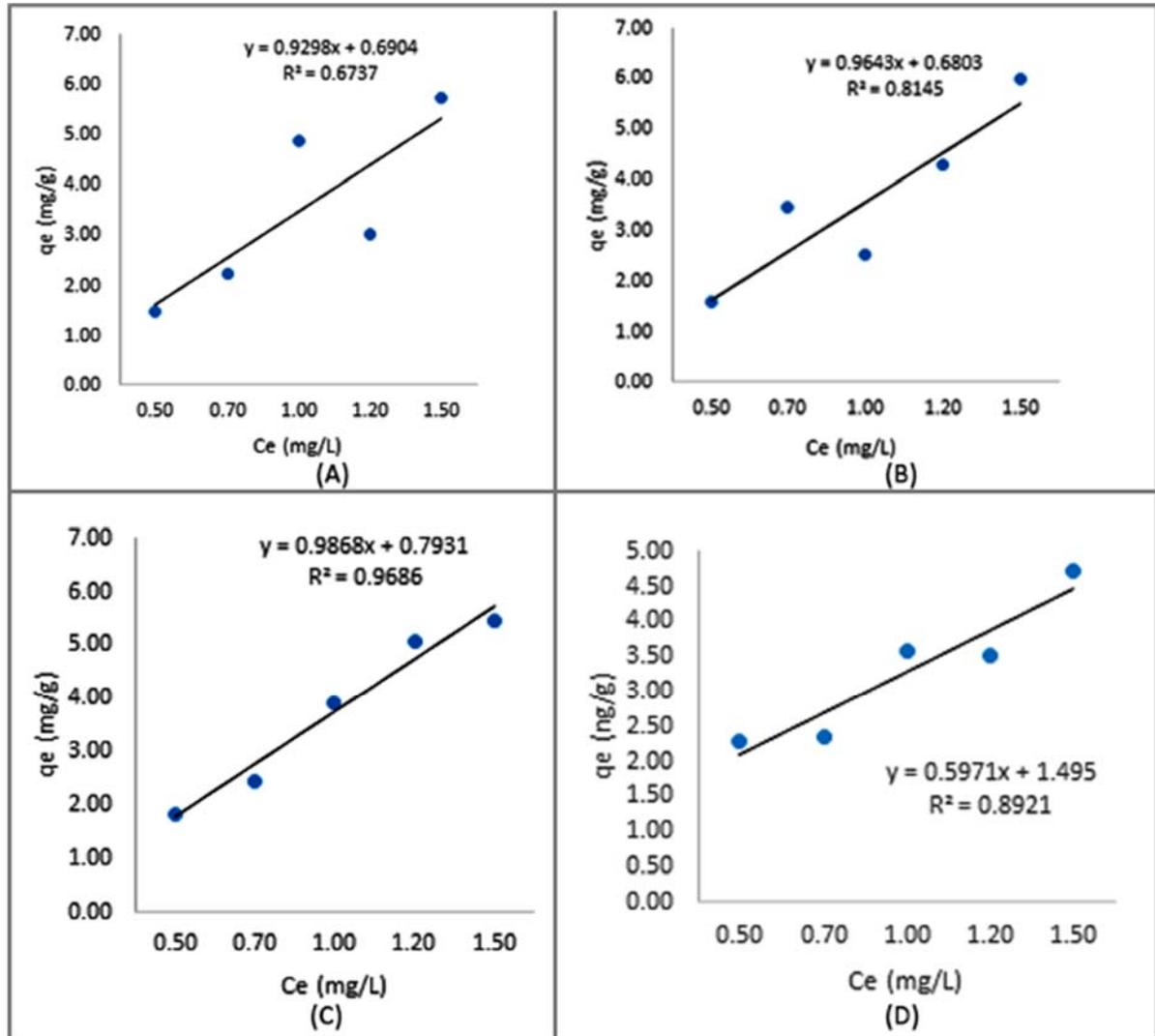
Em relação a constante cinética (K), para o modelo cinético pseudo-segunda ordem, a maior constante de velocidade pode ser visualizada na amostra contendo carvacrol (4,09 min<sup>-1</sup>) e a cumarina por último (3,03 g. mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

Já com o uso do *carrier* pode-se levantar uma série de hipóteses relacionadas ao mecanismo de atuação, destacando a dilatação da fibra, o que permite que as moléculas do corante, as quais são maiores do que as do *carrier* se difundam mais rapidamente para o interior da fibra, abrindo caminhos para a entrada do corante e também uma possível redução da temperatura de transição vítrea do polímero acelerando a difusão do corante (Murray; Mortimer, 1971). Além disso, os *carriers* também podem aumentar a proporção de áreas amorfas (tingíveis) em relação as áreas cristalinas (não tingíveis) (Lima, 2020).

## 5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os estudos de isotermas de adsorção foram conduzidos assim como o cinético, fazendo a comparação entre a isenção e a presença de *carriers*, utilizando as seguintes concentrações de corante de 0,5%, 0,7%, 1,0%, 1,2% e 1,5%. Esta fase tem como propósito fornecer a relação de equilíbrio entre a concentração de corante na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes. O equilíbrio foi analisado a partir da isoterma de Nernst. A adsorção descrita pela isoterma de Nernst mostra que o corante não interage fortemente com os sítios da superfície do adsorvente. Essa isoterma é característica do tingimento utilizando corantes dispersos (Ladchumananandasivam, 2002). As isotermas de cada método podem ser observadas a partir da Figura 27.

Figura 26 – Gráficos linearizados das Isotermas de Nernst; (a) tingimento a 115°C sem adição de *carrier*, (b) tingimento a 115°C com 5% de cumarina, (c) tingimento a 115°C com 7% de carvacrol e (d) tingimento a 115°C com 1% de *carrier* comercial.



Fonte: A autora (2023).

Analisando a Figura 27, pode-se verificar que as curvas possuem caráter próximo ao linear, confirmando que o tingimento das fibras de poliéster com corante disperso segue o modelo da isoterma de Nernst conforme Salem (2010). Ao alcançar a saturação do corante na água, o corante que não foi dissolvido não pode dissolver-se e, portanto, o corante não pode mais ser dividido entre o banho e a fibra, existindo desta forma um valor de saturação aparente da fibra  $q_{max}$  (Aspland, 1998; Broadbent, 2001; Salem, 2010). Neste tingimento não ocorre nenhuma ligação, atração ou repulsão química, o processo é puramente físico: o corante é adsorvido e difunde-se

no interior da fibra, formando dentro dela uma solução de sólido-sólido (Wardman, 2018).

A partir da Tabela 9 é possível verificar os valores obtidos para o coeficiente de equilíbrio (K) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Tabela 9 - Constantes da equação de Nernst para as amostras tingidas

<b>Amostra</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b><i>Sl carrier</i></b>	0,93	0,67
<b>Cumarina</b>	0,96	0,81
<b>Carvacrol</b>	0,99	0,97
<b>Comercial</b>	0,60	0,89

Fonte: A autora (2023).

Como pode ser visualizado na Tabela 9, o experimento que mais se ajustou ao modelo da isoterma de Nernst foi o tingimento contendo carvacrol ( $R^2 = 0,97$ ). Este resultado era esperado devido aos comportamentos das curvas, na qual a amostra portadora de carvacrol apresentou uma leve curvatura indicando que a partição entre fibra e banho não ocorreu de forma proporcional. Seguindo os resultados apresentados acima, a amostra que tinha carvacrol também apresentou o maior valor para o coeficiente de equilíbrio ( $K = 0,99$ ). Assim, é possível indicar que a amostra que possuía carvacrol apresenta uma maior taxa de adsorção quando comparada a amostra do *carrier* comercial.

## 5.6 ANÁLISES DE SOLIDEZ À COR

### 5.6.1 Solidez à lavagem

Após os testes realizados e a análise com a escala de cinza para avaliação de transferência e alteração de cor, as amostras foram classificadas por meio de notas. A solidez à transferência refere-se à resistência das cores a efeitos como mudança de cor ou transferência durante o processamento e uso. Já a solidez à alteração de cor transcreve o grau de mudança da cor no tecido tingido após a lavagem (Salem, 2010).

Nestes testes foram utilizados tecidos testemunhas de fibra de poliéster e também da fibra de algodão com o intuito de verificar a transferência e a alteração de cor sobre o tecido a ser analisado.

Na Tabela 10 é possível verificar os resultados obtidos para os testes de solidez à lavagem e à alteração de cor.

Tabela 10 - Resultado da análise de solidez à lavagem, alteração e transferência de cor

Amostra	Temperatura	Solidez à alteração de cor		Solidez à transferência de cor	
		CO	PES	CO	PES
<b><i>Sl carrier</i></b>	130°C	4/5	4/5	4	4/5
<b><i>sl carrier</i></b>	115°C	4/5	4/5	4	4/5
<b>5% Cumarina</b>	115°C	4/5	4/5	4	4/5
<b>7% Carvacrol</b>	115°C	4/5	4/5	4	4/5
<b>1% Comercial</b>	115°C	4/5	4/5	4	4/5

Fonte: A autora (2023).

A partir da Tabela 10, pode ser observado que as notas de solidez à transferência e à alteração de cor obtiveram notas 4/5 e 4 na escala de cinza. As amostras obtidas via processo com e sem *carrier* apresentaram uma leve perda de cor, mas assim ainda mostraram resultados muito satisfatórios para o teste de solidez à lavagem, visto que garantir a solidez de tecidos a partir de fibras de poliéster tintas com corante fluorescente é algo bem problemático para as indústrias têxteis. Notas abaixo de 3 são preocupantes em relação aos corantes fluorescentes, pois eles têm muita facilidade em migrar quando combinados com outras cores mais claras.

Deve-se ressaltar que quanto ao teste de solidez à transferência de cor, notou-se que a fibra do CO obteve notas inferiores a fibra de PES, possivelmente isto se deve as propriedades físicas e químicas do corante disperso perante à fibra natural.

Os resultados obtidos para solidez à alteração de cor por Lima (2020) e Oliveira (2022) em média foram 4 para a cumarina e 4/5 para o carvacrol, o que ficou bem próximo do resultado deste estudo. Para a análise de solidez à transferência de cor em média, as notas obtidas foram 4/5 para a cumarina e 3 para o carvacrol. A nota da cumarina ficou bem próxima a obtida, já a do carvacrol não e isto deve ter ocorrido provavelmente pela menor temperatura utilizada (100°C).

### 5.6.2 Solidez à fricção

Na Tabela 11 é possível observar os resultados das amostras com e sem *carriers* no teste de solidez à fricção a seco utilizando o tecido testemunha de poliéster.

Tabela 11 - Resultado da análise de solidez à fricção

Amostra	Temperatura	Nota	
		CO	PES
<b><i>Sl carrier</i></b>	130°C	3/4	3/4
<b><i>sl carrier</i></b>	115°C	3/4	3/4
<b>Cumarina</b>	115°C	3/4	3/4
<b>Carvacrol</b>	115°C	3/4	3/4
<b>Comercial</b>	115°C	3/4	3/4

Fonte: A autora (2023).

As amostras submetidas aos processos de tingimento com e sem *carrier* apresentaram a mesma nota 3/4 na escala de cinza para a testemunha de algodão e poliéster, indicando que a variação da temperatura e o uso de diferentes *carriers* não interferiram na solidez a fricção. Como referenciado anteriormente, as notas podem ter sofrido interferência por não ter sido feito a etapa de lavagem reductiva, e com isso, não houve a total eliminação do corante residual sobre a fibra e desse modo, ao friccionar o substrato as moléculas de corante há chances de elas terem se desprendido.

Lima (2020) e Oliveira (2022) também obtiveram resultados das análises de solidez à transferência de cor um pouco diferentes ao deste estudo. Para o carvacrol teve-se nota 4/5 e para a cumarina nota 5. Supostamente isto poderá ser explicado pela utilização de um corante fluorescente que apresenta dificuldade de se obter boas notas de solidez.

### 5.6.3 Solidez à luz

Em relação ao ensaio de solidez à luz, as amostras foram analisadas com escala de azul para degradação de cor e as notas podem ser visualizadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultado da análise de solidez à luz

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Nota</b>
<b><i>Sl carrier</i></b>	130°C	7
<b><i>sl carrier</i></b>	115°C	7
<b>Cumarina</b>	115°C	6
<b>Carvacrol</b>	115°C	4
<b>Comercial</b>	115°C	6

Fonte: A autora (2024).

Uma possível explicação para as notas mais baixas de solidez à luz das amostras obtidas através de processos com *carriers*, segundo Shamey (2011), está relacionada ao *carrier* residual sobre as superfícies têxteis. Visto que as amostras não passaram pela etapa de lavagem redutiva, os três *carriers* podem ter se depositado e fixado sobre a fibra, e conseqüentemente afetado negativamente a solidez à luz.

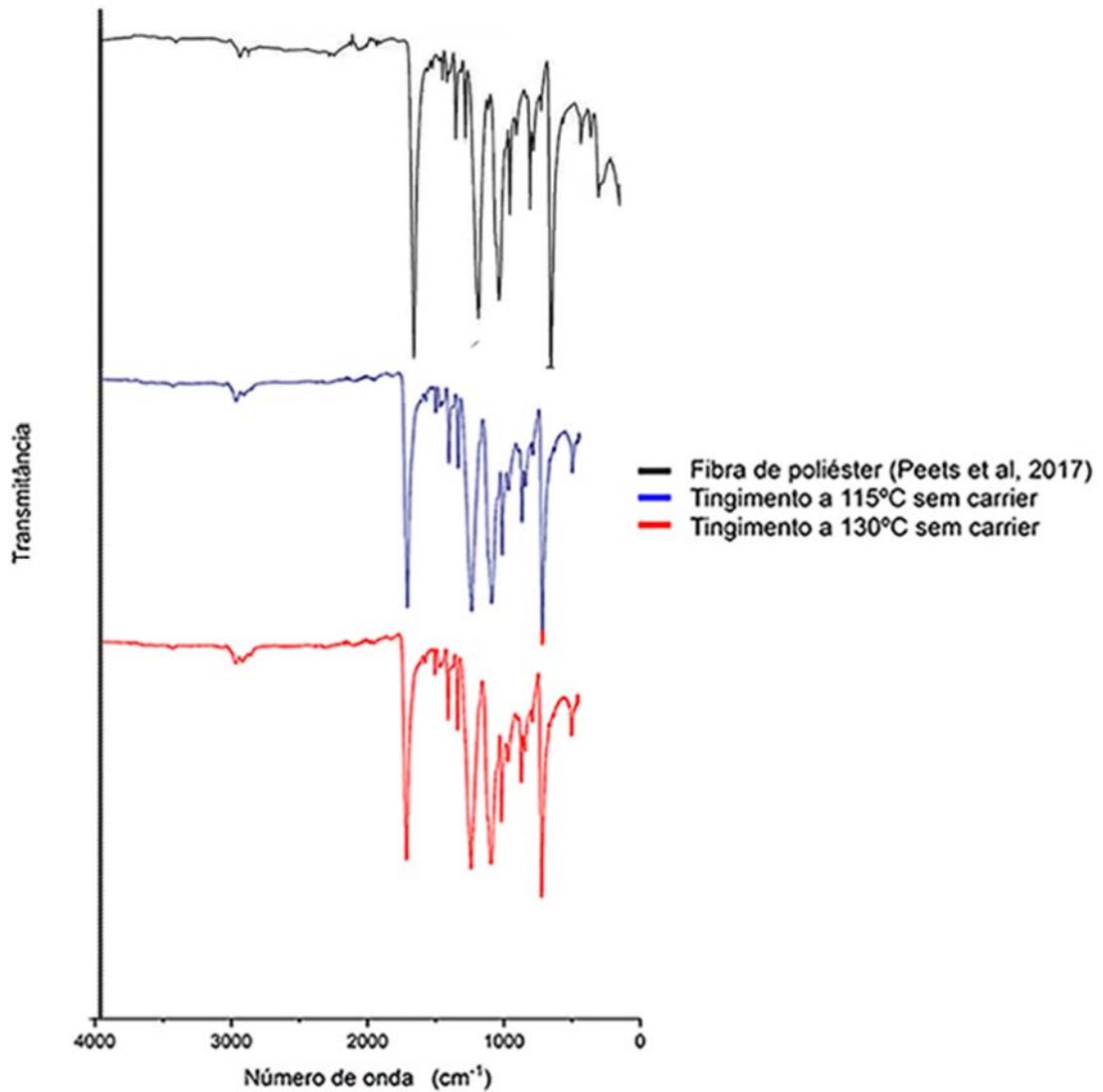
Oliveira (2022) no seu teste de solidez à luz também obteve nota 4 para o *carrier* carvacrol e ela explicou que um dos motivos para em seu trabalho ter recebido este resultado seria o não alcance da etapa de equilíbrio no processo de tingimento. Em virtude de que a etapa de equilíbrio é responsável pela difusão e fixação do corante e como esta estava não tenha sido alcançada, o corante acabou não se fixando na fibra e como resultado ficou mais exposto à degradação.

## 5.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os tecidos de poliéster tintos com e sem *carrier* foram caracterizados por meio por meio da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com o objetivo de determinar diferentes grupos funcionais sobre o substrato.

Na Figura 28 tem-se o FTIR do tecido de poliéster pronto para tingir (PT) (Peets *et. al.*, 2017) antes do tingimento com a representação dos picos característicos associados à fibra de poliéster e após o tingimento nas temperaturas de 115°C e 130°C, respectivamente.

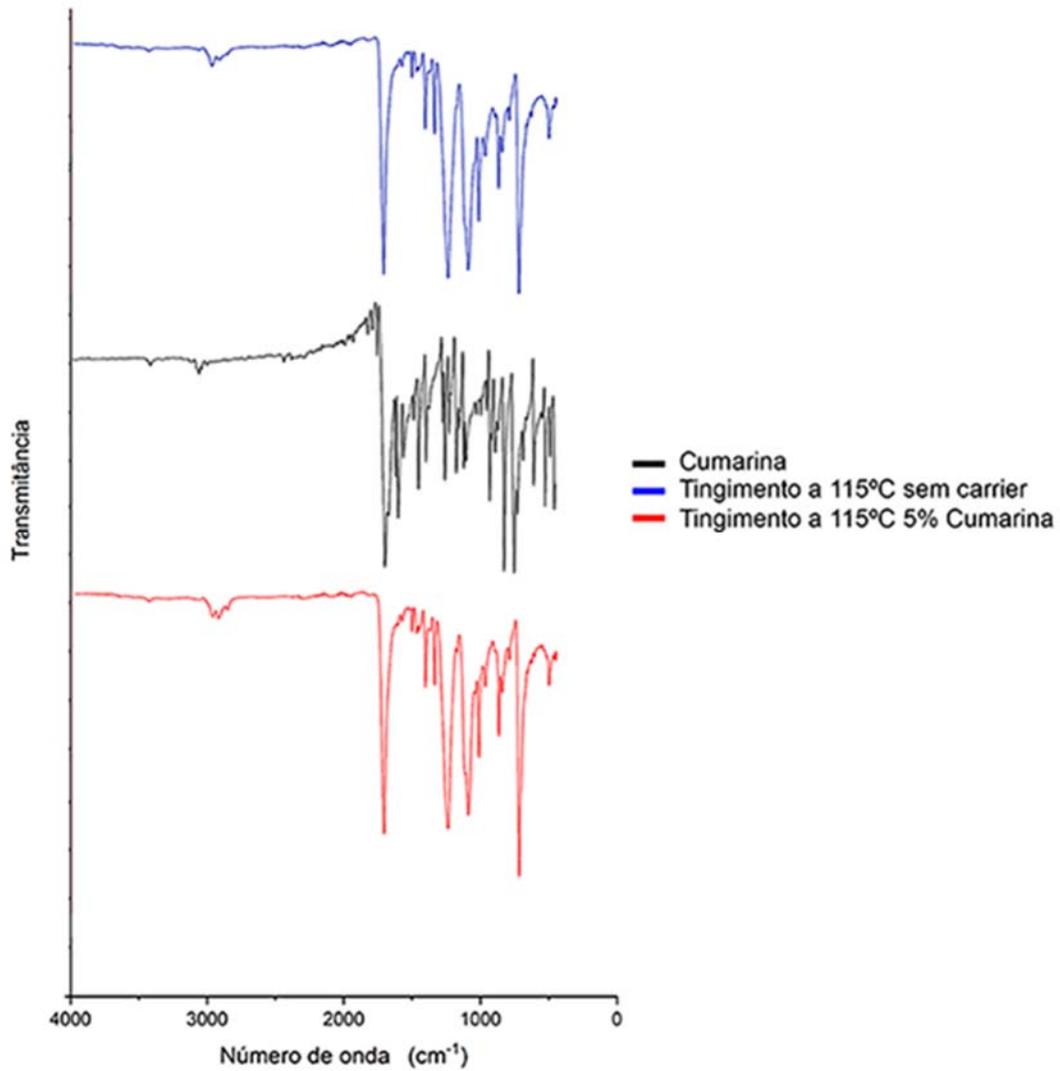
Figura 27 - Análise FTIR das amostras do tecido de poliéster cru (PT) e tinto na ausência de *carriers*



Fonte: A autora (2024).

Na Figura 29 estão expostos o comparativo do FTIR para a amostra de tecido de poliéster tinto com e sem cumarina e a representação dos picos característicos da cumarina.

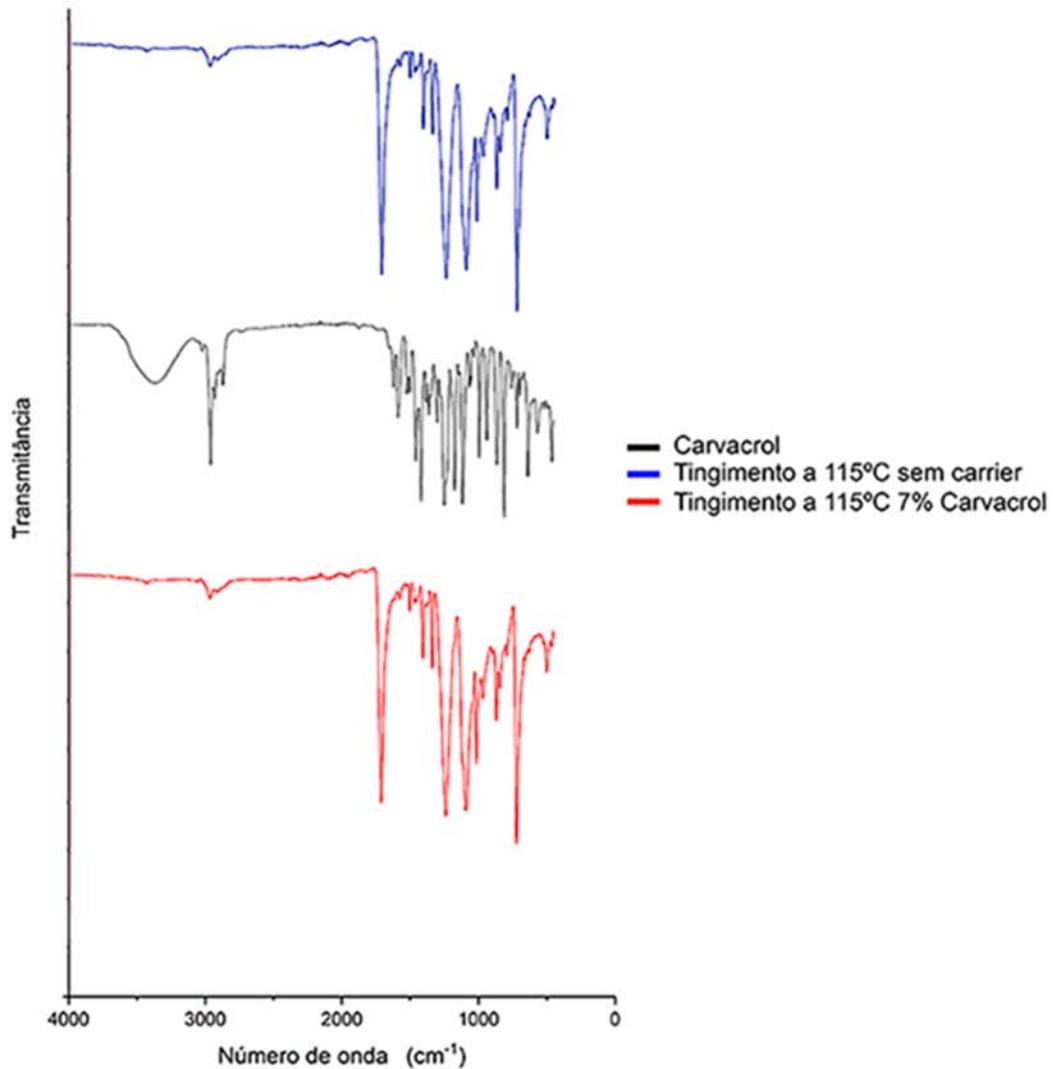
Figura 28 - Análise FTIR da cumarina e das amostras do tecido tingido de poliéster com e sem de cumarina



Fonte: A autora (2024).

Pode-se observar na Figura 30 o FTIR dos picos característicos do carvacrol e também verificar a análise para os diferentes tingimentos com e sem a presença de carvacrol.

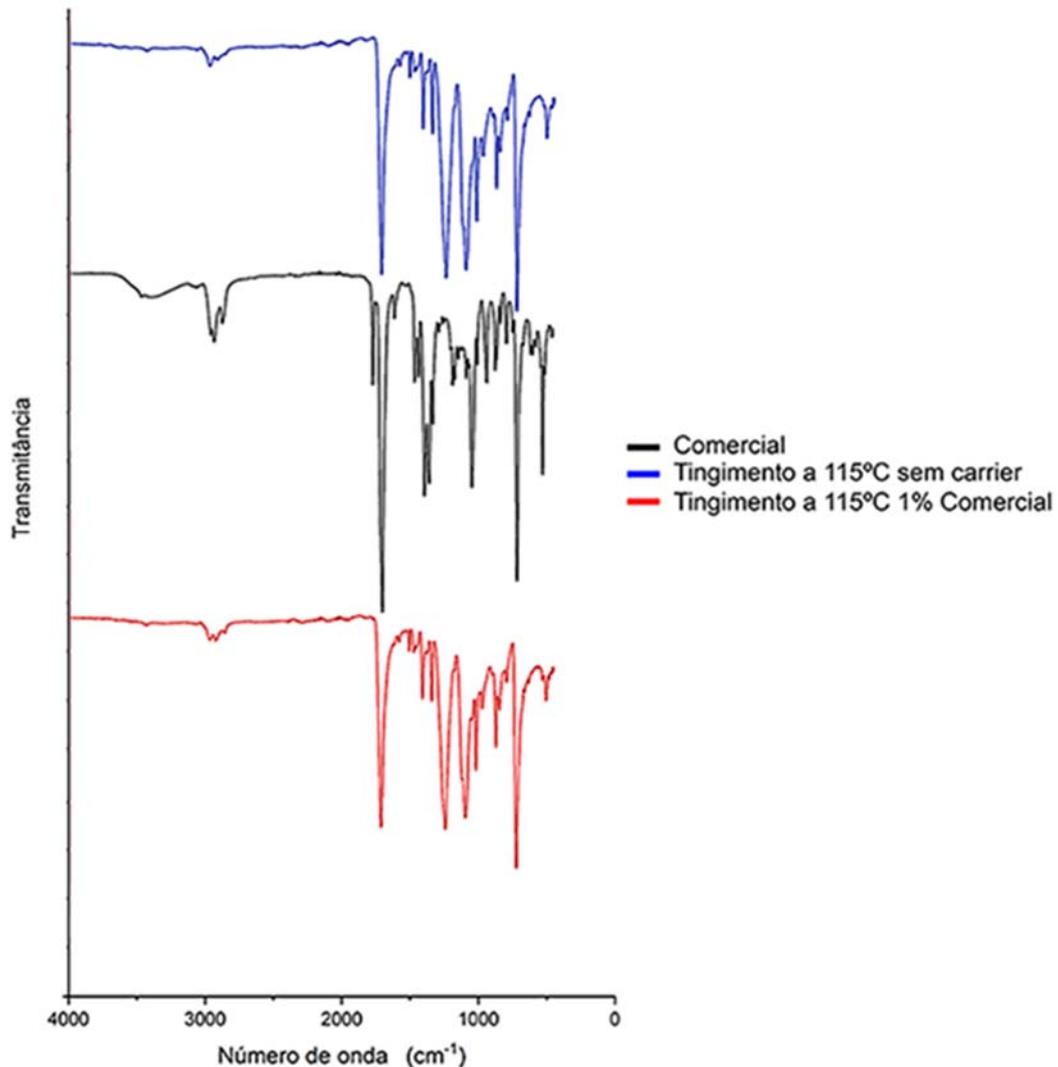
Figura 29 - Análise FTIR do carvacrol e das amostras do tecido tingido de poliéster com e sem de carvacrol



Fonte: A autora (2024).

A Figura 31 apresenta o pico característico do *carrier* industrial e o comparativo entre as amostras de poliéster que foram tintas com e sem a presença do *carrier* comercial.

Figura 30 - Análise FTIR do *carrier* comercial e das amostras do tecido tingido de poliéster com e sem *carrier* comercial



Fonte: A autora (2024).

É importante deixar claro que a partir das análises de FTIR, tem-se que todos os grupos funcionais encontrados pertencem a fibra do poliéster. Bandas em 1091 e 1242 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas ao grupo tereftalato (OOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO) que são característicos do poliéster na forma de polietileno tereftalato (PET) (Assis, 2015).

As altas bandas na faixa de 1700 cm<sup>-1</sup> a 600 cm<sup>-1</sup> indicam os sinais originais, como espectros característicos da faixa de vibração de C = O (Pitchai; Jeyakodi Moses; Natarajan, 2014).

O fraco alongamento de C-H, flexão de C-H e vibrações moderadamente intensas fora do plano dos anéis de benzeno no poliéster são observados em 2966,

713 e 875  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (Parvinzadeh; Ebrahimi, 2011). A absorção em torno de 713  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à interação de grupos éster polar e anéis de benzeno, típica do espectro do poliéster (Assis, 2015).

A região 1697  $\text{cm}^{-1}$  refere-se a presença de carbonila lactônica, u C=C de anel aromático em 1600  $\text{cm}^{-1}$  e 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Na faixa de 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  estão localizadas as bandas de C = C do anel (Govindappa, M., 2015).

O espectro de infravermelho da cumarina mostra também uma banda em 3381  $\text{cm}^{-1}$  associada à vibração de alongamento -OH. O pico em 1028  $\text{cm}^{-1}$  refere-se às vibrações de flexão de C-H nos planos (Govindappa, M., 2015). Enquanto a região 1300–1000  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento de -C-O (Barbosa, 2007).

A banda em aproximadamente 1477  $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação angular fora do plano dos grupos  $\text{CH}_2$  e, as bandas mais intensas em aproximadamente 1241 e 1099  $\text{cm}^{-1}$  são referentes as vibrações simétricas e assimétricas de COC, respectivamente (Jnido et al., 2010).

A partir das Figuras 28, 29, 30 e 31, tem-se a comparação entre todos os dados gerados por amostras que foram tratadas sem e com os três tipos de *carrier* (cumarina, carvacrol e comercial). Não foram percebidas alterações estruturais de caráter significativo das amostras tingidas sem *carrier* comparadas com a fibra pura, conforme análise realizada por Peets *et.al.* (2017). Também foi identificado que em todos os tingimentos onde havia a presença de *carriers* não alterou as características estruturais do poliéster.

Em suas pesquisas, Lima (2020), Filippi (2021) e Oliveira (2022) tiveram como resultado em suas análises que não houveram diferenças entre as amostras do poliéster com ou sem aditivos. Logo, desde que a interação seja fraca entre o composto a ser estudado e a fibra de poliéster, tem-se que não é comum ter alterações entre as amostras da fibra de poliéster tratadas ou não.

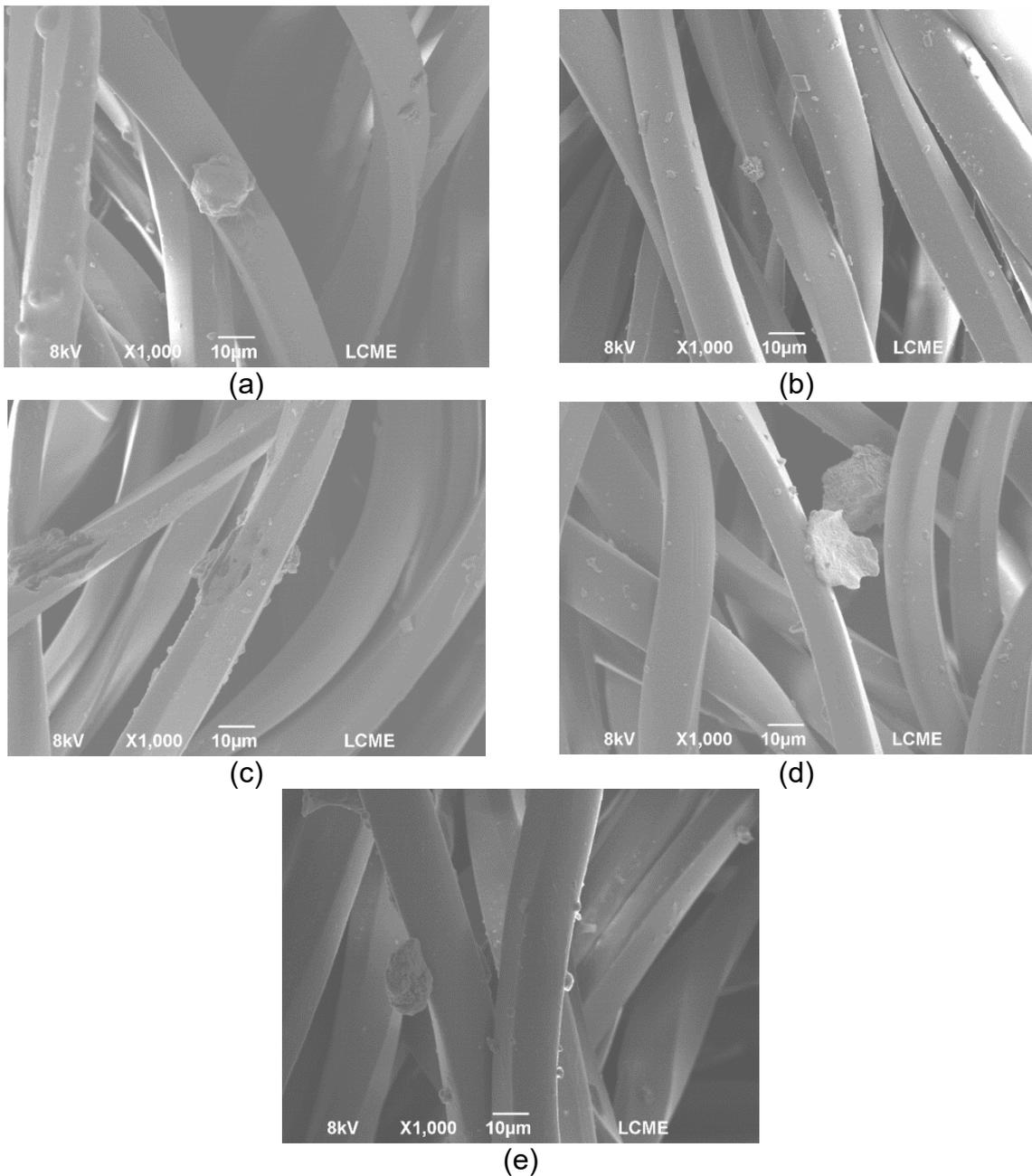
## 5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada neste trabalho com o intuito de verificar detalhadamente e correlacionar propriedades físico-químicas com a estrutura morfológica. Com esta análise busca-se identificar, na superfície dos materiais tingidos imperfeições, presença de corante e/ou impurezas. Foram

analisadas as cinco amostras, conforme consta Tabela 4. Foram obtidas micrografias nas ampliações de 1000x.

Na Figura 32 são apresentadas as imagens da análise de MEV na ampliação de 1000x.

Figura 31 - Resultado de análise de MEV do tecido na ampliação 1000x; (a) tingimento a 130°C sem adição de *carrier*, (b) tingimento a 115°C sem adição de *carrier*, (c) tingimento a 115°C com 1% de *carrier* comercial, (d) tingimento a 115°C com 5% de cumarina e (e) tingimento a 115°C com 7% de carvacrol.



Fonte: A autora (2024).

A partir das micrografias obtidas, foi possível verificar que a morfologia das amostras é muito semelhante, identificaram-se algumas pequenas partículas depositadas sobre as fibras. Essas partículas podem estar relacionadas a oligômeros, os quais são formados durante a síntese do poliéster (Gacén; Salem, 2007). Diante da técnica aplicada e nas condições previamente estabelecidas, não foi possível afirmar que houve a aparição dos três *carriers* e do corante, pois essas essas partículas redondas que apareceram podem também ser sujeira ou como já comentado anteriormente, oligômeros. Na Figura 29 (c) é percebido que houveram danos a fibra ao utilizar o *carrier* comercial.

Quando comparadas entre si, as amostras que contém *carriers* apresentaram partículas muito maiores do que as amostras que não foram tingidas com *carriers*. Possivelmente, a presença de *carriers* pode ter aumentado o tamanho dessas partículas.

Lima (2020), Oliveira (2022), Filipi (2021) em seus estudos, também não conseguiram observar a presença de algum composto além de oligômeros com essa técnica.

## 6 CONCLUSÃO

Com as análises realizadas foi possível evidenciar a possibilidade de substituição de um produto *carrier* comercial de caráter tóxico, odor desagradável e prejudicial ao meio ambiente por *carriers* ecologicamente corretos, sendo eles a cumarina e o carvacrol em processos de tingimento de fibras de poliéster com corantes dispersos. Essa troca faz com que o processo se torne mais sustentável, gerando um processo menos agressivo para o tratamento de efluentes.

Os resultados mostraram-se promissores no que se diz a respeito ao rendimento tintorial e estes foram obtidos com o acréscimo de 10% de cumarina, com K/S de 0,23, 7% de carvacrol, com K/S de 0,26 e 1% do *carrier* comercial, com K/S de 0,22 na temperatura de 115°C, apesar de terem ficado um pouco abaixo de um tingimento convencional (130°C). Mas quanto ao quesito reprodutibilidade não foram alcançados resultados satisfatórios, destoando das amostras que passaram pelo processo convencional de tingimento. Assim sendo, o carvacrol e a cumarina se apresentaram como um ótimo potencial para *carriers* ecológicos em temperaturas mais baixas, proporcionando aumento da adsorção e difusão do corante nas fibras de poliéster.

Na etapa da análise de corante residual no banho de tingimento, ficou evidente que o parâmetro temperatura mostrou-se predominante quando comparado a concentrações dos *carriers*, pois com o aumento da temperatura, ocorreu a redução do corante residual no banho, ou seja, a melhora do esgotamento. Já com o aumento da concentração dos *carriers*, não houve uma gradativa melhora no poder de esgotamento do corante, pois acredita-se que eles devem ter atingido seu ponto de saturação. Porém, quanto ao rendimento tintorial das amostras analisadas, com e sem *carrier*, notou-se que o aumento da temperatura contribuiu gradativamente para o seu aumento. Sendo que na temperatura de 100°C, cumarina, carvacrol e *carrier* comercial tiveram 80,86%; 96,58% e 45,63%, respectivamente, de rendimento tintorial, mas já na temperatura de 115°C, os mesmos tiveram 103,62%; 106,32% e 88,77%.

Para os testes de solidez à lavagem e à fricção foram alcançados resultados semelhantes e favoráveis para os tingimentos a 115°C na presença e na ausência dos três tipos de *carriers*. Diferentemente da solidez à luz, os melhores resultados foram

na ausência de *carrier*, visto que por não terem passado pelo processo de redutiva hipoteticamente os carriers se depositaram na fibra, afetando o resultado.

Quanto aos resultados encontrados a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), não foram capazes de comprovar a presença de cumarina, carvacrol e *carrier* comercial na superfície das fibras. Já para a análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), também não foi possível verificar a presença da cumarina, carvacrol e *carrier* comercial sobre os substratos tingidos.

Para o estudo da cinética, todos os tingimentos a 115°C se adequaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, pois os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) se aproximaram mais de 1, e com isso, compreende-se que é o melhor modelo para ajustar os dados experimentais. Quanto ao alcance do equilíbrio, todas as amostras o alcançaram, mas a que se aproximou mais rapidamente foi a que continha carvacrol, dispondo da maior adsorção de corante.

A isoterma de Nernst foi utilizada para o estudo termodinâmico dos tingimentos e o processo que mais se ajustou a este modelo foi quando utilizado o carvacrol. Uma vez que seu coeficiente de correlação ( $R^2$ ) se aproximou mais de 1 e conseqüentemente também apresentou o maior valor para o coeficiente de equilíbrio (K).

Logo, é concluído que tanto a cumarina quanto o carvacrol apresentam resultados adequados para a substituição de *carriers* convencionais por *carriers* ecologicamente corretos no tingimento da fibra de poliéster, apesar de que ainda precisa ser feito alguns poucos ajustes de processo como temperatura, tempo de tingimento, gradiente de temperatura e pH para que as cores não distorçam do processo convencional. Isto necessariamente não seria um problema, pois como comentado anteriormente essa diferença de cor proveniente do padrão versus amostra pode ser base para um novo padrão de cor. Mas, caso seja levado em conta a reprodutibilidade em escala industrial, a falta de não sair igual ao padrão aprovado pelo cliente se tornaria um problema. Além de elevarem o rendimento tintorial e diminuir o consumo de energia, se encaixam como uma opção renovável e sustentável aos produtos químicos de elevada toxicidade como os *carriers* comerciais encontrados atualmente no mercado.

## 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros tem-se como sugestão:

- Caracterizar os efluentes gerados pelos tingimentos com o uso de cumarina e carvacrol;
- Verificar a possibilidade de reutilização do banho residual em outros processos de tingimento;
- Analisar a influência da cumarina e carvacrol em outras classes de corante, como por exemplo, em corantes catiônicos no tingimento de poliéster;
- Aumentar o tempo de patamar do tingimento a 100°C e 115°C com a finalidade de aproximar o  $\Delta E$  de 1;
- Comparar o carvacrol e a cumarina com outros *carriers* encontrados na literatura como o-vanilina, p-vanilina e baunilha nas mesmas condições de tingimento e verificar as eficiências;
- Realizar o tingimento com outras faixas de temperatura e pH;
- Aplicar outros modelos de isothermas para melhor entendimento do mecanismo de interação entre o carvacrol e a cumarina com corante disperso e a fibra de poliéster;
- Realizar testes de resistência mecânica, como força máxima e percentual de alongamento;

## REFERÊNCIAS

ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Quem Somos: MUITO MAIS FORÇA PARA O SETOR E PARA O BRASIL**. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/quemsomos>. Acesso em: 07 set 2023.

ABRAHART, E. N. **Dyes and their intermediates**. Pergaman Press, Londres. 1968.

ADEEL, Shahid et al. **Sustainable Dyeing of Microwave Treated Polyester Fabric using Disperse Yellow 211 Dye**. J. Mex. Chem. Soc, Cidade do México, v. 62, n. 1, 00006, mar. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.29356/jmcs.v62i1.580>.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. **A química do processamento têxtil**. Química Nova, vol. 19, n. 3. 1996.

ALFIERI, P. P. M. Acabamento, tingimento, estamparia e lavanderias. Centro Universitário da FEI. 1991.

ALVES, M. **Cumarina é substância de grande utilidade retirada de diferentes vegetais**. Agro 2.0, Brasil. 2019.

ANDRADE, A. T. **Reutilização de banhos de tingimento de poliéster em batelada com corantes dispersos**. Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP. 2018.

ARAÚJO, A. J. C. **Impactos ambientais do beneficiamento têxtil e alternativas sustentáveis através do conceito de Química Verde**. TCC de Engenharia Têxtil – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). 2022.

ARAÚJO, Mário de; CASTRO, E. M. de Melo e (Ernesto Manuel de Melo e). **Manual de engenharia têxtil**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, [1986-87]. 2v, il

ASPLAND, J. R. Colorants: Dyes. In: NASSAU, K. (ed.). **Color for Science, Art and Technology**. Amsterdam: Elsevier Science, 1998. p. 328–332.

ASSIS, A. H. C.; MUNARO, M. **Melhoria no processo de tingimento de fibras de poliéster após hidrólise por enzima lipase**. Evidência, v. 15, n. 2, p. 113-128. 2015.

ASSIS, A. H. C. **Avaliação das mudanças ocorridas em fibras de poliéster submetidas a tratamento alcalino e enzimático**. 2012. p.35. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná.

BARBOSA, L. C. DE A. **Espectroscopia no Infravermelho**. 1. ed. Viçosa: UFV, 2007.

BARBOSA, M. C.; ROSA, S. E. S.; CORREA, A. R.; DVORSAK, P.; GOMES, G. L. **Setor de fibras sintéticas e suprimento de intermediários petroquímicos: Complexo têxtil**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 20, p. 77-126, set. 2004.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão**. 3rd International Workshop, Advances in Cleaner Production, p. 10, 2011.

BESSA, D. T. O.; MENDONÇA, M. S.; ARAÚJO, M. G. P. **Morfo-anatomia de sementes de *Dipteryx odorata* (aubl.) will. (Fabaceae) como contribuição ao estudo farmacognóstico de plantas da região amazônica**. Acta Amazônica, v. 31, n. 3. 2001.

BEZERRA, F. D. **Análise Retrospectiva E Prospectiva Do Setor Têxtil**. Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços. Informe Técnico do Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste – ETENE. Banco do Nordeste., v. 2, n. VIII, 2014.

BIMCZOK, D.; RAU, H.; SEWEKOW, E.; JANCZYK, P.; SOUFFRANT, B. W.; ROTHKOTTER, H-J. **Influence of carvacrol on proliferation and survival of porcine lymphocytes and intestinal epithelial cells in vitro**. Toxicology in Vitro, v. 22, n. 3, p. 652 – 658, 2008.

BLAHOVÁ, J.; SVOBODOVÁ, Z. **Assessment of Coumarin Levels in Ground Cinnamon Available in the Czech Retail Market**. ScientificWorldJournal, v. 2012, p. 1-4, 2012. doi:10.1100/2012/263851

BROADBENT, A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. SDC, ISBN 0-901956-76-7, Bradford, UK, 2001.

BURKINSHAW, S.M. **Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing**. Glasgow: Blackie Academic & Professional. 1995.

CARBONELL, J. 1962. **The Relationship Between the Dyeing Conditions and the Practical Saturation Values of Disperse Dyes on Polyester Fibers**. American Dyestuff Reporter. 51, pp.83-91.

CHAKRABORTY J. N. **Fundamentals and practices in colouration of textiles**. 2 ed. New Delhi: Woodhead Publishing India, 2014.

CHEMCHAME, Y. et al. **Kinetic Model and adsorption Isotherm studies on Natural Indigo and Madder Colorants for Dyeing Wool in One and Two Dye Baths**. v. 19, n. 1, p. 1–14, 2020.

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.

COHEN, A. J. **Critical review of the toxicology of coumarin with special reference to interspecies differences in metabolism and hepatotoxic response and their significance to man**. Food and Chemical Toxicology, v. 17, n. 3, pp. 277-289, 1979. DOI: 10.1016/0015-6264(79)90289-X

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Têxtil e Confecção: Inovar, Desenvolver e Sustentar**. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. – Brasília: CNI/ABIT, 2012.

CONMETRO, Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Regulamento Técnico Mercosul Sobre Etiquetagem de Produtos Têxteis, Resolução nº 2 de 06/05/2008.** 2008.

CONMETRO. Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Portaria n.º 296 de 12 de junho de 2019. **Regulamento Técnico Mercosul Etiquetagem de Produtos Têxteis.** Brasília, 12 jun. 2019.

CORRÊA, B. A. **Síntese e avaliação do potencial antioxidante de cumarinas funcionalizadas com selênio.** Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. 2015.

COSTA, Mirko R. **Las fibras Textiles Y Su Tintura.** 1992

COSTA, A.C.R; ROCHA, E.R.P. **Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecção e a questão da inovação.** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 2009.

CUNHA, S.; IUNES, C. E. M.; OLIVEIRA, C. C.; SANTANA, L. L. B. **Síntese de ácidos cumarino-3-carboxílicos e sua aplicação na síntese total da aiapina, cumarina e umbeliferona.** Química Nova, v. 38, n.8, pp. 1125-1131, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150096>

DATACOLOR. **Livro 3: Princípios de gerenciamento de cores.** Medição de cores – o Sistema CIE 1931. 2019.

DERBYSHIRE, A. N., Mills, W.P. and Shore, J. 1972. **The Role of Auxiliary Products in the High-temperature Dyeing of Polyester.** Journal of the Society of Dyers and Colourists, 88(11), pp.389-394.

DIWARA, M. M.; TRUMBLE, J. T. **Linear furanocoumarins.** Handbook of plant and fungal toxicants. Boca Raton: CRC, 1997.

**Disperse Violet 28.** Chemical Books. 2023. Disponível em: <  
[https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB0245560\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB0245560_EN.htm)>.

Acesso em: 10 set. 2023.

DOLZAN, Niseli. **Tingimento de Fibras Sintéticas com Corantes Dispersos.** 2004. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

DRADAS, F. S.; GHARANJIG, K.; RAISSI, S. **Optimising by response surface methodology the dyeing of polyester with a liposome encapsulated disperse dye.** *Coloration Technology*, vol. 130, p. 86-92. 2013.

EAST, A. J. **Polyester fibres.** [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9781845690427.95>

EGAN, D.; JAMES, P.; COOKE, D.; O'KENNEDY, R. **Studies on the cytostatic and cytotoxic effects and mode of action of 8-nitro-7-hydroxycoumarin.** *Cancer Letters*, v. 118, n. 2, pp. 201–211, 1997. DOI: 10.1016/S0304-3835(97)00331-5

EL ASBAHANI, K.; MILADI, W.; BADRI, M.; SALA, E.H.; AÏT ADDI, H.; CASABIANCA, A.; EL MOUSADIK, D.; HARTMANN, A.; JILALE, F. N. R.; RENAUD, A. E. **Essential oils: From extraction to encapsulation.** *International Journal of Pharmaceutics*, Volume 483, Issues 1–2, Pages 220-243. 2015.

ELMAATY, T.M.A. ELNAGAR, K. **Dyeing of Polyester and Polyamide Synthetic Fabrics with Natural Dyes Using Eco-Friendly Technique.** *Jornal Of Textiles*. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2014/363079>

FENG, G.; QIAN, H. F.; BAI, G.; LIU, Y. C.; HU, L. L. **Synthesis, Characterization, and Application of Diester/Diurethane Tethered Azo Disperse Dyes: A New Strategy to Improve Dye's Fastness Properties.** 6 f. *Dyes and Pigments*, Vol. 129, 54-59, 2016.

FERREIRA, Denize Demarche Minatti; KELLER, Jacqueline; SILVA, Luiz Everson. **A utilização da água pela indústria têxtil: uma pesquisa no município de Brusque, SC**. InterSciencePlace, v. 8, p. 1-19, 2009.

GACÉN, J.; SALEM, V. **Oligômeros de poliéster PET Parte 1**. Descrição, problemas e remédios. Disponível em: <[https://www.abqct.com.br/wp-content/uploads/2019/05/QT\\_86.pdf](https://www.abqct.com.br/wp-content/uploads/2019/05/QT_86.pdf)>. Acesso em: 01 mar. 2024.

GONÇALVES, M.J. **Viabilidade técnica e ambiental do tingimento simultâneo de fibras de poliamida e poliéster com corante natural norbixinato de potássio**. Tese de Doutorado – FURB (Universidade Regional de Blumenau). 2022.

GORDON, PF. GREGORY, P. **Organic Chemistry in Colour**. Springer-Verlag, ISBN 0-387117-48-2. New York, USA, 1983.

GOVINDAPPA M, U. T. **Isolation and Characterization of Coumarin Isolated from Endophyte, Alternaria Species -1 of Crotalaria pallida and Its Apoptotic Action on HeLa Cancer Cell Line**. Journal of Postgenomics Drug & Biomarker Development, v. 05, n. 04, p. 1–8, 2015.

GRIFFITHS, J. **Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes**. 1984.

GUIMARÃES, B. M. G. **Estudo das características físico-químicas de fibras têxteis vegetais de espécies de Malvaceae**. 2014. 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

FATTAHI F. S., **Environmentally Friendly Bleaching Process of Polyester Materials via Direct Process of Water without Heating System**. Nanochem. Res., 2023; 8(4): 267-277. DOI: 10.22036/NCR.2023.04.05

FORTES, F. SALVIN, V.S. **Factors Influencing the Dyeing of Acetate Fibers with Disperse Nonionic Dyes**. Textile Research Journal. 1958, pp.1009-1021.

FILIPPI, J. S. P. **Óleo de Mamona Sulfonado como opção renovável de igualizante e dispersante em tingimento de poliéster com corante disperso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Têxtil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2021.

FITÉ, F. J. C. **Dyeing Polyester at Low Temperatures: Kinetics of Dyeing with Disperse Dyes**. Textile Research Journal, v. 65, n. 6, p. 362–368, 1995

HEINE, H.; VÖLZ, H. G. Introduction. In: BUXBAUM, G. (ed.). Industrial Inorganic Pigments. 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 1998. chap. 1, p. 1-41.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat**. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 76, n. 4, p. 822–827, 1998

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Wiley-VCH: Weinheim, 1<sup>st</sup> Edition. 2003.

IBRAHIM, N.; HUSSAIN, C. **Green chemistry for sustainable textiles Modern Design and Approaches**. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2021. 502 p.

INGAMELLS, W. YABANI, A. **The Swelling and Plasticization of Poly (ethylene terephthalate) during Carrier Dyeing**. Journal of the Society of Dyers and Colourists. 1977, pp.417-423.

ISOLDI, A. B. G. **Estudo do efeito da dose de rádio esterilização sobre as propriedades do poli(tereftalato) de etileno - PET reciclado**. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

JAFFE, M.; EASTS, A. J.; XIANHONG, F. **Polyester fibers**. Thermal Analysis of Textiles and Fibers, New Jersey Innovation Institute. 2020.

JALALI, Sara et al. **Effect of Vanilla as a Natural Alternative to Traditional Carriers in Polyester Dyeing with Disperse Dyes**. *Fibers and Polymers*, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 86–92, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12221-019-8482-2>

J. M. F. De Paiva, S. Mayer, G. M. Cândido, and M. C. Rezende. **Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos separados de uso aeronáutico**. *Polímeros*, vol. 16, no. 1, pp. 79–87, 2006.

JAMAL, S.; CASLEY-SMITH, J.R.; CASLEY-SMITH, J. R. **The effects of 5,6-benzo[a]pyrone (coumarin) and DEC on filaritic lymphoedema and elephantiasis in India. Preliminary results**. *Annals of Tropical Medicine and Parasitology*, v.83, p.287-290, 1989.

JNIDO, G. et al. **OneStep Deposition of Polyester/TiO<sub>2</sub> coatings by Atmospheric Pressure Plasma Jet on Wood Surfaces for UV and Moisture Protection**. *Coatings*. 2020; 10(2):184. <https://doi.org/10.3390/coatings10020184>

KETEMA, A.; WORKU, A. **Review on Intermolecular Forces between Dyes Used for Polyester Dyeing and Polyester Fiber**. *Journal of Chemistry*, vol. 2020, p 1-7, 2020.

KISCHNER, Patricia et al. **Sustentabilidade Empresarial: O Caso De Uma Agroindústria Do Noroeste Do RS**. *Salão do Conhecimento*, Ijuí, p. 1-11, nov. 2018.

KOH, J. & Greaves, A. J. **Synthesis and Application of an Alkali-clearable Azo Disperse Dye Containing a Flurosulfonyl Group and Analysis of its Alkalihydrolysis**. 2001.

KODRIC, M. et al. **Modelling of polyester fabric dyeing in the presence of ultrasonic waves**. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2017.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. **Série - Processos Químicos Têxteis Volume II Ciência da Cor**. UFRN. Natal. 2002.

LAI, C. C.; CHEN, K. M. **Dyeing Properties of Modified Gemini Surfactants on a Disperse Dye—polyester System**. *Textile Research Journal*, v. 78, n. 5, p. 382– 389, 2008

LAKE, B.G. **Coumarin Metabolism, Toxicity and Carcinogenicity: Relevante for Human Risk Assessment**. *Food and Chemical Toxicology*, v. 37, n. 4, pp. 423-453, 1999. DOI: 10.1016/s0278-6915(99)00010-1.

LEÃO, M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas**. 1ª edição. Projeto Minas Ambiente. Editora Segrac. Belo Horizonte, 2002.

LI, Shengyu. **Temperature Dyeing of Polyester Fibres through In-situ Dye Synthesis**. The University of Leeds, 2018.

LIMA, C. N. **Otimização do processo de tingimento da fibra de poliéster utilizando Cumarina como carrier**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil. 2020.

Lima C, Silva K, Nascimento J, Rossi C, Granato M, Oliveira F. **Optimization of the polyester fabric dyeing process using coumarin as a green carrier**. *Textile Research Journal*. 2022;92(19-20):3875-3888. doi:10.1177/00405175211026539

LIMAN, R. L. et. al. **Sustainable dyeing mechanism of polyester with natural dye extracted from watermelon and their UV protective characteristics**. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12221-020-1135-7>

LUCETTI, E. C. P. **Efeitos centrais da Cumarina (1,2-benzopirona): estudo comportamental e neuroquímico em córtex pré-frontal e hipocampo de camundongos**. Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Farmacologia. Fortaleza, CE. 2010.

MATOS, S. S. **Considerações sobre a inserção do tema “contribuições da biossegurança na graduação em estética e cosmetologia” na disciplina de aromaterapia, com vistas à integridade do usuário**. Rio de Janeiro, 2013.

MAYUMI, R.; FUJITA, L. **A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural**. p. 153–174, 2015. MEENA, C.R. et al. **Dispersant-free disperse dyes for polyester na eco-friendly approach**. The Journal of The Textile Institute. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00405000.2016.1222858>

MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-USP. São Paulo. SP, 2010.

MESQUITA, Patricia. **A Sustentabilidade na Indústria da Moda**. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Marketing, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2015.

MIÚRA, M.; MUNOZ, S. P. V. **Manual técnico têxtil e vestuário: fibras têxteis**. São Paulo: SENAI, 2015.

MONTAZER, M; HARIFI, T. **Free carrier dyeing of polyester fabric using nano TiO<sub>2</sub>**. Elsevier. 2013

MORAES, C. M. DE. **Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão**. [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2010.

MURRAY, R. D. H. **Coumarins**. Natural product reports, v. 6, n. 6, pp. 591-624, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/np9890600591>

MURRAY, A. and MORTIMER, K. Carrier Dyeing. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**. 1971, pp.67-72.

MYERS, D. Surfactant science and technology. 3 ed. Nova York: Wiley-Interscience. 2016.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R. **Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como póstratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis.** Quimica Nova, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

NAJAFZEDEH, N. et. al. **Dyeing of Polyester with Reactive Dyestuffs Using Nano-Chitosan.** Islamic Azad University. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/155892501801300207>

NEVES, J. S. M. F. **Tecnologia Têxtil: Matérias-primas Têxteis.** Livraria Lopes da Silva. Porto, Portugal. 1982.

NOSTRO, A.; PAPALIA, T.; **Antimicrobial Activity of Carvacrol: Current Progress and Future Prospectives.** Recent Pat. Antiinfect. Drug Discov., 7, 28-35, 2012.

OLIVEIRA, Fabiane Gomes de. **Tingimento de poliéster com corante disperso utilizando carvacrol como carrier.** 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Têxtil) - Universidade Federal de Santa Catarina.

OPDYKE, D. L. J. **Monographs on fragrance raw materials: Dihydrocoumarin.** Food and Cosmetics Toxicology, v. 12, n. 4, pp.385-388, 1974. DOI: 10.1016/0015-6264(74)90068-6

PARVINZADEH, M.; EBRAHIMI, I. **Atmospheric air-plasma treatment of polyester fiber to improve the performance of nanoemulsion silicone.** Applied Surface Science, v. 257, n. 9, p. 4062–4068, 2011.

PASQUET, V., PERWUELZ, A., BEHARY, N. ISAAD, J. 2013. **Vanillin, A Potential Carrier for Low Temperature Dyeing of Polyester Fabrics.** Journal of Cleaner Production. 2013, pp.20-26.

PEETS, P., LEITO I., PELT J., VAHUR S. **Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods.** Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2017, Feb. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.007>

PEREIRA, K. C. **Microencapsulação e liberação de micropartículas de óleo essencial de orégano obtidos pelo processo de secagem por atomização.** Dissertação. UFVJM. Diamantina-MG. 2018.

PICCOLI, Heiderose H. **Determinação do Comportamento Tintorial de Corantes Naturais em Substrato de Algodão.** UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

PINHO, E. B.; DA COSTA, H. M. **Análise Técnica do Uso de Resíduos de Poliéster na Indústria Têxtil.** *Polímeros*, vol. 23, n. 5, p. 654-660. 2013.

PITCHAI, S.; JEYAKODI MOSES, J.; NATARAJAN, S. **Study on the improvement of hydrophilic character on polyvinylalcohol treated polyester fabric.** *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 16, n. 4, p. 21–27, 2014.

QUINDICE, M. **O segredo das cores.** São Paulo: All Print Editora, 2013. 203 p

RADEI, S. et al. **Kinetics of low temperature polyester dyeing with high molecular weight disperse dyes by solvent microemulsion and agrosourced auxiliaries.** *Polymers*, v. 10, n. 2, 2018.

ROBERT CHRISTIE. **Functional or ‘high technology’ dyes and pigments.** In: CHRISTIE, R. M. (Ed.). *Colour Chemistry.* [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2015. p. 168–190.

RODRIGUES, J. A. R. **Uso de corantes de origem natural para o tingimento de artigos têxteis de moda.** USP – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013. Trabalho de dissertação na Escola de Artes Ciências e Humanidades.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias.** Blucher: Golden Tecnologia. São Paulo. 2010.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil.** Apostila Curso de Tingimento Têxtil. Módulo I, 2000.

SANTOS, A. P. L.; FERNANDES, D. S. **Análise do impacto ambiental gerados no ciclo de vida de um tecido de malha**. Florianópolis. Iberoamerican Journal of Industrial Engineering, v. 4, n. 7, p. 1-17, 2012.

SANTOS, D. L.; FERREIRA, T. C. L.; FERREIRA, H. D.; SÁ, S.; BORGES, L. L.; TRESVENZOL, L. M. F.; FERRI, P. H.; PAULA, J. R.; FIUZA, T. S. **Estudo da anatomia foliar e caulinar e análise dos constituintes químicos dos óleos essenciais das folhas e cascas dos frutos de *Citrus medica* L.** Revista Eletrônica De Farmácia, v. 13, n. 4, pp. 229–247, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5216/ref.v13i4.41621>

SELONEN, S.; DOLAR, A. KOKALJ, A. J.; SKALAR, T.; DOLCET, L. P.; HURLEY, R.; VAN GESTEL, C. A. M. **Exploring the impacts of plastics in soil – The effects of polyester textile fibers on soil invertebrates**. Science of the Total Environment. vol. 700, 2020.

SERRA, N. **O desempenho das MPEs no setor têxtil de confecção: relatório de Pesquisa**. SEBRAE-SP/IPT. São Paulo-SP, 2001.

SHARIFI-RAD, M. et al. **Carvacrol and human health: A comprehensive review**.

SHAMEY, R. **Assessment of Key Issues in the Coloration of Polyester Material**. CRC Press. 2011.

SHAMEY, R.; ZHAO, X. **Principles underlying the dyeing process**. In: Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 31–53.

SHRESTHA, S. et al. **Carvacrol antimicrobial wash treatments reduce *Campylobacter jejuni* and aerobic bacteria on broiler chicken skin**. Poultry Science, 2019. v. 98, n. 9, p. 4073–4083.

SILVA, G. B. **Tolerância de cor na indústria têxtil**. Rio de Janeiro, 2004, p. 509-510.

SILVA, P. C. DA. **Avaliação de práticas de produção mais limpa e sua relação com o desempenho organizacional: Survey no setor têxtil brasileiro.** [s.l.] Universidade Nove de Julho, 2016.

SILVEIRA, E. S. **Desenvolvimento, avaliação da atividade leishmanicida e toxicológica de nanosistema de Cumarina (1,2-benzopirona).** Universidade Federal do Ceará, Faculdade de Farmácia, Odontologia e Enfermagem. Fortaleza, 2020.

SINCLAIR, Rose. **Textiles and Fashion: materials, design and technology.** Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2015. 834 p.

SMET, D. et al. **Renewable antimicrobials for textile finishing.** Melliand International. 2015.

SONG, H., SHENG, J., TANG, K. 2011. **Role and Application of Environmental Friendly Dyeing Carrier OE in Atmospheric Temperature Dyeing of Polyester Fibers.** *Journal of Textile Research*. 2011, pp.86-90.

SOUISS, et. al. **Ecological and cleaner process for dyeing bicomponent polyester filaments (PET/PTT) using ecological carriers: analysis of dyeing performance.** Royal Society of Chemistry. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1ra04771j>

SOW, L. C.; TIRTAWINATA, F.; YANG, H.; SHAO, Q.; WANG, S. **Carvacrol nanoemulsion combined with acid electrolysed water to inactivate bacteria, yeast in vitro and native microflora on shredded cabbages.** *Food Control*, Volume 76, Pages 88-95. 2017.

SUNTRES, Z. E.; COCCIMIGLIO, J.; ALIPOUR, M. **The bioactivity and toxicological actions of carvacrol.** *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 55, n. 3, p. 304- 318, 2015.

TAVANAIE, M.A., SHOUSTARI, A.M. GOHARPEY, F. **Polypropylene/Poly (butylene terephthalate) Melt Spun Alloy Fibers Dyeable with Carrier-free Exhaust Dyeing as an Environmentally Friendlier Process.** Journal of Cleaner Production. 2010, pp.1866-1871.

TONIOLLO, M. ZANCAN, N. P. WUST, C. **Indústria têxtil: sustentabilidade, impactos e minimização.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul- Campus Sertão (IFRS), 2015.

TROTMAN, E.R. **Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres.** 1970 pp. 521-531.

TURHAN, Kadir.; TURGUT, Zuhal. **Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonization in a semi-batchbubble column reactor.** Elsevier, 2008, p. 256-263.

ULTEE, A.; SLUMP, R. A; STEGING, G.; SMID, E.J. **Antimicrobial activity of carvacrol toward Bacillus cereus on rice.** Journal of Food Protection, v. 63, n. 5, p. 620-624, 2000.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e colunas de Leito Fixo.** 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. 2008.

VAVILOVA, S. Y.; PROROKOVA, N. P. KALINNIKOV, Y. A. **Effect of surfactants on migration of cyclic p(ethylene terephthalate) oligomers during dyeing of polyester fabric.** Fibre Chemistry, v. 33, p. 372-375, 2001.

VENUGOPALA, K. N.; RASHMI, V.; ODHAV, B. **Review on natural coumarin lead compounds for their pharmacological activity.** BioMed Research International, v. 2013, n. Table 1, 2013.

VIGO, T. L. **Textile processing and properties: preparation, dyeing, finishing and performance**. Textile Science and Technology, Elsevier Science, 1994.

WAJCHENBERG, Moysés I. **Beneficiamentos Têxteis**. São Paulo: Edição do Autor, 1977. 2 v.

WARDMAN, R. H. **An introduction to textile coloration: principles and practice**. Hoboken: Wiley, 2018.

WEAVER, M. A. SHUTTLEWORTH, L. **Heterocyclic diazo components, Dyes Pigm.**, 1982, Vol. 3, No.2-3, (April 1982), pp. 81-121, ISSN 0143-7208.

WEI, L., SHAO, J., QI, D. **Role of Promoter BEA in Low Temperature Dyeing of Polyester Fiber with Disperse Dye**. Journal of Textile Research. 2009, pp.77-82.

XIANG, D., CHENG, X. JIN, X. **Preparation and Application of Environmental Friendly Dyeing Carrier BIP**. Dyeing and Finishing. 2009, pp.41-42.

YADAV, G. D.; KAMBLE, S. B. **Synthesis of carvacrol by Friedel-Crafts alkylation of o-cresol with isopropanol using superacidic catalyst UDCaT-5**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2009. v. 84, n. 10, p. 1499–1508.

YANG, J.; ROCH, C. G.; WANG, S.; FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. **A label-free impedimetric immunosensor for direct determination of the textile dye disperse orange**. Talanta, vol. 142, p. 183-189. 2015.

## APÊNDICE A – COORDENADAS COLORIMÉTRICAS

Após finalizado o processo de tingimento, constatar que o tecido tinto apresenta uma cor uniforme é muito importante, pois indica que houve eficiência da absorção igualizada do corante no processo de tingimento, impossibilitando a formação de manchas indesejáveis, conferindo qualidade ao produto. Para esta avaliação, foram realizadas as medições de cor nas amostras tingidas em três pontos diferentes, onde foram realizadas leituras em três diferentes pontos de cada área, a partir das quais foi determinado um valor médio. Como apresentado anteriormente, além do  $\Delta E$ , o aspecto a ser considerado nesta avaliação são as coordenadas colorimétricas CIE L\*a\*b\*.

Abaixo na tabela 13, tem-se os valores dos tingimentos realizados a temperatura de 130°C.

Tabela 13 - Análise das coordenadas colorimétricas do tingimento a 130°C

AMOSTRAS	CIE DL*	CIE Da*	CIE Db*
PADRÃO	45,95	-38,59	47,86
CANECO 1	47,98	45,63	-38,29
CANECO 2	48,27	45,32	-38,24
CANECO 3	48,03	45,97	-38,68
MÉDIA	48,09+/-0,13	45,64+/-0,27	-38,40+/-0,20

Fonte: A autora (2024).

Os resultados obtidos nos tingimentos a 100°C podem ser visualizadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Análise das coordenadas colorimétricas dos tingimentos a 100°C

AMOSTRAS	CIE DL*	CIE Da*	CIE Db*
0% CARRIER	41,45	62,41	-42,44
1% CM	43,17	58,93	-40,64
3% CM	45,54	52,80	-39,08
5% CM	46,98	50,29	-38,73
7% CM	47,31	48,93	-38,08
10% CM	47,90	47,91	-37,52
1% CA	44,96	54,62	-39,81
3% CA	46,72	49,53	-38,48
5% CA	47,17	48,69	-38,28
7% CA	47,82	48,51	-39,20
10% CA	47,76	47,83	-38,00
1% CO	43,63	56,22	-40,56
3% CO	46,04	50,89	-39,04
5% CO	46,41	50,45	-39,02
7% CO	46,70	50,21	-38,93
10% CO	46,50	50,14	-38,77

<sup>1</sup>CM: cumarina, CA: carvacrol e CO: *carrier* comercial.

Fonte: A autora (2024).

Todas as amostras que foram comparadas com a amostra padrão, obtiveram a coordenada “b\*” negativa, desta maneira, indicando que as amostras estão mais azuis que o padrão. Quanto as coordenadas “L\*” e “a\*” têm-se que por ambos os sinais serem positivos, as amostras se mostram mais claras e mais avermelhadas que o padrão. Para os três *carriers*, pode-se perceber que à medida que as suas concentrações aumentam, as coordenadas “L\*” e “b\*” se elevam, já a coordenada “a\*” diminuiu.

Na Tabela 15, estão listados os resultados encontrados no tingimento a 115°C.

Tabela 15 - Análise das coordenadas colorimétricas dos tingimentos a 115°C

AMOSTRAS	CIE DL*	CIE Da*	CIE Db*
0% CARRIER	51,39	46,32	-42,44
1% CM	50,41	46,88	-41,31
3% CM	49,37	47,66	-40,91
5% CM	49,26	47,78	-41,06
7% CM	50,13	47,82	-41,58
10% CM	50,45	47,82	-41,82
1% CA	50,48	46,56	-41,32
3% CA	49,92	47,27	-41,03
5% CA	50,09	47,51	-41,33
7% CA	49,94	47,43	-41,42
10% CA	50,80	47,56	-41,94
1% CO	51,30	46,49	-42,21
3% CO	55,40	45,24	-47,35
5% CO	59,31	43,02	-53,20
7% CO	60,63	40,11	-59,24
10% CO	62,63	38,53	-57,21

<sup>1</sup>CM: cumarina, CA: carvacrol e CO: *carrier* comercial.

Fonte: A autora (2024).

Para a temperatura de 115°C as amostras seguiram o mesmo comportamento da temperatura de 100°C. A coordenada “b\*” continuou se mostrando positiva, apontando que as amostras estão mais azuis que o padrão, já as coordenadas “L” e “a\*” permanecem positivas, indicando que as amostras estão mais claras e avermelhadas que o padrão. Quanto as coordenadas “L\*”, “a\*” e “b\*”, tanto para a cumarina quanto para o carvacrol com o aumento da concentração de *carrier* não se obteve muita diferença. Porém para o *carrier* comercial, foi diretamente proporcional para a coordenada “L\*” e inversamente proporcional para as coordenadas “a\*” e “b\*”.