

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Determinação do Comportamento Tintorial de Corantes Naturais em Substrato de Algodão

HEIDEROSE HERPICH PICCOLI

FLORIANÓPOLIS
NOVEMBRO, 2008

Heiderose Herpich Piccoli

Determinação do Comportamento Tintorial de Corantes Naturais em Substrato de Algodão

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Co-orientador(a): Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Florianópolis – Santa Catarina
Novembro de 2008

Determinação do Comportamento Tintorial de Corantes Naturais em Substrato de Algodão

Por

Heiderose Herpich Piccoli

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área Fenômenos de Transporte e Meios Porosos, aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Orientador

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli U. de Souza
Co-orientadora

Prof. Dr. José Alexandre B. Valle
Examinador externo

Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

Ao Cleber, meu marido, e à Juliana e Gabriella, minhas filhas, pelo apoio e pelos momentos de ausência.

Em especial à minha mãe Isaura e ao meu pai Milton que me apoiaram e viabilizaram a confecção deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Antônio Augusto Ulson de Souza e Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, pela dedicação e orientação neste trabalho.

Aos colegas de trabalho na Marisol Adelírio, Cláudio, Luciana e Leonete os quais foram muito prestativos e companheiros.

Ao Dr. Luiz Felipe Cabral Cherem, pelo incentivo e apoio durante o decorrer dos estudos.

À Prof^a Rosemary Maffezzolli dos Reis, pela revisão ortográfica deste trabalho.

Ao Técnico de Laboratório do CEFET Jair Nunes, pela ajuda nos testes experimentais.

À Dr^a Heloísa Lima Brandão por me acompanhar em testes laboratoriais.

À empresa CENTROFLORA, por ceder os corantes para os experimentos.

À empresa GOLDEN QUÍMICA, pelo suporte técnico, em especial através do Vitor.

À empresa MARISOL, pelo tempo liberado para este trabalho e pela matéria-prima cedida para a realização dos testes experimentais.

Ao CEFET-SC Unidade Jaraguá do Sul, por ceder todo o suporte físico para realização deste trabalho.

E a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

*“Morre lentamente,
quem se transforma em escravo do hábito,
repetindo todos os dias os mesmos trajetos, quem não
muda de marca....*

*Morre lentamente,
quem abandona um projeto antes de iniciá-lo,
não pergunta sobre um assunto que desconhece
ou não responde quando lhe indagam sobre algo que
sabe.*

*Evitemos a morte em doses suaves,
recordando sempre que estar vivo exige um esforço
muito maior que o simples fato de respirar”.*

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE EQUAÇÕES	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS	XV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO.....	18
1.2 ORIGEM DO TRABALHO.....	19
1.3 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	20
1.4 OBJETIVOS.....	22
1.4.1 Objetivo geral	22
1.4.2 Objetivos específicos	22
1.5 LIMITAÇÕES DO TRABALHO	23
1.6 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 FIBRAS TÊXTEIS	24
2.2 AUXILIARES PARA PROCESSOS DE TINGIMENTO DE ALGODÃO.....	24
2.3 TRATAMENTOS PRÉVIOS PARA FIBRA DE ALGODÃO	25
2.4 PRINCÍPIOS GERAIS DO TINGIMENTO	26
2.4.1 Fundamentos Teóricos.....	28
2.4.1.1 Influência da Estrutura da Fibra	28
2.4.1.1.1 Permeabilidade	29
2.4.1.1.2 Constituição Química da Fibra.....	29
2.4.2 Influência da Estrutura do Corante	31
2.4.3 Teoria Geral do Tingimento – Cinética e Termodinâmica	31
2.4.3.1 Fase Cinética	32
2.4.3.2 Fase Termodinâmica.....	34
2.5 CORANTES	36
2.5.1 História dos Corantes e dos Tingimentos	36
2.5.2 Definição, Propriedades e Estrutura Química.....	40
2.6 CORANTES DIRETOS.....	44
2.6.1 Mecanismo da Substantividade dos Corantes Diretos	46
2.6.2 Ação dos Eletrólitos.....	47
2.6.3 Efeito da Temperatura.....	49
2.6.4 Efeito da Relação de Banho	51
2.6.5 Efeito do pH.....	51
2.6.6 Solidez.....	51
2.6.7 Propriedades de Tingimento dos Corantes Diretos	53
2.6.8 Aplicação dos Corantes Diretos.....	55
2.6.8.1 Corantes Classe A	55
2.6.8.2 Corantes Classe B	55
2.6.8.3 Corantes Classe C	56
2.7 CORANTES REATIVOS.....	56
2.7.1 Mecanismo da Reação dos Corantes Reativos.....	60
2.7.2 Aplicação dos Corantes Reativos	65
2.7.2.1 Corantes a Frio - Esgotamento	65
2.7.2.2 Corantes a Quente - Esgotamento	66
2.7.3 Lavagem e Ensaboamento Posterior.....	69
2.8 CORANTES À CUBA.....	70
2.8.1 Aplicação dos Corantes à Cuba.....	73
2.8.1.1 Redução do Corante	73

2.8.1.2	Tingimento.....	74
2.8.1.3	Oxidação	75
2.8.1.4	Ensaboamento	75
2.8.1.5	Processo por Esgotamento	76
2.9	CORANTES SULFUROSOS.....	77
2.9.1	Aplicação dos Corantes Sulfurosos	79
2.10	CORANTES NATURAIS	81
2.10.1	Comportamento Tintorial - Classificação	81
2.10.2	Característica das Substâncias Corantes.....	82
2.10.3	Os Princípios Ativos com Propriedades Medicinais.....	83
2.10.4	Alfafa	84
2.10.4.1	Informações Técnicas.....	85
2.10.4.2	Propriedades Medicinais.....	86
2.10.5	Garança (Madder plant)	87
2.10.5.1	Informações Técnicas.....	88
2.10.5.2	Propriedades Medicinais.....	90
2.10.6	Pau Campeche.....	90
2.10.6.1	Informações Técnicas	91
2.10.7	Urucum.....	92
2.10.7.1	Informações Técnicas.....	95
2.10.7.2	Propriedades Medicinais.....	96
3	MATERIAIS E MÉTODOS	98
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO TINTORIAL	100
3.2	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO PRÉVIO NO RENDIMENTO DO TINGIMENTO	104
3.3	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE MORDENTES NO RESULTADO (COR E SOLIDEZ) DO TINGIMENTO	104
3.4	VERIFICAÇÃO DOS VALORES DE SOLIDEZ PARA OS TINGIMENTOS EM QUESTÃO	106
3.5	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE TINGIMENTO PARA OS CORANTES DE ALFAFA E DE URUCUM.....	108
3.6	DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE EQUILÍBRIO E DA ENTALPIA DE ADSORÇÃO PARA O CORANTE DE URUCUM NO PROCESSO DE TINGIMENTO.....	108
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO TINTORIAL	113
4.2	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO PRÉVIO NO RENDIMENTO DO TINGIMENTO	118
4.3	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE MORDENTES NO RESULTADO (COR E SOLIDEZ) DO TINGIMENTO	119
4.4	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE TINGIMENTO PARA OS CORANTES DE ALFAFA E DE URUCUM.....	124
4.5	DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE EQUILÍBRIO E DA ENTALPIA DE ADSORÇÃO PARA O CORANTE DE URUCUM NO PROCESSO DE TINGIMENTO.....	127
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	135
6	REFERÊNCIAS	138
ANEXO A.....		142
ANEXO B.....		156
ANEXO C.....		166
ANEXO D.....		173
ANEXO E.....		181
ANEXO F.....		184
ANEXO G		187

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Evolução dos corantes sintéticos.....	40
Tabela 02 – Classificação dos corantes por aplicação.....	44
Tabela 03 – Temperaturas de máxima exaustão.....	50
Tabela 04 – Valores de solidez para corantes diretos.....	52
Tabela 05 – Evolução histórica dos corantes reativos.....	58
Tabela 06 – Seleção de processo conforme a substantividade.....	64
Tabela 07 – Decomposição de <i>Rubian</i>	90
Tabela 08 – Procedimentos experimentais para determinação do comportamento tintorial.....	100
Tabela 09 – Principais mordentes e suas características.....	105
Tabela 10 – Testes utilizando mordentes.....	106
Tabela 11 – Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, R_L	110
Tabela 12 – Testes para obtenção da isoterma de equilíbrio.....	111
Tabela 13 – Resultados dos procedimentos experimentais para determinação do comportamento tintorial do Corante de Alfafa.....	113
Tabela 14 – Resultados dos procedimentos experimentais para determinação do comportamento tintorial do Corante de Urucum.....	114
Tabela 15 – Resultados dos procedimentos experimentais para substratos purgados e pré-alvejados.....	118
Tabela 16 – Resultados dos testes de solidez para os tingimentos mordentados.....	121
Tabela 17 – Resultados dos testes para patamares de 60°C e 80°C.....	125
Tabela 18 – Dados para curva de calibração Corante de Urucum.....	127
Tabela 19 – Resultados para tingimento a 60°C.....	129
Tabela 20 – Resultados para tingimento a 80°C.....	130
Tabela 21 – Resultados ajustados para tingimento a 60°C.....	130
Tabela 22 – Resultados ajustados para tingimento a 80°C.....	131
Tabela 23 – Resultados para K_L e C_∞	131
Tabela 24 – Resultados para o parâmetro R_L	134
Tabela 25 – Produção de fibras naturais no Brasil (mil toneladas).....	145

Tabela 26 – História das fibras têxteis naturais.....	146
Tabela 27 – Composição da fibra de algodão.....	150
Tabela 28 – Faixas de valores HLB e suas aplicações.....	160
Tabela 29 – Grupos hidrofílicos e lipofílicos.....	160

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Etapas do tingimento.....	31
Figura 02 - Curva de esgotamento de um tingimento.....	33
Figura 03 - Curvas isotérmicas – comportamentos de equilíbrio.....	35
Figura 04 - Grupos cromóforos.....	42
Figura 05 - Grupos auxocromos.....	42
Figura 06 - Grupos solubilizantes.....	43
Figura 07 - Modelo de estrutura dos corantes diretos e de sua fixação à celulose por pontes de Hidrogênio.....	45
Figura 08 - Isoterma para o C.I. Amarelo Direto 12 a 60°C.....	47
Figura 09 - Efeito da adição do eletrólito sobre a exaustão de corantes diretos..	48
Figura 10 - Fórmula C.I. Amarelo Direto 12.....	49
Figura 11 - Fórmula C.I. Azul Direto 1.....	49
Figura 12 - Efeito da temperatura sobre a exaustão de alguns corantes diretos..	50
Figura 13 - Primeiros corantes reativos – derivados de Cloreto Cianúrico.....	57
Figura 14 - Escala de reatividade.....	59
Figura 15 - Estrutura química de um corante bifuncional.....	60
Figura 16 - Reações por substituição.....	61
Figura 17 - Reações por adição.....	62
Figura 18 - Curvas de esgotamento e fixação.....	63
Figura 19 - Tingimento de algodão com corantes a frio – Fluorcloropirimidina....	65
Figura 20 - Tingimento de algodão com corantes a frio – Vinilsulfônico.....	66
Figura 21 - Tingimento de algodão com corantes a quente – processo tradicional.....	68
Figura 22 - Tingimento de algodão com corantes a quente – processo migração.....	68
Figura 23 - Tingimento de algodão com corantes a quente – processo “All in”...	69
Figura 24 - Corante a cuba Antraquinônico.....	71
Figura 25 - Corante Índigo e seu leuco-derivado.....	72
Figura 26 - Corante derivado do Carbazol.....	72
Figura 27 - Reação para forma leuco-derivada.....	74

Figura 28 - Reação de oxidação.....	75
Figura 29 - Processo de tingimento de Corante a Cuba por esgotamento.....	76
Figura 30 - Mecanismo de redução/oxidação de um Corante Sulfuroso.....	77
Figura 31 - Redução e oxidação do Corante Sulfuroso – formação de um Tiol...	78
Figura 32 - Reação de condensação do tiol na fase oxidativa do Corante Sulfuroso.....	78
Figura 33 - Processo de tingimento Corante Sulfuroso ecológico.....	79
Figura 34 - Oxidação para pretos.....	80
Figura 35 - Oxidação para cores.....	80
Figura 36 - Alfafa.....	85
Figura 37 - Fórmula estrutural do Corante da Alfafa.....	86
Figura 38 - Garança comum.....	87
Figura 39 - Pau Campeche.....	91
Figura 40 - Estrutura química da hematoxilina.....	92
Figura 41 - Fruto do Urucuzeiro.....	93
Figura 42 - (a) Molécula de bixina e (b) Molécula de norbixina.....	96
Figura 43 - Equipamento de tingimento infravermelho – Metal Working.....	98
Figura 44 - Espectrofotômetro Datacolor 650.....	99
Figura 45 - Gráficos de processos de tingimento.....	102
Figura 46 – Resultados para avaliação do comportamento tintorial.....	115
Figura 47 - Corpos de prova para os tingimentos e testes de solidez.....	119
Figura 48 - Resultados de leitura espectrofotométrica para solução de banho – 1% de Corante de Urucum.	126
Figura 49 - Gráfico de tingimento para Corantes Naturais.....	126
Figura 50 - Curva de calibração para o Corante de Urucum.....	128
Figura 51 - Isoterma de Langmuir – 60°C.....	132
Figura 52 - Isoterma de Langmuir – 80°C.....	132
Figura 53 - Variação de entalpia.....	133
Figura 54 - Classificação das fibras naturais.....	143
Figura 55 - Classificação das fibras químicas.....	144
Figura 56 - Estrutura de um elo da cadeia de celulose.....	147
Figura 57 - O algodoeiro.....	148
Figura 58 - Fibras de algodão presas ao capulho.....	149

Figura 59 - Esquema celular da fibra do algodão.....	152
Figura 60 - Ações oxidativas seqüenciais.....	155
Figura 61 - Arranjo das forças moleculares em um líquido.....	157
Figura 62 - Produto tensoativo.....	158
Figura 63 - Corte longitudinal de uma cápsula de Urucum.....	186

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 01 – N ^o Contatos/min – material em movimento/ banho parado....	26
Equação 02 – N ^o Contatos/min – material parado/ banho movimento.....	27
Equação 03 – N ^o Contatos/min – material em movimento/ banho movimento.....	27
Equação 04 – Lei de Fick.....	32
Equação 05 – Velocidade de tingimento.....	33
Equação 06 – % Corante hidrolisado.....	64
Equação 07 – Concentração residual de sal.....	70
Equação 08 – Isoterma de Langmuir.....	109
Equação 09 – Equação de Clausius-Clapeyron.....	109
Equação 10 – Equação do parâmetro R_L	110
Equação 11 – Equação da curva de calibração para o corante Urucum.....	128
Equação 12 – Equação rearranjada da Isoterma de Langmuir.....	131
Equação 13 – Equação da Isoterma de Langmuir – 60°C.....	131
Equação 14 – Equação da Isoterma de Langmuir – 80°C.....	131

LISTA DE SÍMBOLOS

- C_b – concentração de corante no banho
- C_f – concentração de corante na fibra
- C_∞ – concentração de corante máxima na fibra
- CA – fibra de acetato
- CAS – número de registro de um produto químico no banco de dados do Chemical Abstracts Service.
- CEL – fibra celulósica
- CH – corante hidrolisado
- CMC – Color Measurement Committee
- C.I. – *color index* – número que identifica um determinado corante
- CIE – Comissão Internacional de Iluminação (do francês *Commission Internationale de l'Eclairage*)
- CT – fibra de triacetato
- DCT – diclorotriazina
- Da – variação de cor no eixo vermelho-verde
- Db – variação de cor no eixo azul-amarelo
- DE – diferença residual de cor
- DL – variação de cor no eixo da luminosidade
- E – corante esgotado
- F – corante fixado
- FC – força colorística
- HLB – balanço lipofílico-hidrofílico
- MCT - monoclorotriazina
- PA – fibra de poliamida
- PAC – fibra de acrílico
- PES – fibra de poliéster
- S – fibra de seda
- Tg – temperatura de transição vítrea
- VS - vinilsulfônico
- WO – fibra de lã

RESUMO

A preocupação com o aspecto ecológico de produtos e processos é crescente nos dias de hoje. A degradação do meio ambiente e a utilização indevida dos recursos naturais têm causado impactos extremamente nocivos ao planeta. O uso de produtos que, de alguma forma prejudicam a saúde do homem, também é objeto de estudo nas várias áreas da ciência. O processo de tingimento têxtil utiliza produtos e processos poluentes e com alta demanda de recursos naturais. Existem alternativas de corantes provenientes de fontes naturais e renováveis, utilizados na indústria alimentícia e já utilizados no passado em artigos têxteis, que poderiam suprir parte da demanda dos tingimentos têxteis, minimizando os impactos ambientais e, quiçá, trazendo benefícios à saúde humana através de suas propriedades fitoterápicas. Os objetivos deste trabalho foram: Estudar o processo de tingimento do substrato de algodão com dois corantes naturais selecionados, Corantes de Alfafa e de Urucum, e determinar as melhores condições do processo, verificando o desempenho do produto tingido através de testes de solidez à lavagem e à luz normatizados. Estudou-se, também, a influência de diferentes processos de preparação, concluindo-se não ser esta etapa relevante no resultado do tingimento. Foi investigada a aplicação de vários mordentes, determinando-se sua influência sobre o resultado dos tingimentos, no qual significativas variações no padrão de cor e resistência à solidez e lavagem foram observadas. Para os testes de avaliação do comportamento tintorial, os resultados demonstraram que ambos os corantes são semelhantes aos corantes diretos. O processo de tingimento proposto foi compatível com os processos utilizados nesta classe de corantes. As conclusões obtidas na avaliação do comportamento tintorial foram confirmadas com a obtenção de Isotermas de Absorção de Langmuir e, a partir destas, do valor de variação de entalpia para o processo. O valor do ΔH para o caso do tingimento com Corante de Urucum foi de $\Delta H = 19 \text{ kJ/mol}$, indicando um processo de fisissorção.

Palavras-chave: Corante de Alfafa, Corante de Urucum, comportamento tintorial, tingimento, mordentes.

ABSTRACT

The concern with the ecological aspects of industrial products and processes is growing nowadays. The degradation of the environment and the improper use of the natural resources have been causing extremely dangerous impacts to the planet. The use of products that prejudice health, also are research object in several science areas. The process of textile dyeing uses pollutant products and processes and with high demand of natural resources. There are alternatives of dyes obtained from natural and renewable sources, used in the food industry and already used in the past in textile substratum, that they could supply part of the demand of the textile dyeings, minimizing the environmental impacts and maybe bringing benefits to the human health through their phytoteraptics properties. The objectives of this work were: to study the dyeing process of the cotton substratum with two natural dyes selected: dyestuff obtained from Alfalfa and from Annatto, and to determine the best conditions of the process, verifying the acting of the dyed product through solidity tests to the washing and the stability to the light. It was also studied the influence of different preparation processes, being concluded not to be this relevant stage in the result of the dyeing. The application of several mordants was investigated being determined its influence on the result of the dyeings, where significant variations in the color pattern and washing resistance were observed. Through the tests of evaluation of the dyeing behavior, the results demonstrated that both dyestuffs are similar to the direct dyes. The process of proposed dyeing was compatible with the processes used in this class of dyes. The conclusions obtained in the evaluation of the dyeing behavior were confirmed with the ones obtained with Langmuir adsorption isotherms. The enthalpy values were determined for the adsorption process. The value of the enthalpy variation for the case of the dyeing with dyestuff from Annatto was of equal to 19 kJ/mol, indicating a physisorption process.

Key-words: Alfafa dyestuff, Annatto dyestuff, dyeing behavior, dyeing process.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

As empresas estão inseridas em um mercado de intensa competitividade global, definido por D'AVENI (1985) como “Hipercompetição”. Um ambiente onde as vantagens são rapidamente criadas e erodidas.

SCHUMPETER (1982) teoriza que a concorrência centraliza-se na inovação e esta provoca um processo de destruição criativa no qual velhas estruturas são substituídas por novas, conduzindo a economia a níveis mais elevados de renda e, presumivelmente, de bem-estar social.

Não obstante a este cenário de competitividade, surge a partir do início deste século, um fato até então ignorado pelos economistas e cientistas sociais: a preocupação com os recursos naturais e não tão somente os recursos materiais, mas, também, os sociais e do capital. A julgar por seu impacto sobre o capital natural e social, a nova economia se parece mais com a próxima onda da Era Industrial do que com uma Era Pós-Industrial. A ousada afirmação é de SENGE e CARSTED (2001).

Segundo eles, os sistemas que regem os processos produtivos, inspirados nas máquinas, seguem um fluxo linear (extrair, produzir, vender, usar, descartar), não sustentável em longo prazo. Para impulsionar empreendimentos que não prejudiquem o tecido social e ambiental e sejam financeiramente viáveis, SENGE e CARSTED (2001) propõem basear-se no modelo circular dos sistemas vivos: produzir, reciclar, regenerar. Trata-se de consumir os lucros energéticos (solar, eólico) em vez de devorar o capital natural (petróleo, gás) e projetar sistemas com “desperdício zero”, nos quais o resíduo de um processo seja o nutriente de outro.

Assim, além do contexto globalizado e altamente competitivo da atualidade, torna-se imperativa a necessidade de se inovar, levando-se em consideração os aspectos ambientais envolvidos.

É neste cenário internacional de alta competitividade que está inserida a quarta atividade econômica mais importante do mundo: as indústrias têxteis e de vestuário, atrás apenas de agricultura, turismo e informática. Esta afirmação é

sustentada por SILVA (2002), que informa, ainda, que o comércio mundial da cadeia têxtil movimentava mais de 350 bilhões de dólares/ano.

Nos últimos anos, têm ocorrido grandes alterações no mercado têxtil. As culturas empresariais vêm se ajustando aos novos tempos. Estratégias estão sendo redefinidas para enfrentar os desafios da próxima década. A indústria têxtil, em razão destas grandes mudanças, sofre novas pressões.

As mudanças, que têm pressionado o mercado têxtil, referem-se ao elevado aumento de custos, novos hábitos de vida e moda, modernização da comunicação visual e maior preocupação com a qualidade de vida. A maior politização do homem e o aumento da comunicação têm provocado imposições quanto à segurança e preservação do ecossistema.

Diante deste cenário, questiona-se: é possível encontrar matérias-primas naturais e processos menos agressivos para tingimento dos tecidos de malha em algodão, de forma a serem aplicados na prática das indústrias têxteis, a fim de torná-las mais competitivas?

1.2 Origem do trabalho

O presente trabalho origina-se na necessidade de enriquecer as atuais técnicas de tingimento de tecidos de malhas em algodão existentes nas empresas têxteis brasileiras, propiciando a estas empresas diferenciação. Não somente para defender-se da competição global, mas principalmente, acelerar os processos de mudanças, tendo a utilização de matérias-primas e insumos naturais como o elemento motriz e a base para um sucesso competitivo.

Desde a antiguidade, já existiam tingimentos com corantes naturais. Entretanto, estes processos eram realizados de forma artesanal e destinados a produtos para os quais não se observava a exigência de padrões de qualidade como nos dias atuais. Ou melhor, estes produtos tintos com corantes naturais não podiam ser comparados ao desempenho dos tintos com corantes artificiais, pois estes ainda não existiam. A igualização do tingimento, a reprodução da cor, a solidez de forma geral não podiam ser comparados. Mas, como tingir tecidos de malha de algodão com corantes naturais, de maneira assertiva, sem gerar

problemas de qualidade e atingindo níveis de exigência aceitáveis quanto aos padrões de qualidade?

O presente trabalho traz o desenvolvimento de um modelo que responde a essa necessidade, bem como a metodologia que poderá ser seguida para a determinação de parâmetros de processos para outros corantes naturais não estudados neste trabalho.

1.3 Justificativa do trabalho

Para as empresas industriais de maneira geral, em especial as indústrias têxteis, a alta eficiência e a inovação no produto é fator relevante para o seu sucesso. Nas empresas têxteis catarinenses de perfil inovador, a aplicação dos processos de tingimento dos tecidos de malha, com matérias-primas naturais, pode levar à obtenção de desempenho produtivo superior, diferenciação do produto e até ampliação de mercado, atingindo fatias antes não exploradas.

Observa-se que, somente a partir dos anos 90, os empresários do setor têxtil se mostraram preocupados com o posicionamento das suas empresas perante a abertura do mercado internacional. Nesse mesmo período, o mundo percebe que o novo século é a era da preservação dos recursos ambientais e da qualidade de vida, ou seja, aumenta-se em escala geométrica a complexidade dos produtos, dos mercados e da logística como um todo. Além disso, a diferenciação dos produtos vem sendo vista como um caminho para a satisfação dos clientes, principalmente no mundo da moda.

A maior valorização pelo homem da saúde e, conseqüentemente da qualidade de vida, a modernização da comunicação visual e maior politização têm provocado imposições quanto à segurança e preservação do ecossistema.

O grande desafio destas empresas está em viabilizar matérias-primas e processos que minimizem os impactos ambientais, utilizem fontes naturais e renováveis e, ainda, possam ter como vantagem competitiva funcionalidades que, de alguma forma, melhorem a qualidade de vida do ser humano. Em se tratando de tecido tinto de malha em algodão, o processo com maior impacto ambiental e utilização de recursos naturais é o processo de tingimento, bem como os insumos utilizados nele.

É, portanto, neste ponto que reside o desafio maior. Tornar-se-á diferenciada a empresa que dominar os processos de tingimento com matérias-primas e insumos naturais como um item de vantagem competitiva frente a produtos convencionais, podendo explorar, inclusive, aspectos de funcionalidades fitoterápicas presentes em alguns corantes.

O trabalho experimental, realizado no presente projeto, baseia-se nas pesquisas e ensaios efetuados na empresa e instituição em que trabalhou a pesquisadora: Marisol S.A. e CEFET/SC – Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina - Unidade Jaraguá do Sul, onde se pode construir uma base de dados composta por ensaios laboratoriais.

De forma resumida, pode-se dizer que as principais justificativas que motivaram o presente trabalho são:

- a) Obtenção de um produto têxtil diferenciado;
- b) Grandes reduções de consumo de produtos químicos agressivos e poluentes;
- c) Alternativa de processo com menor impacto ambiental na utilização dos recursos naturais;
- d) O corante natural, dependendo de sua composição, poderá proporcionar ao produto uma atuação fitoterápica, contribuindo de alguma forma com a qualidade de vida do indivíduo usuário do produto;
- e) Em especial o Urucum é um corante com grande potencial produtivo no Brasil;
- f) O algodão, apesar de ter perdido nos últimos 20 anos, parte da sua fatia de mercado, continua sendo a fibra têxtil de mais consumida no mundo (IEMI, 2003) e
- g) As indústrias têxteis da região do Vale do Itajaí e do Itapocu são tradicionalmente algodoeiras.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento tintorial de corantes naturais no processo de tingimento de substrato de algodão. Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante no substrato têxtil.

1.4.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos estão atrelados ao entendimento de quais variáveis, como por exemplo: tempo, temperatura, presença de eletrólito entre outras, e de que forma elas afetam o tingimento dos tecidos de malha em algodão com corantes naturais. Para o caso deste estudo aprofundou-se o trabalho considerando o Corante de Urucum. Assim sendo:

- a) estudar o comportamento tintorial dos Corantes de Urucum e de Alfafa, e identificar a que classe de corante artificial eles mais se aproximam;
- b) determinar os parâmetros de processo de tingimento para os Corantes de Urucum e de Alfafa, bem como os insumos a serem utilizados a fim de atingir níveis de solidez da cor aceitáveis;
- c) avaliar a interferência de processos de purga e pré-alvejamento no resultado de cor dos tingimentos;
- d) verificar na literatura a existência de propriedades fitoterápicas nos princípios ativos corantes;
- e) determinar a variação de entalpia do processo através da isoterma de Langmuir e validar numericamente os resultados obtidos no estudo do comportamento tintorial.

Esta dissertação mostrará que o processo de tingimento com corantes naturais é viável industrialmente para ser produzido com padrões de qualidade aceitáveis e com a possibilidade de exploração de aspectos funcionais do produto com foco na qualidade de vida.

1.5 Limitações do trabalho

O presente estudo trabalha com limitações ligadas à amplitude da análise, à amostra utilizada e ao banco de dados, para representar o modelo do processo proposto.

Os parâmetros de processo apresentados limitam-se ao âmbito dos Corantes de Urucum e de Alfafa em tecidos de malha em fibra 100% algodão.

1.6 Estrutura do trabalho

Este trabalho está estruturado em seis (6) capítulos. O capítulo inicial de INTRODUÇÃO expõe a origem do trabalho, sua justificativa, o objetivo geral e os objetivos específicos, bem como suas limitações.

Os capítulos seguintes estão organizados como a seguir:

- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, cujo embasamento teórico serviu de orientação para os ensaios;
- MATERIAIS E MÉTODOS, o qual descreve os materiais e procedimentos utilizados;
- RESULTADOS E DISCUSSÃO, no qual estão dispostos os valores encontrados e suas interpretações;
- CONCLUSÃO E SUGESTÕES;
- REFERÊNCIAS.

Alguns embasamentos teóricos encontram-se nos anexos a fim de serem utilizados somente para complementação dos conhecimentos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo fará uma exposição dos vários itens envolvidos no processo de tingimento, dando ênfase aos conhecimentos a respeito dos corantes artificiais e naturais existentes. Outros itens, relacionados aos conhecimentos têxteis, estão dispostos em anexo para consulta, caso o leitor sinta necessidade de esclarecimento. Esta revisão dos conteúdos é necessária para que se possa determinar os caminhos para o estudo do Corante de Urucum e do Corante de Alfafa, principal foco de trabalho.

2.1 Fibras Têxteis

Cada fibra possui características e propriedades diferentes, sejam as dimensões de suas cadeias moleculares, cristalinidade, cores, massa específica, ponto de fusão ou transição vítrea, elasticidade, hidrofiliidade e muitas outras propriedades que irão conferir aos tecidos aplicações diversas. Daí a grande importância de se conhecer de forma profunda as fibras têxteis e seus aspectos técnicos, a fim de selecionar a fibra e os processos adequados para se atingir os objetivos desejados. Desta forma, o Anexo A contempla uma descrição teórica a respeito de fibras naturais, em especial do Algodão. Estão sintetizadas, neste anexo, as propriedades e as ações química e física sobre a fibra do algodão.

2.2 Auxiliares para Processos de Tingimento de Algodão

Para o processamento das fibras celulósicas na Tinturaria, são empregados produtos auxiliares que proporcionarão uma limpeza às fibras e as prepararão para receber os corantes. Alguns produtos também auxiliam no transporte do corante para a fibra e na fixação destes na fibra.

Para o processamento do algodão, os principais produtos químicos auxiliares empregados são: detergentes e umectantes, dispersantes, seqüestrantes, álcalis, ácidos, eletrólitos, oxidantes, redutores, entre outros. O

Anexo B traz informações a respeito dos tensoativos, mordentes e produtos diversos.

2.3 Tratamentos Prévios para Fibra de Algodão

As fibras de algodão contêm de 5 a 6% de impurezas de diversos gêneros. Além da cor amarelada, devido aos corantes naturais e alterações químicas ocorridas na celulose, deve-se considerar que o algodão possui impurezas não fibrosas derivadas dos processos de extração das fibras no descaroçamento e na limpeza mecânica, como pedaços de caroço, restos vegetais de caules e folhas, etc. Estas últimas impurezas podem chegar a compor de 10 a 14% do peso das fibras (ALFIERI, 1991).

Por estes motivos, mesmo considerando os processos de limpeza mecânica incluídos na fabricação dos fios, pode haver facilmente perdas da ordem de até 10% de massa no algodão em função dos processos químicos e físicos envolvidos nos tratamentos prévios ao tingimento.

Podem-se dividir as impurezas em:

- Substâncias solúveis em água: de fácil eliminação por lavagem;
- Substâncias do tipo gorduras e ceras: concedem ao algodão o caráter hidrófobo e são eliminadas por cozinhamento alcalino;
- Pigmentos corantes que dão ao algodão um aspecto amarelado-acinzentado e restos de cascas que formam pontos escuros na superfície do tecido. A eliminação total destas impurezas é realizada através de oxidação.

Os tratamentos prévios são realizados com os objetivos de assegurar ao artigo aspecto limpo e hidrófilo e possibilitar o tingimento de forma igualizada e reprodutível. Isso facilita o acesso do corante à fibra, favorecendo as ligações, o que, na maioria dos casos, aumenta o rendimento da cor.

Os principais tratamentos prévios empregados são chamuscagem, desengomagem, purga e alveijamento. Normalmente, estas operações são aplicadas em substratos crus; porém, alguns deles, como a purga e o alveijamento, podem ser aplicados também em tecidos tintos ou até em peças confeccionadas. No Anexo C estão descritos os principais processos.

2.4 Princípios Gerais do Tingimento

O tingimento consiste em uma modificação física ou química do substrato, de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor. Os produtos que causam esta modificação são os corantes. O tingimento se faz, normalmente, em meio aquoso em um dos dois sistemas básicos:

- Contínuo: a solução de corante é aplicada por impregnação sobre o material têxtil e espremida mecanicamente (foulardagem). Nas receitas, a concentração de corante é expressa em g/L. A boa igualização dos tingimentos é dependente das instalações mecânicas.

O tingimento, em seguida, é fixado de várias formas:

- calor seco (ar quente) – Pad Dry;
 - calor úmido (vapor) – Pad-Steam;
 - repouso a frio – Pad-Batch;
 - repouso a quente – Pad-Roll;
 - banho novo – Pad-Jigg.
- Esgotamento: o corante se desloca do banho para a fibra. Neste caso, o banho de tingimento é sempre várias vezes mais volumoso que o peso do substrato. Por esta razão, nas receitas, a quantidade de corante é indicada em percentual sobre o peso do material têxtil. Para que haja uma boa igualização deve-se observar: o número de contatos entre banho e substrato, a velocidade de montagem e a migração do corante.

O número de contatos entre banho e substrato é uma variável parametrizada pela máquina de tingir. No tingimento por esgotamento, diferenciam-se três sistemas de circulação:

- Material têxtil em movimento – banho parado (A): As máquinas que possuem este sistema são Barcas e Jiggers. O número de contatos/min entre banho e substrato é dado pela Equação 01.

$$C = \frac{V}{m} \quad (01)$$

onde:

C = nº de contatos/min;

V = velocidade do substrato em metros/min;

M = comprimento em metros do substrato.

- Material têxtil parado – banho em movimento (circulando) (B): As máquinas que possuem este sistema são turbos, armários para fios e autoclaves. O número de contatos/min entre banho e substrato é dado pela Equação 02.

$$C = \frac{F}{L} \quad (02)$$

onde:

C = nº de contatos/min;

F = fluxo do banho em litros/min;

L = volume do banho em litros.

- Material têxtil em movimento – banho em movimento (C): As máquinas que possuem este sistema são Jets, Jigg Flow e Over Flow. O número de contatos/min entre banho e substrato é dado pela Equação 03.

$$C = \frac{F}{L} \pm \frac{V}{m} \quad (03)$$

onde:

- + banho e substrato circulam em contracorrente;
- banho e substrato circulam no mesmo sentido.

O sistema **A** possibilita uma circulação fraca. Os sistemas **B** e **C**, devido às modernas técnicas de bombeamento, provocam uma vigorosa movimentação do banho provocando uma melhor igualização do tingimento.

2.4.1 Fundamentos Teóricos

A princípio, o processo de tingimento ocorre em três etapas:

- 1 – Passagem do corante do banho de tingimento para a superfície da fibra.
- 2 – Adsorção do corante através de regiões acessíveis da fibra.
- 3 – Difusão do corante na fibra.

Neste processo, devido à grande interação corante/fibra, tratar-se-á da influência da estrutura da fibra, da influência da estrutura do corante e da teoria geral do tingimento – cinética e termodinâmica.

2.4.1.1 Influência da Estrutura da Fibra

Segundo BURDETT, a difusão dos corantes nas fibras e sua adsorção dependem fortemente da estrutura física e química da fibra e de sua capacidade de ser modificada antes ou durante o tingimento.

Fibras têxteis são polímeros de alto peso molecular, que contêm regiões em variado grau de ordem ou desordem molecular. Ao se correlacionar a estrutura da fibra com o comportamento tintorial, são consideradas duas principais características estruturais da fibra, as quais governam a capacidade de tingir:

- Permeabilidade: é a facilidade com que as moléculas do corante se difundem na fibra. Está relacionada com a estrutura física da fibra.
- Constituição química da fibra: grupos funcionais presentes nas cadeias moleculares da fibra.

Estas características são em grande parte determinadas na fabricação ou no crescimento da fibra. Além destas duas características, são também importantes o tratamento prévio e condições de processo (pH, temperatura, tempo, etc.) e o corante.

2.4.1.1.1 Permeabilidade

A permeabilidade das fibras depende da proporção entre regiões amorfas e cristalinas, da orientação molecular, do tratamento prévio e, em alguns casos, da temperatura de transição vítrea (T_g).

Os corantes, devido à maior facilidade de penetração, são adsorvidos através das regiões amorfas e, posteriormente, difundem-se por toda a fibra. Assim, uma maior proporção de regiões cristalinas diminui a permeabilidade.

Em todas as fibras variam as relações entre regiões cristalinas e regiões amorfas. As regiões cristalinas proporcionam tenacidade e rigidez, enquanto as amorfas proporcionam permeabilidade e flexibilidade. Esta proporção é inerente à formação nas fibras naturais enquanto pode ser controlada durante o processo de fabricação nas fibras químicas.

Fibras químicas, em razão dos processos de estiragem em sua fabricação, normalmente possuem maior orientação molecular, o que dificultará a permeabilidade. A estiragem de filamentos de poliamida, por exemplo, causa um decréscimo na absorção de corantes, portanto, o grau de regularidade das cadeias poliméricas apresenta-se em duas formas de ordem física diferentes, porém relacionadas: orientação e cristalinidade. Ambas são significativas por afetarem fortemente a cinética e o equilíbrio da adsorção dos corantes pelas fibras.

Tratamentos prévios, como mercerização do algodão, cloragem da lã ou termofixação do poliéster, provocam alterações na estrutura da fibra, influenciando nas propriedades tintoriais.

Na temperatura de transição vítrea ocorre mudança do estado vítreo para um estado flexível. Acredita-se que, em nível molecular, ocorre um aumento do grau de rotação dos segmentos poliméricos e certo relaxamento na orientação das cadeias moleculares da fibra.

2.4.1.1.2 Constituição Química da Fibra

A presença de grupos funcionais está relacionada à constituição química da fibra. Estes grupos influenciam no comportamento tintorial conforme o tipo, concentração, distribuição e grau de ionização.

Outro fato a ser considerado é o meio aquoso, no qual ocorre a maioria dos processos de tingimento. O grau de intumescimento das fibras têxteis imersas em água relaciona-se com a composição química da fibra e, conseqüentemente, com a capacidade tintorial. Por exemplo, a penetração de corantes iônicos solúveis em água através de regiões acessíveis é muito dependente da absorção de água.

A facilidade de penetração de corantes em uma fibra depende da interação fibra/água. Em geral, as fibras hidrofílicas, como o algodão, aceitam corantes iônicos solúveis em água. Por outro lado, fibras hidrofóbicas, como o poliéster, que não intumescem em água, são permeáveis somente a corantes não iônicos de muito baixa hidrossolubilidade.

As fibras hidrofílicas contêm grupos polares que ionizam em água e têm uma proporção relativamente alta de regiões amorfas, o que aumenta a acessibilidade aos corantes. Este aspecto é de fundamental importância. A falta de capacidade de inchar de algumas fibras vem da presença de poucos grupos polares ou da ausência dos mesmos (polipropileno, acetato e triacetato de celulose) ou, ainda, da inacessibilidade de grupos polares devido à alta cristalinidade e/ou orientação (poliéster, acrílico e poliamida). O *regain* baixíssimo de 0,4% para fibras de poliéster vem da inacessibilidade dos grupos funcionais polares da fibra, particularmente dos grupos terminais OH em virtude de sua cristalinidade.

Fibras hidrofóbicas não podem ser tintas com corantes de alta solubilidade em água, pois a ionização, e assim o comportamento fortemente polar dos corantes, produz uma reação adversa entre corante e fibra.

Os grupos funcionais presentes ou introduzidos na fibra influenciam na afinidade pelo corante. As alterações na constituição química da fibra são acompanhadas por mudanças na estrutura física e, em conseqüência, estas duas variáveis são responsáveis por alterações nas propriedades tintoriais.

Tem-se, como exemplo desta situação, a modificação química da celulose por acetilação. A esterificação da celulose por acetilação, ou seja, substituição de grupos OH por grupos acetil, altera as propriedades tintoriais da fibra. Conforme aumenta o grau de acetilação, diminui a afinidade dos corantes aniônicos solúveis em água (corantes diretos) e aumenta a dos corantes não iônicos (corantes dispersos).

2.4.2 Influência da Estrutura do Corante

A estrutura química e espacial do corante influencia na velocidade do tingimento. Devido aos corantes conterem uma grande variedade de grupos funcionais capazes de interagir com a fibra, é difícil prever a forma de atração das moléculas de corante com a fibra. Ambos possuem grupos capazes de interagir por atração polar ou não polar.

Na interação corante/fibra, ocorrem fenômenos físicos e químicos como:

- Fenômenos físicos: atração elétrica, estado de agregação (solução molecular, solução coloidal e dispersão), intumescimento da fibra, adsorção do corante, difusão do corante e solução de sólido em sólido.
- Fenômenos químicos: ligações por Pontes de Hidrogênio, ligações iônicas, ligações covalentes, produção de corante na fibra por reação de diazotação e copulação, solubilização do corante por redução com posterior insolubilização por oxidação.

2.4.3 Teoria Geral do Tingimento – Cinética e Termodinâmica

Para melhor compreensão do processo de tingimento, este é separado em duas etapas, conforme Figura 01:

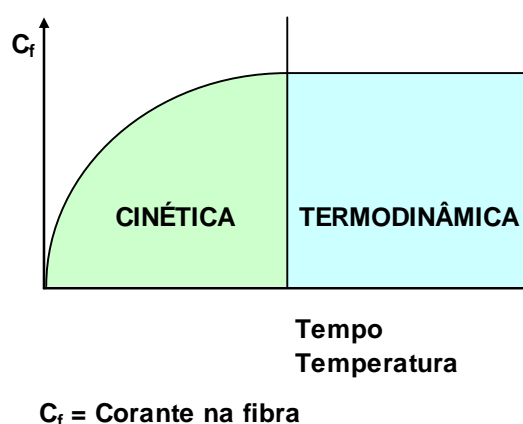


Figura 01 – Etapas do tingimento.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000).

- Fase cinética: fase em que se determina a velocidade de deslocamento do corante para a superfície da fibra, a sua velocidade de adsorção e de difusão dentro dela e as influências de concentração de corante e eletrólitos, pH, temperatura e relação de banho sobre estas velocidades.
- Fase termodinâmica: etapa que estuda os fatores que motivam a fixação do corante na fibra e que são chamados de afinidade.

2.4.3.1 Fase Cinética

Segundo SALEM (2000), nesta fase ocorrem a transferência do corante do banho para a fibra, a adsorção deste na superfície da fibra e a difusão para o interior. A difusão ocorre conforme a Lei de Fick, que é dada pela Equação 04.

$$\frac{ds}{dt} = -D * A * \frac{dc}{dx} \quad (04)$$

onde:

ds/dt = velocidade de difusão;

dc/dx = gradiente de concentração;

D = coeficiente de difusão;

A = área.

Na fase cinética ocorre a maior parte dos problemas de tingimento. O fator determinante para um tingimento igualizado e bem difundido reside no controle da velocidade de adsorção do corante pela fibra.

Geralmente se confunde a velocidade em que o processo ocorre e a grandeza da força motriz que provoca o processo. No tingimento, admite-se como força motriz a afinidade, que é responsável pela ocorrência do fenômeno. Além da afinidade, tem-se um parâmetro de velocidade ou grau de resistência à difusão do corante no interior da fibra. A forma mais simples de expressar esta idéia é através

da Equação 05, onde F_t corresponde ao parâmetro de afinidade e $1/R$ ao parâmetro de velocidade.

$$V_t = \frac{F_t}{R} \quad (05)$$

onde:

V_t = velocidade de tingimento;

F_t = força motriz de tingimento;

R = resistência à penetração das moléculas de corante.

A velocidade instantânea do tingimento, portanto, depende de dois fatores:

- parâmetro de velocidade diretamente ligado à cinética;
- parâmetro de afinidade ligado à termodinâmica do processo.

A velocidade de tingimento deve ser criteriosamente confeccionada em forma de uma curva, considerando substrato, produtos e máquina. Esta curva deve expressar o tempo de tingimento em função da percentagem total de corante que montará ao alcançar o equilíbrio (E_c), tanto quanto o tempo requerido para alcançar meio esgotamento ($E_\infty/2$). A forma desta curva dependerá das condições de tingimento, variações de temperatura, pH, eletrólitos, etc, conforme Figura 02.

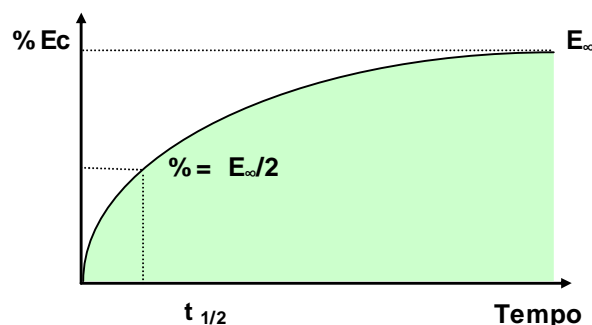


Figura 02 – Curva de esgotamento de um tingimento.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000)

2.4.3.2 Fase Termodinâmica

As moléculas de qualquer composto, sejam na forma de gás, líquido ou solução, encontram-se em tal grau de liberdade de movimentação que tendem a distribuir-se sobre o volume máximo acessível a elas. Ao proporcionar-lhes um maior volume, tratarão de distribuir-se no volume total. Para reduzir o espaço ocupado, faz-se necessária uma força externa.

A tendência de um sistema passar espontaneamente de um estado de alta energia a outro de menor energia é estudado pela termodinâmica. Esta ciência relaciona as mudanças de energia no início e fim de um processo, quando ocorre o equilíbrio, não considerando as fases intermediárias.

Em um sistema de tingimento, pareceria existir uma contradição ao princípio de liberdade de movimento: uma solução relativamente diluída de corante se transfere em pouco tempo para um espaço bem mais reduzido na fibra. Uma força intervém para conduzir as moléculas dos corantes a permanecer na fibra. Esta força é conhecida como afinidade.

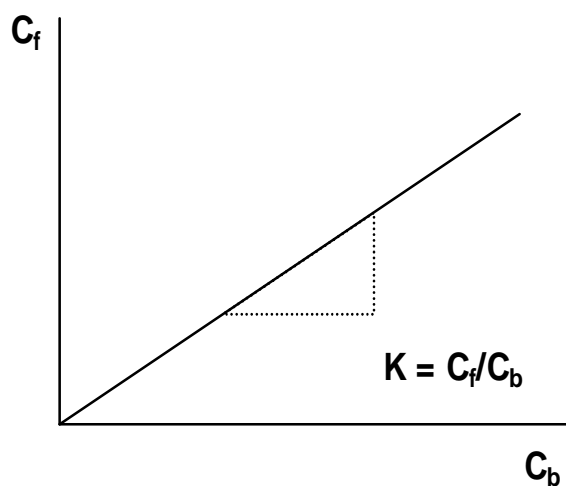
A permanência do corante na fibra é afetada por vários fatores:

- Vibração da estrutura molecular da fibra, a cada momento tomando novas configurações;
- Constante bombardeio do corante pelas moléculas de água dificultando sua fixação na fibra;
- Aumento da vibração das moléculas e do bombardeio das moléculas de água com aumento da temperatura do sistema.

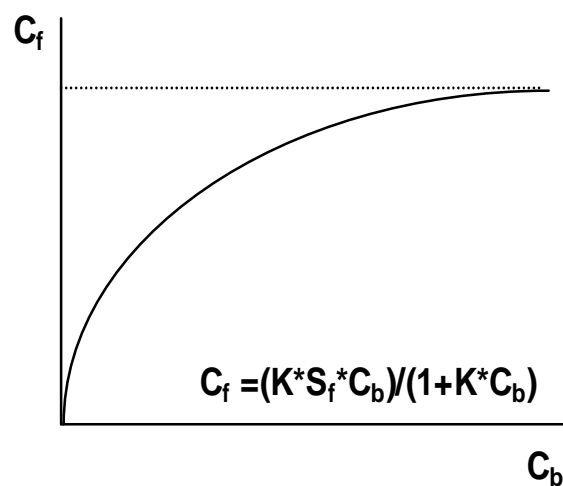
Estes fatores influenciam no esgotamento e justificam por que o rendimento não é total nem a solidez aos tratamentos úmidos é absoluta.

Após a fase cinética, o corante entra em equilíbrio entre fibra e banho, o que constitui a fase termodinâmica. No estado de equilíbrio, a relação corante fibra/corante banho é expressa por uma constante de equilíbrio **K**.

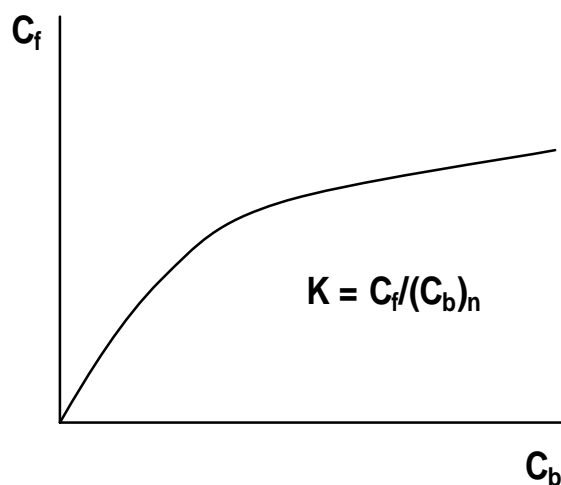
Três comportamentos de equilíbrio são representados por curvas isotérmicas mostradas na Figura 03. Elas são afetadas de diferentes formas por pH, eletrólitos, auxiliares de tingimento e temperatura. Cada curva isotérmica exprime a relação entre corante na fibra (**C_f**) e corante remanescente no banho (**C_b**). **S_f** representa o limite de saturação quando a fibra tem sítios limitados e **K** é a constante de equilíbrio.



Curva isotérmica de Nerst



Curva isotérmica de Langmuir



Curva isotérmica de Freundlich

Figura 03 – Curvas isotérmicas – comportamentos de equilíbrio.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000)

A curva isotérmica de Nerst é a curva de equilíbrio de corantes e fibras não iônicas. A distribuição é por solubilidade do corante na fibra, como nos corantes dispersos na fibra de poliéster.

Na curva isotérmica de Langmuir, corantes e fibras têm polaridades opostas e interagem fortemente. Os corantes têm afinidade específica e um limite de saturação – a fibra tem sítios limitados. Esta curva representa o equilíbrio entre corantes ácidos e lã, corantes ácidos e poliamida e corantes catiônicos e fibras acrílicas.

Na curva isotérmica de Freundlich, o corante e a fibra têm a mesma polaridade. A interação corante/fibra é fraca e as ligações são por pontes de Hidrogênio e forças de Van der Waals. Esta curva representa o equilíbrio entre corantes diretos e fibras celulósicas.

2.5 Corantes

Para este estudo, são de interesse os corantes aplicáveis às fibras celulósicas, tais como corantes diretos, corantes sulfurosos, corantes à tina, corantes azóicos, corantes reativos e corantes naturais. Entretanto, os mais relevantes em termos de volume de aplicação, atualmente, são os corantes diretos, sulfurosos e reativos.

2.5.1 História dos Corantes e dos Tingimentos

Acredita-se que tingimentos já eram praticados antes de 3000 A.C. na China, apesar de não haver provas conclusivas. Segundo TROTMAN (1984), o registro mais recente vem da Índia, data de 2.500 a.C. e contém referências de seda colorida e bordados dourados, das quais se conclui que tingimento era uma prática já conhecida e utilizada. A técnica de tingimento foi transmitida através do Irã para o Egito. E entre os registros das civilizações antigas, os do Egito foram mais bem preservados. Através das pinturas de paredes nas tumbas, pode-se inferir que, por volta de 3.000 a.C. os egípcios faziam tapetes coloridos, os quais eram pendurados em suas paredes. Também se infere que o cardo (*Centaurea*

melitensis), planta de flores amarelas, era utilizado em 2.500 a.C. para produzir cores vermelhas e amarelas. Cerca de 1.450 a.C., os egípcios produziam material têxtil de estrutura muito delicada e eram capazes de tingi-lo com uma ampla gama de diferentes cores. O distintivo dos patrícios Romanos – *Tyrian Purple* - teve sua origem na cidade fenícia de Tyre. Muitos conhecimentos do tingimento clássico foram escritos por Plínio, que deixou registradas receitas utilizadas nesta época. Há, também, uma oficina de tingimento escavada em Pompéia. As paredes são decoradas com murais ilustrando como eles executavam várias operações. É interessante observar que uma das ilustrações é de Mercúrio ,portando, uma mala de dinheiro, símbolo do fato de que, naqueles dias, tingimento era uma atividade lucrativa.

Até a metade do último século, todos os corantes eram obtidos de fontes naturais. O Corante Alizarina, obtido das raízes de Garança (*madder plant*), foi utilizado na Índia por muito tempo. Alguns destes produtos naturais foram exportados para países vizinhos, dos quais se espalharam para a Europa.

A maioria dos corantes naturais na época medieval não era capaz de produzir cores permanentes em têxteis. As fibras necessitavam ser preparadas para a recepção dos corantes através da impregnação de óxidos de metais, tais como o alumínio, o ferro ou o estanho. Estas substâncias eram conhecidas como “mordentes”. Este nome foi considerado apropriado porque se acreditava que o óxido “mordia” o corante e prendia-o na fibra.

O Corante Alizarina, proveniente da Garnaça, a qual era cultivada por toda Europa e leste da Índia, produzia um vermelho leve se aplicado com óxido de alumínio, ou um roxo quase preto, se aplicado com óxido de ferro.

O descobrimento do hemisfério ocidental e a abertura de rotas de navegação para as Américas trouxeram novos corantes naturais para o mercado da Europa. Entre eles está o “Pau-Brasil”, que contém um corante solúvel em água, que produz vermelho com a utilização de óxido de alumínio, marrom com óxido de ferro e rosa com óxido de estanho.

Outro corante, a Cochonilha, veio da Europa para o México, e era obtido do inseto fêmea da espécie *Coccus cacti*, produzindo uma cor vermelha intensa com óxido de alumínio.

No ano de 1856, um evento modificou as práticas de tingimento. A nova era foi iniciada por Willian Perkin, filho de um construtor de Londres, que estava

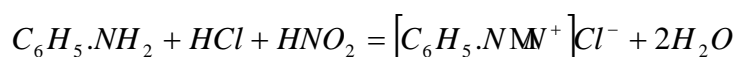
inicialmente destinado a seguir os passos de seu pai. Ele foi enviado à Escola da Cidade de Londres, uma das poucas que ensinava ciências nestes tempos. Seu professor notou sua aptidão para química e o recomendou para continuação dos estudos com o cientista alemão Hoffmann.

Hoffmann dirigiu seus estudos para a síntese do quinino e Perkin executou a reação. Em seus experimentos, ele oxidou anilina com bicromato de potássio e obteve um precipitado preto. Quando este material foi extraído com etanol, uma solução púrpura foi obtida, e mais alguns experimentos convenceram-no que ele havia produzido um corante. Esta substância derivou de um produto inicial orgânico simples, obtido a partir de uma destilação de hulha. Acidentalmente Perkin havia sintetizado a malveína.

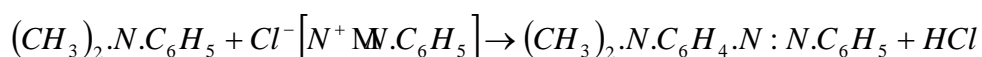
Os primeiros corantes sintéticos pertenceram à classificação de básicos ou catiônicos, assim chamados pois o “íon colorido” era um cátion. Em 1892, Nicholson produziu o ácido sulfônico, criando uma nova classe de corantes ácidos ou aniônicos.

A Alizarina possui referências que indicam que foi um dos corantes naturais mais utilizados nos tempos medievais. Em 1868, Graebe e Liebermann na Alemanha, e Perkin, na Inglaterra, quase simultaneamente descobriram métodos de sintetizar a Alizarina. Perkin iniciou a produção de Alizarina em 1869 e Graebe e Liebermann, um ano mais tarde.

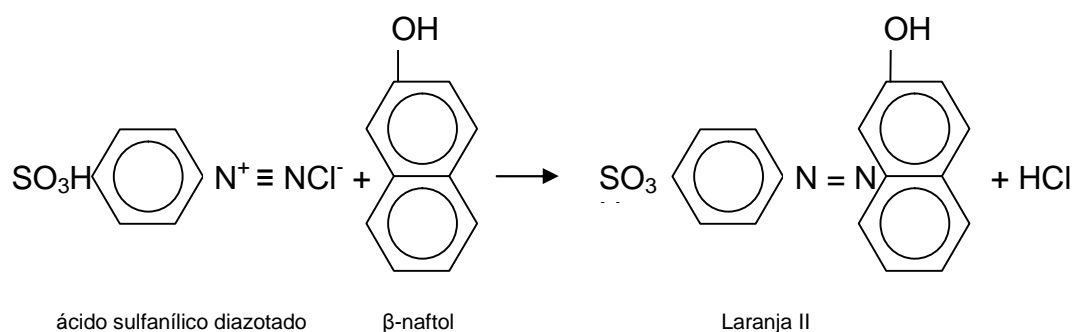
Em 1858, uma descoberta importante foi realizada por Peter Griess. Ele descobriu a reação de diazotação. Quando aminas primárias são tratadas com ácido nítrico, elas formam sais diazos como ilustrado na equação a seguir:



A propriedade importante deste composto é que ele irá se ligar com aminas aromáticas e derivados de hidróxidos para formar produtos altamente coloridos, os quais, quando solubilizados por sulfonação, dão origem a uma grande gama de corantes conhecidos como corantes “azo”. Um exemplo deste tipo de reação é dado pelo exemplo a seguir:



O corante Laranja II (C.I. Laranja 7) é um exemplo de um corante ácido preparado pela ligação do ácido sulfanílico diazotado com β -naftol:



Até 1884, todos os corantes sintéticos existentes não eram substantivos para o algodão, o qual era tinto por processos complexos e longos. Havia a necessidade de métodos simples para produção de roupas em massa com o advento da Revolução Industrial. Nesta época, Böttiger preparou Vermelho Congo e descobriu que este corante tingia o algodão simplesmente fervendo o substrato em uma solução de corante. Logo surgiram vários corantes similares, chamados corantes diretos, os quais são utilizados até hoje em muitas aplicações. O ponto fraco desta classe de corantes era a falta de solidez à lavagem e a outros tratamentos úmidos.

Muitas pesquisas foram realizadas a fim de obter corantes para celulose com maior resistência a tratamentos úmidos. Em 1954, Ratte e Stevens descobriram os corantes que continham grupos diclorotriazinil, os quais formavam ligações covalentes com a celulose através do aumento do pH. Esses eram os primeiros corantes reativos, que eram específicos para celulose. Com o avanço das investigações, outros grupos reativos foram incorporados às moléculas de corantes, estendendo a aplicação destes corantes às fibras protéicas.

Na Tabela 01 tem-se um resumo dos principais eventos da evolução dos corantes sintéticos. Atualmente, são muitas as opções de corantes com excelentes valores para as propriedades de solidez a tratamentos úmidos, solidez à luz, etc., com processos simplificados para as diversas fibras existentes no mercado.

Tabela 01 – Evolução dos corantes sintéticos.

Ano	Ocorrência
1856	Síntese da Malveína (Perkin)
1858	Reação de diazotação (Griess)
1859	Síntese da Magenta (Verguin)
1862	Reação de sulfonação (Nicholson)
1873	1º Corante sulfuroso (Croissant e Brentoniere)
1876	Síntese da Crisoidina: 1º corante azo
1880	Síntese da Alizarina
1880	1º Corante azóico (Thomas e Robert Holiday)
1884	1º Corante direto – Vermelho Congo
1894	Síntese do Índigo
1901	1º Corante à Tina
1922	Corantes indigosois (tina pré-reduzidos)
1924	Corantes dispersos
1935	Corantes de ftalocianina
1956	Corantes reativos: DCT
1960	Corantes catiônicos modificados

Fonte: Salem, 2000.

2.5.2 Definição, Propriedades e Estrutura Química

Segundo SALEM (2000), matérias corantes são compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, de forma que a cor seja relativamente resistente à degradação causada pela luz e sólida a tratamentos úmidos.

Conforme ARAÚJO E CASTRO (1987), as substâncias corantes têm a propriedade de absorver somente determinadas radiações, difundindo as restantes, provocando a sensação de cor.

Elas podem ser classificadas em:

- Corantes: substâncias solúveis ou dispersáveis no meio de aplicação. No tingimento, são adsorvidos e difundem para o interior da fibra. Há interações físico-químicas entre corante e fibra.
- Pigmentos: substâncias insolúveis em água. São aplicados na superfície da fibra e fixados mediante resinas sintéticas.

Algumas propriedades relacionadas aos corantes foram definidas para que se possa avaliar o comportamento tintorial destes e encontrar o melhor processo de tingimento. São elas:

- Substantividade: é a capacidade do corante de se deslocar do banho de tingimento para a fibra.
- Reatividade: é a capacidade de reagir com a fibra. A reatividade é medida pela velocidade da reação em função da concentração de álcali e da temperatura. Quanto maior a concentração de alcalina ou a temperatura que o corante necessita para reagir, menor a sua reatividade.

Além delas, outras propriedades são necessárias para que o corante seja útil para aplicação têxtil. Entre elas, tem-se: cor intensa, afinidade (substantividade ou reatividade), solubilidade permanente/temporária ou dispersabilidade, difundibilidade e solidez.

Também a constituição química dos corantes possui alguns aspectos importantes que influenciam no processo de tingimento e na solidez à luz e a tratamentos úmidos. O tamanho da molécula, os grupos funcionais presentes, a planeidade e o número de grupos iônicos interferem na difusão da mesma pela fibra e, conseqüentemente, na solidez do substrato tinto.

Os grupos funcionais são divididos em:

- Grupos cromóforos: são responsáveis pela cor. Na Figura 04, estão alguns exemplos.

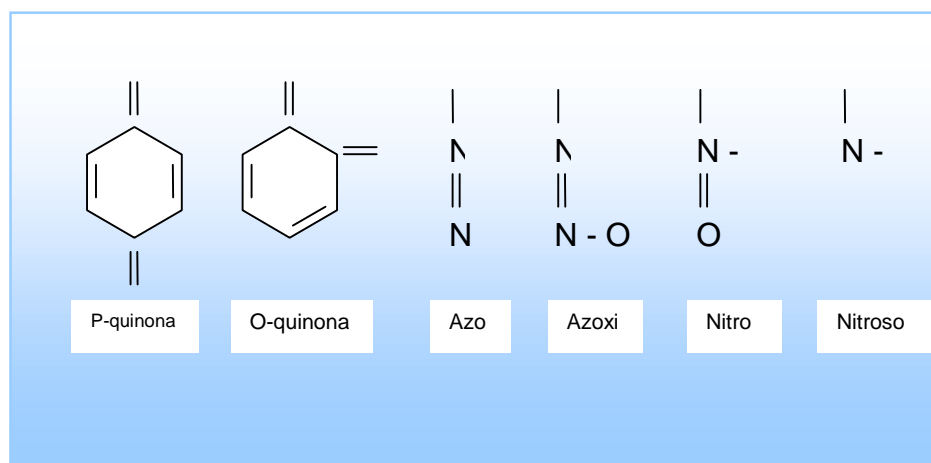


Figura 04 – Grupos cromóforos.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000)

- Grupos auxocromos: intensificam as cores e proporcionam afinidade tintorial. Na Figura 05, tem-se exemplos destes grupos.

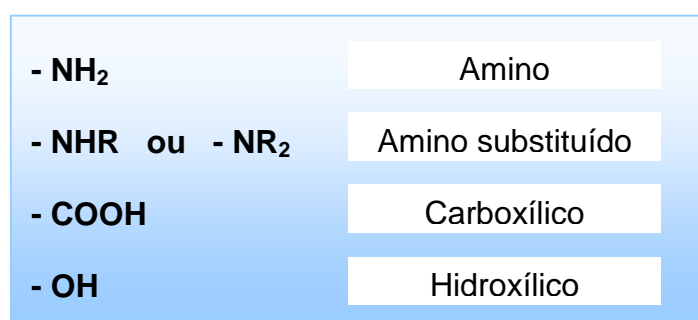


Figura 05 – Grupos auxocromos.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000)

- Grupos solubilizantes: são grupos que proporcionam solubilidade permanente ou temporária. Na Figura 06 tem-se os exemplos de cada situação.

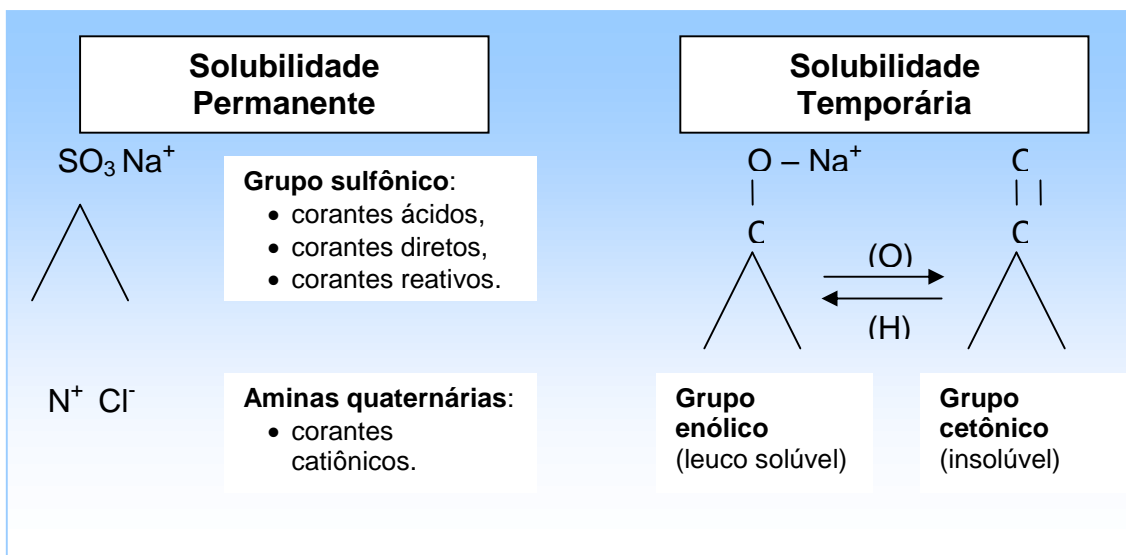


Figura 06 – Grupos solubilizantes.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000)

- Grupos que proporcionam ligações com a fibra: são grupos que se ligam fisicamente (pontes de hidrogênio ou Forças de Van der Waals), quimicamente (ligações covalentes) ou através de insolubilização do corante no interior da fibra, mediante oxidação do grupo temporariamente solúvel.

No que diz respeito à classificação dos corantes, para os químicos interessa, fundamentalmente, a constituição química, enquanto que para os têxteis interessa o comportamento tintorial, relacionado com a aplicação às diferentes fibras têxteis. A classificação pela estrutura química é dada conforme o grupo principal, como por exemplo: nitrofenol, nitrosofenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina, triazina, entre outros. A classificação pela aplicação é a mais comumente encontrada e está demonstrada na Tabela 02.

Até meados do século XIX, apenas eram utilizados os corantes naturais, cujo nome estava relacionado com a planta/animal/mineral do qual eram extraídos. Com o aparecimento dos corantes sintéticos, a nomenclatura ficou mais complexa. Criou-se, então o “Color Index”, uma espécie de dicionário dos corantes, no qual estão relacionados os corantes comerciais existentes.

Tabela 02 – Classificação dos corantes por aplicação.

Corantes	CEL	WO	S	CA	CT	PA	PES	PAC
Diretos	X	(X)	X			(X)		
Reativos	X	(X)	X			(X)		
Sulfurosos	X							
Azóicos	X							
A Tina	X							
Leuco ésteres	X							
Básicos	N	N	N	N	N	N	N	N
Catiônicos								X
Ácidos		X	X			X		
Complexos metálicos		X	X			X		
Cromo		X				X		
Dispersos				X	X	(X)	X	(X)
Pigmentos	X							

Legenda:

X = Aplicado

(X) = Sortimento limitado. Aplicado com restrições quanto à solidez ou afinidade.

N = Não recomendado para têxteis.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000)

2.6 Corantes Diretos

Os corantes diretos são também conhecidos como corantes substantivos, devido à grande substantividade em relação à fibra celulósica. A maioria são compostos azóicos sulfonados e muitos deles também tingem fibras protéicas. São muito similares aos corantes ácidos em sua constituição, porém em geral, possuem cadeias mais longas, não havendo uma clara demarcação entre estas duas classes. Existem moléculas simples monoazo ou poliazo, bem como moléculas complexas derivadas de ftalocianina, como no C.I. Azul Direto 86.

Segundo SALEM (2000), um corante direto, para ser substantivo para com a celulose, deve atender aos seguintes requisitos:

- Linearidade: O corante deve situar-se paralelamente à celulose para poder estabelecer as ligações por pontes de Hidrogênio. Para isso precisa ter uma estrutura linear, conforme Figura 07.

- Coplanaridade: Pelo mesmo motivo citado no item anterior, a molécula do corante deve estar inteiramente no mesmo plano, conforme Figura 07.
- Pontes de Hidrogênio: O corante deve ter grupos químicos que possibilitem as ligações por pontes de Hidrogênio. Tais grupos podem ser amínicos, fenólicos, azóicos ou amídicos, conforme indicação (3) na Figura 07.
- Sistemas conjugados de duplas ligações (grupos azo): Estes sistemas favorecem a linearidade e a coplanaridade, conforme indicação (4) na Figura 07.
- Grupos solubilizantes: São grupos sulfônicos localizados em posição oposta aos grupos que fazem as pontes de hidrogênio, conforme indicação (5) na Figura 07.

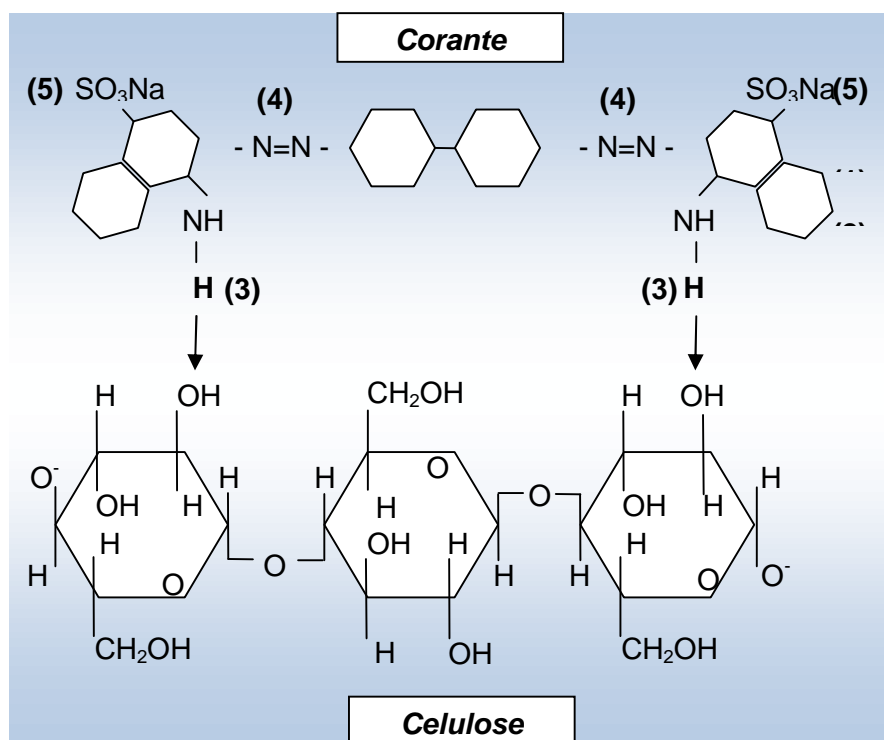


Figura 07 – Modelo de estrutura dos corantes diretos e de sua fixação à celulose por pontes de Hidrogênio.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000)

2.6.1 Mecanismo da Substantividade dos Corantes Diretos

Segundo TROTMAN (1984), uma explicação satisfatória para o tingimento de celulose com corantes diretos tem apresentado muitas dificuldades. As primeiras proposições assumiam que a formação das pontes de Hidrogênio eram as responsáveis pela ligação corante-fibra. Novos estudos trouxeram evidências que, além destas, grupos hidroxilas para os quais se assumia participarem na formação das pontes de hidrogênio, estão firmemente ligados a uma fina camada de moléculas de água que podem causar interferência. Este fato foi confirmado experimentalmente através de medidas de monocamadas de superfície – corantes diazo ativos sobre água contendo celobiose. Há, também, a possibilidade de ocorrerem ligações fracas ácido-base entre os grupos hidroxilas da celulose e os grupos amino das moléculas do corante.

Mais recentemente, tem sido dada ênfase ao comportamento da molécula do corante dentro da fibra. A absorção de luz passando através de uma fase é proporcional ao número de moléculas situadas no caminho. Pela forma da curva de absorção versus concentração, é possível calcular o grau de agregação das moléculas. Com estas observações, evidenciou-se que as moléculas de corante estão mais agregadas na fibra que em solução. Isso significa que o corante entra na fibra em um estado menos agregado e dentro da fibra, torna-se mais agregado, ou seja, o corante pode somente migrar irreversivelmente, tornando-se permanentemente “fechado”. A existência de agregados na fibra foi confirmada por microscopia eletrônica.

A relação entre a configuração molecular do corante, permitindo uma orientação que é plana em relação à superfície da fibra, sugere que forças de Van der Waals provavelmente possuem uma participação importante. Interações hidrofóbicas podem também contribuir para a ligação do corante à celulose. Entretanto, não há explanação satisfatória que cubra todos os casos de tingimento de celulose com corantes diretos.

A isoterma de adsorção para o C.I. Amarelo Direto 12, mostrada na Figura 08, é típica para a maioria dos corantes diretos e corresponde a uma isoterma de equilíbrio de Freundlich.

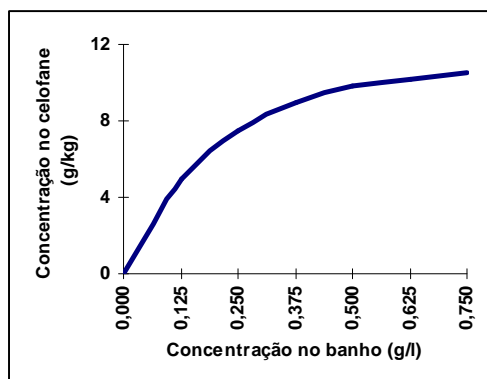


Figura 08 – Isoterma para o C.I. Amarelo Direto 12 a 60°C.

Fonte: TROTMAN, E.R. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers. 6. Ed. Charles Griffin & Company Limited, England, 1984.

Isso indica que, para corantes diretos, oportunidades para pontes de hidrogênio e forças de Van de Waals ligarem o corante são praticamente ilimitadas. A limitação que é imposta é a disponibilidade de superfície para ligação, mas isso não termina abruptamente, porque, assim que as áreas acessíveis tornam-se preenchidas, mais áreas inacessíveis gradualmente têm que ser ocupadas.

2.6.2 Ação dos Eletrólitos

A adição de eletrólito ao banho de tingimento tende a promover exaustão dos corantes diretos, apesar de o efeito ser diferente para os diversos corantes. Isto pode ser visto na Figura 09, na qual se tem o percentual de exaustão com diferentes quantidades de Sulfato de Sódio Anidro para o corante A e para o corante B.

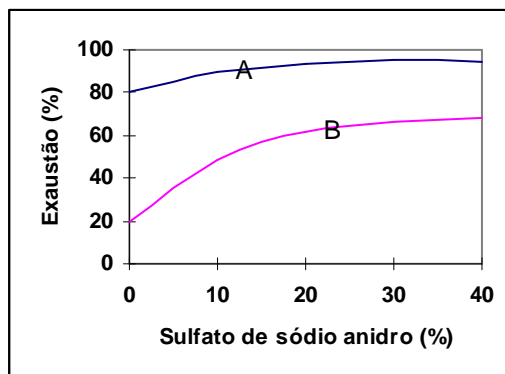


Figura 09 – Efeito da adição do eletrólito sobre a exaustão de corantes diretos.

Fonte: TROTMAN, E.R. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers. 6. Ed. Charles Griffin & Company Limited, England, 1984.

Na Figura 09 pode-se observar que o corante A não é muito sensível ao sal, mas o corante B é bastante afetado, tendo um acréscimo significativo no percentual de exaustão.

Fibras celulósicas assumem carga negativa quando imersas em água e, assim, repelem os íons negativos do corante. A missão dos eletrólitos neutros é fundamental, especialmente nos tingimentos intensos, dado que fornecem íons positivos que reduzem ou neutralizam a carga negativa das fibras celulósicas em dissolução. Assim, facilitam a aproximação dos íons de corante, permitindo que pontes de Hidrogênio ou forças de Van der Waals se tornem efetivas.

Quanto maior a eletronegatividade do íon do corante, maior será a repulsão exercida pela fibra. É esperado que a efetividade do eletrólito, ao promover a exaustão, deverá variar diretamente com o número de grupos sulfônicos na molécula. O ânion do C.I. Amarelo Direto 12, cuja fórmula está na Figura 10, tem duas cargas e tingirá o algodão profundamente sem a adição de eletrólito.

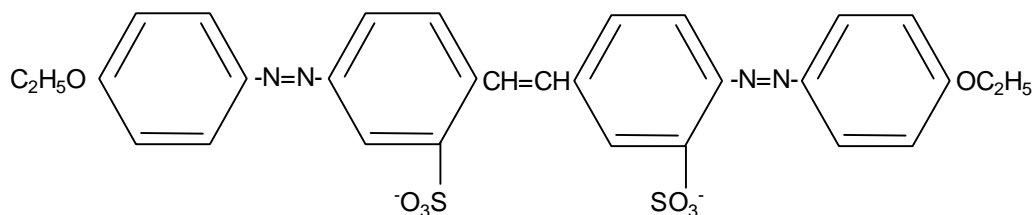


Figura 10 – Fórmula C.I. Amarelo Direto 12.

Fonte: TROTMAN, E.R. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers. 6. Ed. Charles Griffin & Company Limited, England, 1984.

O C. I. Azul Direto 1, cuja fórmula está representada na Figura 11, possui quatro grupos ácidos sulfônicos na molécula. Este corante somente “suja” a celulose antes da adição do eletrólito. Após, o corante possui uma boa exaustão.

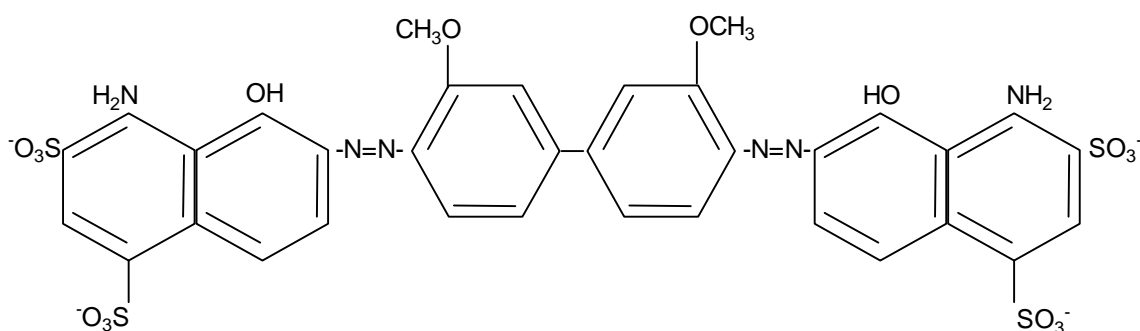


Figura 11 – Fórmula C.I. Azul Direto 1.

Fonte: TROTMAN, E.R. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers. 6. Ed. Charles Griffin & Company Limited, England, 1984.

2.6.3 Efeito da Temperatura

O aumento da temperatura diminui a quantidade de corante adsorvida pela fibra no equilíbrio. Contudo, o aumento da energia cinética das moléculas

incrementa a velocidade com que o equilíbrio é atingido na temperatura em questão. As temperaturas de máxima exaustão podem ser diferentes para cada corante, conforme a Tabela 03.

Tabela 03 – Temperaturas de máxima exaustão.

Corante (C.I. Número)	Temp. máxima exaustão (°C)
Amarelo Direto 12	40 – 60
Amarelo Direto 6	100
Vermelho Direto 37	60
Violeta Direto 7	20 – 60
Violeta Direto 22	40 – 60
Azul Direto 2	60 – 80
Azul Direto 26	100

Fonte: TROTMAN, 1984.

A afinidade, entretanto, diminui com o acréscimo de temperatura. A curva, na Figura 12, mostra exaustão após tingimento, sem eletrólito, por sucessivos períodos de 15 minutos a 20, 40, 60, 80 e 100 °C, com intervalos de 5 minutos para o acréscimo de temperatura entre cada ponto plotado. Nestes casos, a afinidade e a intensidade da cor diminuem nas temperaturas mais altas. Isso causa alteração de tonalidade quando um tingimento é realizado à fervura, e por algum motivo, ocorre perda de temperatura.

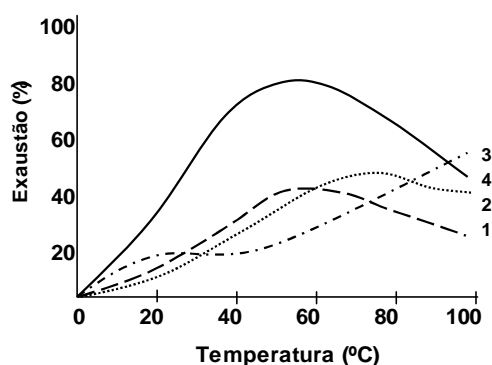


Figura 12 – Efeito da temperatura sobre a exaustão de alguns corantes diretos.

Fonte: TROTMAN, E.R. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers. 6. Ed. Charles Griffin & Company Limited, England, 1984.

2.6.4 Efeito da Relação de Banho

Uma avaliação da isoterma da Figura 08 mostra que o percentual de exaustão continua a aumentar com o acréscimo da concentração de corante no banho, entretanto, isso não ocorre na mesma proporção. Assim, tingir com uma relação de banho curta é um importante fator para economia de corantes. Em cores intensas, a quantidade de corantes pode tornar-se muito grande se a máquina trabalhar com relação de banho alta. Além disso, tingimentos com corantes diretos somente têm boa reprodutibilidade se a relação de banho for mantida constante.

2.6.5 Efeito do pH

O pH do tingimento depende do grupo ao qual pertença o corante empregado. A classificação por grupos será discutida posteriormente, no item 2.6.7.: Propriedades de Tingimento dos Corantes Diretos. No geral, os meios nos quais se pode tingir, segundo o tipo de corante, são os seguintes:

- Banho neutro: corantes dos tipos A e B;
- Banho alcalino: corantes dos tipos B e C. O pH alcalino ideal pode ser conseguido com concentrações de 0,5 a 2% de carbonato de sódio anidro.

O meio alcalino retarda o tingimento devido ao efeito elétrico dos íons OH^- . Assim, uma de suas missões é diminuir a velocidade de tingimento para corantes que tingem demasiadamente rápido e que, devido a isso, poderiam originar desigualização.

2.6.6 Solidez

Corantes diretos não possuem boas notas de solidez à lavagem ou a qualquer tratamento úmido. A solidez à luz, para alguns corantes, é considerada moderada, mas muitos possuem boas notas. A Tabela 04 possui alguns exemplos que ilustram a ordem de valor para as propriedades de solidez à lavagem e à luz.

Tabela 04 – Valores de solidez para corantes diretos.

Corante	Solidez à lavagem ISO Nº 3	Solidez à luz ISO (1% corante)
Amarelo Direto 8	2	2
Vermelho Direto 37	1-2	2
Vermelho Direto 39	2	2
Violeta Direto 7	1	4
Amarelo Direto 29	4	6-7
Vermelho Direto 81	1	4
Amarelo Direto 50	3	6
Vermelho Direto 79	4	6
Marrom Direto 57	3	3

Fonte: TROTMAN, 1984.

Não é aconselhável lavar os artigos tingidos com corantes diretos acima de 40°C. Entretanto, segundo ARAÚJO e CASTRO (1987), é possível aumentar a solidez dos tingimentos, permitindo, em alguns casos, uma lavagem a 60°C, desde que se efetue um tratamento posterior.

Os tratamentos mais freqüentes são os seguintes:

- Lavar em água dura após tingir. Consegue-se, assim, aumentar um pouco a solidez devido à formação do sal de cálcio ou magnésio do corante direto, que é insolúvel.
- Formar um complexo metálico. Efetuando um tratamento posterior com um sal de cobre, forma-se um complexo que conduz à maior solidez. Normalmente, este processo efetua-se para gamas de corantes selecionadas, indicadas pelos fabricantes. Faz-se um tratamento com 1% de sulfato de cobre sobre o peso do artigo em meio ácido, durante meia hora, a 50°C. É possível também efetuar um tratamento com um composto de cromo.
- Tratar com produtos à base de formaldeído. O formaldeído permite a reação de reticulação entre as moléculas de corante, melhorando a solidez. Este acabamento pode ser incluído no acabamento com resinas termoendurecíveis.

- Tratar com produto catiônico. Como o corante tem caráter aniônico, forma-se um complexo que melhora sensivelmente a solidez.

2.6.7 Propriedades de Tingimento dos Corantes Diretos

Os grupos de corantes diretos são divididos conforme a capacidade de migração dos mesmos e, portanto, a capacidade de igualizar por si mesmos. Esta classificação foi proposta por Lemin *et al.* e recomendada pela S.D.C. Society of Dyers and Colourists.

- Classe A – auto-igualizante: Corantes que migram bem e, assim, possuem alto poder de igualização. Eles podem tingir desigualmente no início, mas, após algum tempo na temperatura adequada para o corante ocorre a igualização.
- Classe B – controlável pela adição de sal: Corante com baixo poder de igualização, que deve ser obtida pela adição de eletrólito (sal) de forma controlada. Para estes corantes, se o tingimento não for uniforme desde o início, é extremamente difícil corrigir a igualização.
- Classe C – controlável pela temperatura: Corantes que não são auto-igualizantes e são muito sensíveis à presença de eletrólitos. Neste caso, para que o tingimento fique igualizado, é necessário o controle da adição do eletrólito e da temperatura simultaneamente.

Para classificar o corante, existem dois testes a serem realizados. Os corantes que passam no primeiro teste de migração se encaixam na Classe A. Aqueles que falham aqui são classificados como Classe B ou C, após o teste de sensibilidade ao eletrólito.

Segundo TROTMAN (1984), o primeiro teste, de migração, pode ser efetuado conforme os procedimentos a seguir:

- Uma amostra é tinta com 1% de corante. O banho de tingimento é preparado com a quantidade apropriada de corante em água destilada, para o qual são adicionados 20% de sal comum (sobre o peso da amostra) em uma relação de banho de 30:1. O banho é levado à fervura. Após, a amostra seca é adicionada ao banho e tinta

por 30 minutos nestas condições. O excesso de banho é removido, e então, a amostra que deverá estar igualizada é seca. A amostra tinta já seca e uma amostra de peso igual de substrato pré-alvejado (ambas do mesmo banho de pré-alvejamento) são então tratadas em um banho composto de água destilada, para o qual foram adicionados 10% de sal comum (sobre o peso total das amostras), em uma relação de banho de 30:1 por 30 minutos a fervura. As amostras são então espremidas para remover o excesso de banho, secas e comparadas. Um corante padrão deve ser utilizado simultaneamente e nas mesmas condições. Se a diferença de tonalidade entre as amostras for similar à diferença de tonalidade do padrão, o corante pertence à Classe A. Senão, pertence à Classe B ou C, e deve ser classificada através de um segundo teste.

Os corantes que podem ser utilizados como corantes padrões para o teste de migração são:

C.I. Vermelho Direto 31

C.I. Amarelo Direto 50

C.I. Azul Direto 67.

O segundo teste, de controlabilidade do sal, pode ser realizado conforme os procedimentos a seguir:

- Três banhos de tingimento são preparados com 1% de corante em relação ao peso da amostra, usando-se água destilada em uma relação de banho de 30:1. São adicionados em cada frasco 0,6%, 0,8% e 1% de sal comum respectivamente e os tingimentos ocorrem durante 30 minutos à fervura. Cada amostra é removida, espremida e o excesso de banho é retornado ao recipiente inicial. Para cada um dos três banhos é adicionado sal comum para completar a quantidade de 20% sobre o peso da amostra e uma nova amostra seca sem tingir é acrescentada e tinta por 30 minutos à fervura. Os três pares de amostras são secos e comparados. Se o primeiro tingimento nas três concentrações de sal for de tonalidade mais clara que o segundo ou, se em algum deles, o primeiro tingimento é da mesma intensidade que o segundo, o corante é Classe B. Se os primeiros tingimentos forem mais intensos que os segundos, o corante é Classe C.

Os corantes que podem ser utilizados como corantes padrões para o teste de controlabilidade do sal são:

C.I. Vermelho Direto 28

C.I. Violeta Direto 1

C.I. Azul Direto 8.

2.6.8 Aplicação dos Corantes Diretos

2.6.8.1 Corantes Classe A

O corante é empastado com água fria e um agente umectante aniônico ou não-iônico. Após, água fervendo é adicionada com constante agitação formando a solução de corante que será incorporada ao banho de tingimento. A água para o tingimento deverá ser água branda. Os corantes diretos precipitam em água dura. Neste caso, é adicionado um seqüestrante para evitar o problema. O cloreto de sódio é então adicionado ao banho nas seguintes proporções:

- para cores claras: 5% sobre o peso do substrato;
- para cores médias: 10% sobre o peso do substrato;
- para cores intensas: 20% sobre o peso do substrato.

O banho, inicialmente, está entre 40 e 50°C e o substrato já purgado ou pré-alvejado. O banho de tingimento é aquecido até fervura por um período de 30 a 40 minutos e, depois, mantido nesta temperatura por 45 a 60 minutos. Ao final deste tempo, o tingimento deverá estar uniforme. Caso isso não ocorra, deve-se prolongar o tempo de fervura.

2.6.8.2 Corantes Classe B

O banho de tingimento é preparado da mesma maneira que para os corantes de Classe A, entretanto, o sal é omitido inicialmente e acrescentado gradualmente durante o período de aquecimento. O sal deverá ser dissolvido separadamente. O restante do processo é similar ao dos Corantes Classe A.

2.6.8.3 Corantes Classe C

Na aplicação destes corantes, é essencial que o tingimento inicie a baixa temperatura e sem eletrólito. O aquecimento é feito lentamente até a fervura e, posteriormente, a migração é feita por um período de 45 a 60 minutos, mantendo a temperatura. Normalmente existe uma faixa de temperatura na qual a exaustão é maior e, nesta fase, o controle do aquecimento é muito importante. O eletrólito necessário para completar a exaustão deve ser adicionado em partes durante a fase de aquecimento.

Quando mais de um corante é necessário para formar a cor não se deve misturar as diferentes classes. Mesmo quando se utiliza mistura entre corantes de mesma classe é desejável que de forma geral, os corantes possuam curvas de tingimento semelhantes.

2.7 Corantes Reativos

Antes do surgimento dos corantes reativos, as fibras celulósicas eram tintas segundo um dos seguintes princípios:

- adsorção de corantes pela fibra, estabelecendo com essa, ligações por pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals: corantes diretos;
- adsorção por mecanismo semelhante ao anterior e posterior insolubilização do corante por oxidação: corantes à tina e ao enxofre;
- construção de corantes insolúveis na fibra: corantes azóicos.

Por muitos anos, havia a expectativa entre os químicos têxteis de se obter tingimentos sólidos mediante reação do corante com a fibra. Em 1954, Ratte e Stephen descobriram que um corante que continha um grupo Diclorotriazinil podia reagir com a celulose, formando uma verdadeira ligação covalente que conduzia a uma boa solidez.

Em 1956, a ICI lançou no mercado os primeiros corantes reativos para celulose que foram obtidos a partir do Cloreto Cianúrico. Os grupos reativos destes primeiros corantes eram Diclorotriazina e Monoclorotriazina, conforme ilustrado na

Figura 13. Desde então, foram criados inúmeros grupos químicos reativos que possibilitam ligações estáveis com a celulose. Atualmente, segundo SALÉM (2000), após 50 anos da introdução dos corantes reativos, há uma enorme demanda destes produtos no mercado: cerca de 40% dos corantes para celulose consumidos no Brasil são corantes reativos.

Com o advento dos corantes reativos, foi estabelecido um novo princípio para o tingimento das fibras celulósicas:

- adsorção do corante seguida de reação com a celulose, formando uma ligação covalente: corantes reativos.

Na Tabela 05, tem-se um breve histórico da evolução dos Corantes Reativos apresentados ao mercado pelos principais fabricantes mundiais.

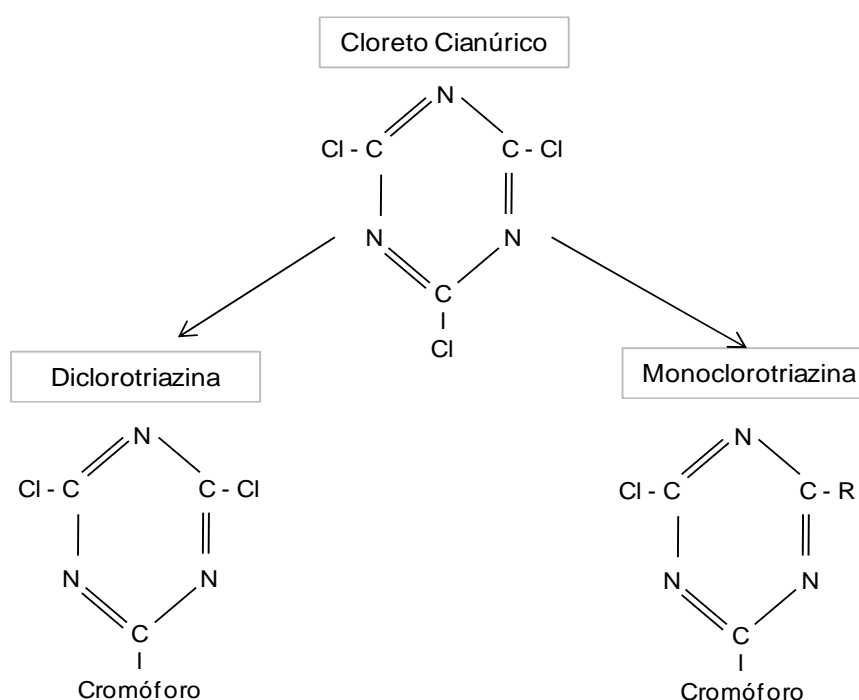


Figura 13 – Primeiros corantes reativos – derivados de Cloreto Cianúrico.

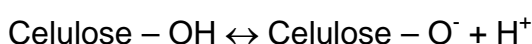
Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

Tabela 05 – Evolução histórica dos corantes reativos.

Ano	Grupo Reativo	Fabricante	Nome comercial
1956	Dicloro triazina	ICI	Procion
1957	Monocloro triazina	Ciba	Cibacron E/P
1957	Vinilsulfônico	Hoechst	Remazol
1960	Tricloro pirimidina	Sandoz Geigy	Drimaren Z/X Cibacron T-E
1961	Dicloro quinoxalina	Bayer	Levafix E
1971/72	Diflúor cloro pirimidina	Sandoz Bayer	Drimaren R/K Levafix E-A
1978	Monoflúor triazina	Ciba-Geigy Bayer	Cibacron F Levafix E-N
1980	Heterofuncional: Monoclorotriazina/Vinilsulfônico	Sumitomo	Sumifix Supra
1981	Flúor cloro metil pirimidina	Bayer	Levafix P-N
Anos 90	Heterofuncional: Flúortriazina/Vinilsulfônico	Ciba-Geigy	Cibacron C
1997	Heterofuncional	Clariant	Drimaren CL

Fonte: Salem, 2000

Os corantes reativos reagem com os grupos hidroxílicos da celulose e, para que ocorra a reação, há necessidade de ionização da celulose, conforme a reação a seguir:



A ionização da celulose aumenta com o aumento da alcalinidade do banho: a concentração de íons de Celulose – O⁻ em g/L aumenta 10 vezes para cada aumento de unidade de pH entre 7 e 11.

A estrutura de um corante reativo contém três tipos de grupos funcionais: grupo cromóforo, grupos solubilizantes e grupo(s) reativo(s) - grupos que se ligam à fibra.

Alguns corantes possuem maior reatividade que outros. Normalmente, os corantes de maior reatividade são denominados corantes a frio, cujas temperaturas de tingimento por esgotamento variam de 30 a 80°C. Já os corantes de menor reatividade são chamados corantes a quente e são tintos por esgotamento em

temperaturas acima de 80°C. A reatividade de um corante é função do seu grupo reativo.

Segundo SALÉM (2000), é importante salientar dois aspectos a respeito dos corantes reativos:

- A maior ou menor reatividade de uma gama de corantes não significa que ela seja melhor ou pior. A escolha depende de parâmetros como: substrato, maquinário, sistema de automação, tipo de processo (contínuo ou esgotamento), etc. O importante é conhecer a reatividade da gama para se estabelecer as melhores condições de trabalho.
- Dentro de uma mesma gama, com mesmo grupo reativo, há variação na reatividade entre cada um dos elementos. Quanto mais próxima for a curva da reação, menor a probabilidade de desigualização no tingimento.

Na Figura 14, tem-se a escala de reatividade para os principais grupos reativos.

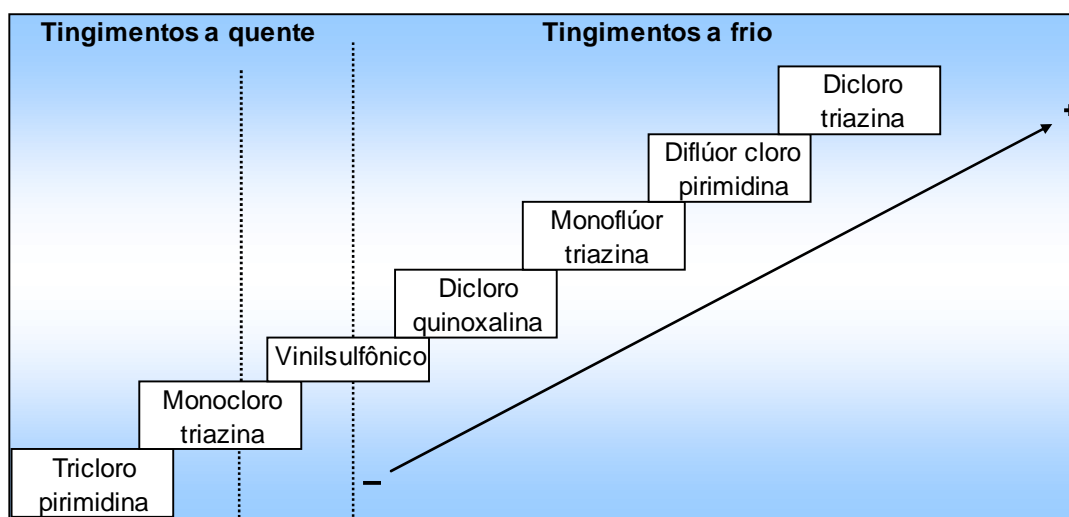


Figura 14 – Escala de reatividade.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

Alguns corantes possuem dois grupos reativos. Devido à presença destes dois grupos reativos, argumenta-se que o rendimento destes produtos é maior. Contudo, há restrições. Na Figura 15, tem-se um exemplo de estrutura química de um corante bifuncional – Monoclorotriazina (MCT) e Vinilsulfônico (VS).

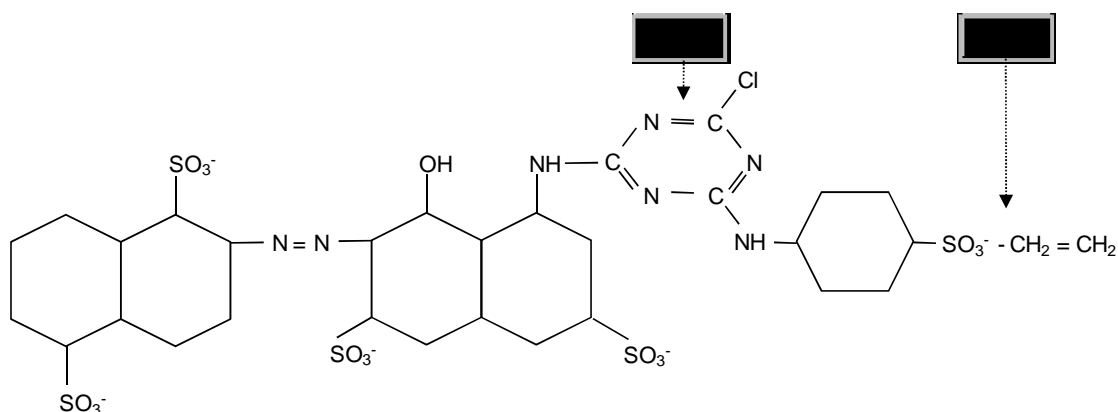


Figura 15 – Estrutura química de um corante bifuncional.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

Eles estão no mercado desde 1980 e podem ter:

- 2 grupos reativos iguais: são denominados Corantes Bi-reativos. Eles podem ter dois grupos Monoclorotriazina como, por exemplo: Cibacron E, Drimaren A, Procion SP, entre outros ou dois grupos Vinilsulfônicos como, por exemplo, a linha Remazol.
- 2 grupos diferentes: são denominados Corantes Heteroreativos. Eles podem conter grupos Monoclorotriazina e Vinilsulfônico, como no Sumifix Supra ou Fluorclorotriazina e Vinilsulfônico, como no Cibacron C.

2.7.1 Mecanismo da Reação dos Corantes Reativos

Em ambiente alcalino ocorrem duas reações, uma desejável com a fibra e outra indesejável, porém inevitável, com a água. Estas reações podem ser por:

- Substituição: quando o grupo reativo é portador de um ou mais átomos de cloro ou de flúor. As reações estão demonstradas na Figura 16. Tem-se como exemplo: corantes de Monoclorotriazina, Diclorotriazina, Tricloropirimidina, Difluormonocloropirimidina, entre outros.

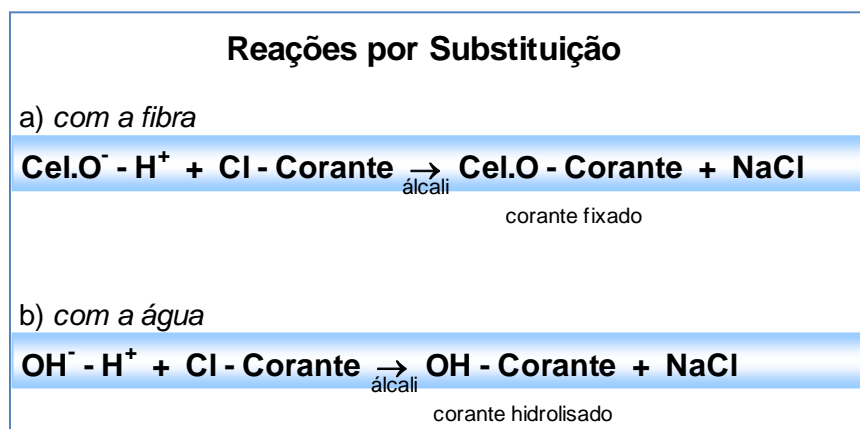


Figura 16 – Reações por substituição.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

- Adição: quando se trata de um corante vinilsulfônico. As reações estão demonstradas na Figura 17.

Nos tingimentos com corantes reativos, devem-se estabelecer condições que maximizem o rendimento da reação com a fibra e minimizem a reação com a água. O corante que reage com a água é chamado corante hidrolisado e deverá ser removido por lavagem e ensaboamento posterior.

A velocidade destas reações é função da concentração de álcali (pH) e da temperatura do tingimento. Variando estes parâmetros, altera-se a velocidade de reação e o rendimento do corante (grau de fixação). Para cada gama de corantes devem-se estabelecer as condições ideais de pH e temperatura a fim de se alcançar maiores graus de fixação.

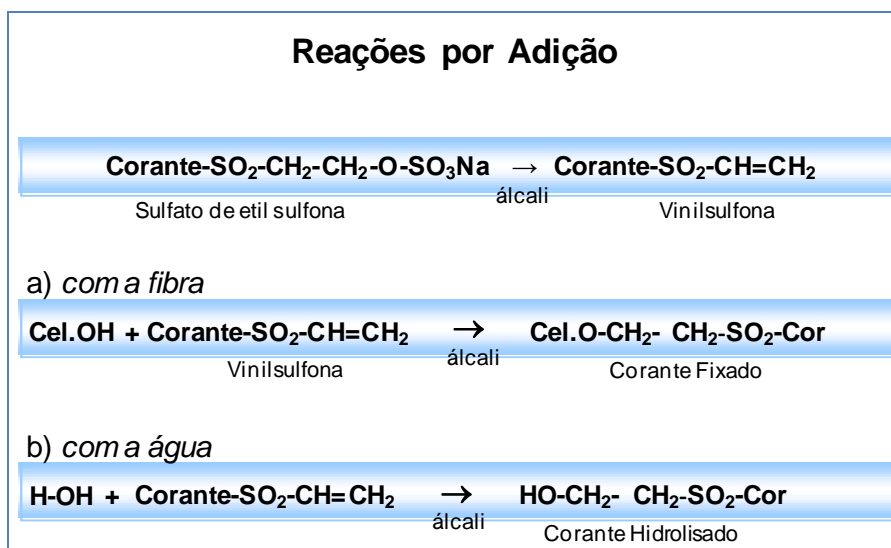


Figura 17 – Reações por adição.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

Para melhor compreensão dos fenômenos físico-químicos, que ocorrem no tingimento com corantes reativos, o processo pode ser subdividido em duas fases:

- fase do sal (eletrólito);
- fase do álcali.

Mediante a adição do eletrólito, o corante se desloca para a fibra na qual ocorrerão dois fenômenos: a adsorção e a difusão. Na Figura 18, o segmento da curva superior até **S** representa a substantividade na fase do sal, ou seja, a montagem do corante devido à presença de sal. Após a montagem do corante na fase do sal, se for prolongado o processo na temperatura de tingimento antes da adição do álcali, ocorrerá o fenômeno de migração. Esta depende, essencialmente, da temperatura do tingimento e da estrutura molecular do corante.

Ao adicionar-se o álcali, ocorrerão dois novos fenômenos: o esgotamento inicial e a fixação. No início, o álcali funciona como um eletrólito, provocando um esgotamento adicional do corante. Este esgotamento varia em função do corante. Os corantes Monoclorotriazina e os Tricloropirimidina, por exemplo, têm baixo esgotamento adicional, enquanto que os Vinilsulfônicos, têm em geral alto esgotamento adicional. Na curva de montagem da Figura 18, o segmento S até E corresponde ao esgotamento adicional e a curva completa

corresponde ao esgotamento total. A fixação é a fase na qual ocorre a reação corante + fibra. A curva inferior da Figura 18 é a curva de fixação.

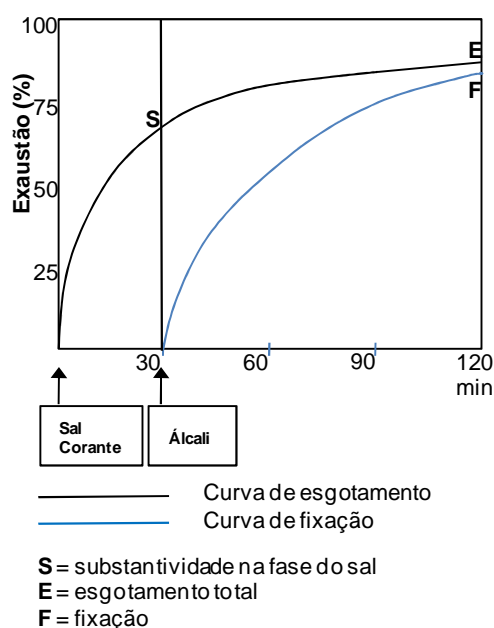


Figura 18 – Curvas de esgotamento e fixação.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

As formas das curvas podem variar conforme a gama de corantes ou até entre elementos de uma mesma gama. Normalmente, dentro de uma gama de corantes, procura-se incluir elementos com perfis próximos nestas fases. Na composição das cores, é muito importante considerar as curvas na seleção dos corantes. Curvas muito distantes umas das outras provocam desigualização no processo de tingimento.

Conforme a substantividade do corante nas condições de aplicação, um corante será mais apropriado para processos por esgotamento, processos contínuos ou estamparia, conforme Tabela 06.

Tabela 06 – Seleção de processo conforme a substantividade.

Processo	Substantividade do corante nas condições de aplicação
Esgotamento	Alta
Semi-contínuo e contínuo	Média / Baixa
Estamparia	Baixa

Fonte: Salem, 2000

A observação da Figura 18 mostra que o valor de fixação é inferior ao do esgotamento, ou seja, $F < E$. A diferença entre esses valores corresponde à quantidade de corante hidrolisado retido na fibra, conforme Equação 06.

$$CH = E - F \quad (06)$$

onde:

CH - % de corante hidrolisado;

E - % de corante com esgotamento total;

F - % de corante fixado.

É necessária a eliminação do corante hidrolisado para se conseguir o máximo grau de solidez aos tratamentos úmidos, o que é feito mediante processos de lavagem e ensaboamento posterior.

Para um bom resultado no tingimento, é necessário conhecer as propriedades dos corantes reativos citadas abaixo:

- substantividade na fase do sal;
- grau de difusão;
- migração;
- esgotamento (substantividade na fase do sal + esgotamento adicional);
- fixação.

Estas informações técnicas constam nos catálogos dos corantes comerciais.

2.7.2 Aplicação dos Corantes Reativos

2.7.2.1 Corantes a Frio - Esgotamento

De acordo com SALEM (2000), a opção por corantes reativos a frio se faz quando:

- As tonalidades são muito brilhantes e não se atingem as cores com outra classe.
- Há dificuldade de ensaboamento com os corantes a quente. O corante reativo com processo a frio possui maior facilidade de remoção do corante hidrolisado.
- Há demanda de menor energia.
- Quando a tinturaria dispõe somente de máquinas para processos contínuos ou semi-contínuos, nas quais os corantes reativos a frio são mais adequados.

Os processos aplicados para os corantes a frio variam para cada grupo reativo. Contudo, existem alguns processos tradicionais, por migração e “All in”, com variação das condições de adição de produtos, tempo e temperatura. As Figuras 19 e 20 ilustram, respectivamente, processos de tingimento com corantes de Fluorcloropirimidina e Vinilsulfônicos.

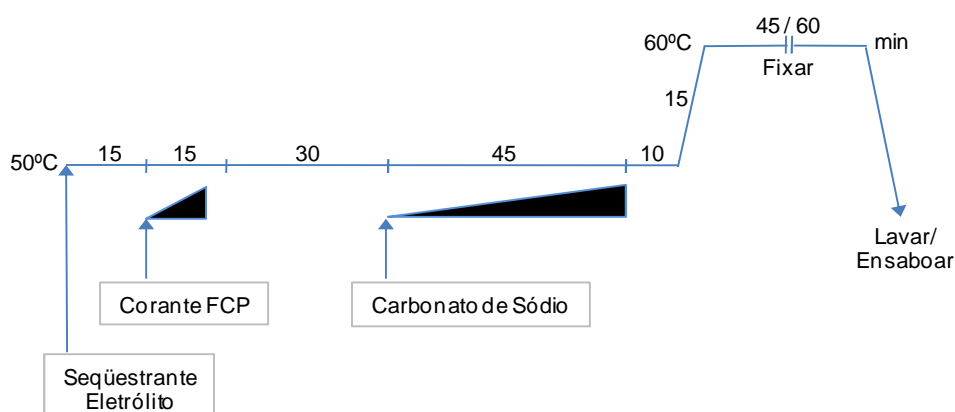


Figura 19 – Tingimento de algodão com corantes a frio – Fluorcloropirimidina.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

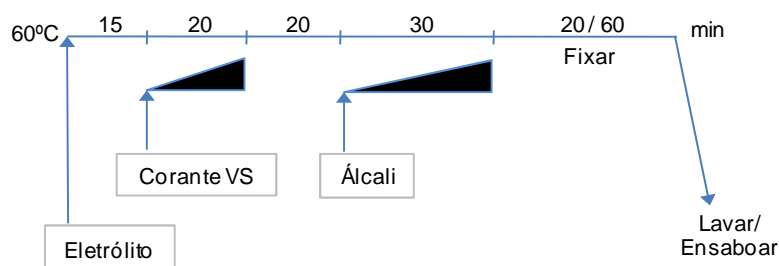


Figura 20 – Tingimento de algodão com corantes a frio – Vinilsulfônico.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

Com relação aos corantes Vinilsulfônicos, cabem algumas observações. O rendimento na fase do sal é muito baixo, por isso, não há vantagem em utilizar processo de migração. Somente de 20 a 30% do corante está na fibra. A maior montagem ocorre após a adição do álcali na fase de esgotamento adicional, na qual se deve ter maior cuidado.

Devido a este fato, a dosagem do álcali tem que ser progressiva para que aconteça simultaneamente o esgotamento adicional e a fixação de forma igualizada.

Os corantes Vinilsulfônicos são muito sensíveis a álcalis. Eles sofrem hidrólise alcalina e, por isso, deve-se neutralizar antes do ensaboamento a quente.

2.7.2.2 Corantes a Quente - Esgotamento

Os corantes a quente incluem corantes derivados de tricloropirimidina ou monoclorotriazina. Eles possuem excelentes propriedades de difusão e migração. O processo de aplicação é simples e eles são recomendados para:

- tecidos muito compactos;
- fios muito retorcidos ou em conicais;
- algodão mercerizado;
- viscose;
- malhas de algodão e misturas algodão/elastano;
- peças confeccionadas;

- máquinas de tingimento com baixa circulação de banho ou baixa velocidade do substrato.

Para os corantes a quente, destacam-se três processos de tingimento: processo tradicional, processos por migração (considerado o mais seguro), e processo “*All in*”, os quais estão representados pelas Figuras 21, 22 e 23, respectivamente.

O processo tradicional tornou-se obsoleto, pois sua aplicação é muito trabalhosa: as múltiplas adições de produtos exigem tempo e mão-de-obra. O eletrólito empregado é o Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio e as quantidades variam de 20 a 80 g/L, conforme a intensidade da cor e indicação do fornecedor. As adições são sempre parceladas. O álcali mais utilizado é o Carbonato de Sódio e as quantidades variam de 5 a 20 g/L.

O processo por migração é mais adequado para equipamentos modernos, nos quais a relação de banho é baixa, como, por exemplo, Jets, Over Flows, Jigger-flows, etc. Neste caso, a adição de eletrólito pode ser no início, facilitando o tingimento, já que os corantes migram bem antes da adição do álcali. Os triângulos, que aparecem na Figura 22, representam a dosagem parcelada que pode ser feita em 3 parcelas de 1/6, 2/6, e 3/6, respectivamente, do total previsto. Os equipamentos mais modernos possuem bomba dosadora para realizar este trabalho.

Na Figura 23, tem-se o processo “*All in*”, que significa *tudo dentro*, o qual é empregado em máquinas de banho muito curto, no qual a migração é limitada e a adição de produtos químicos e corantes é difícil. Neste caso, deve-se levar em consideração a reatividade do sistema. Em muitos casos, devido ao esgotamento e fixação serem simultâneos, com insuficiente oportunidade de migrar antes da ligação corante/fibra, este processo é inadequado.

Algumas tinturarias empregam um produto anti-redutor no banho de tingimento. Este produto é um p-nitro benzeno sulfonado e protege o corante contra eventual presença de substâncias orgânicas redutoras provenientes da água industrial.

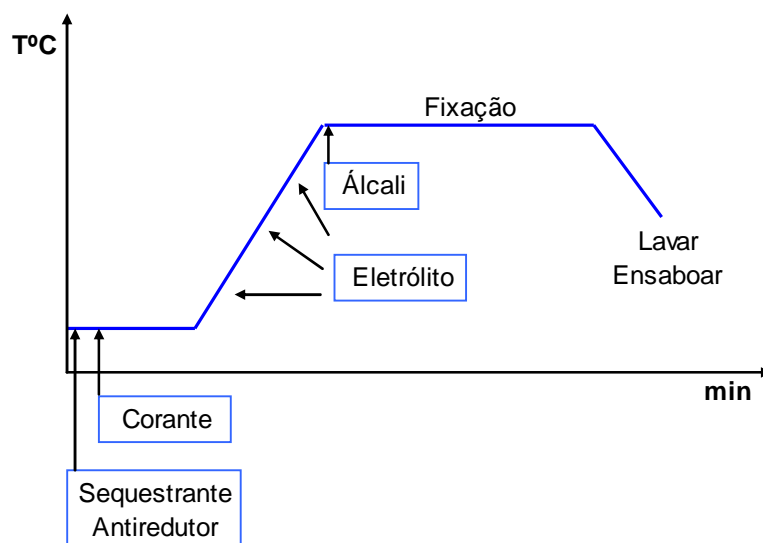


Figura 21 – Tingimento de algodão com corantes a quente – processo tradicional.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

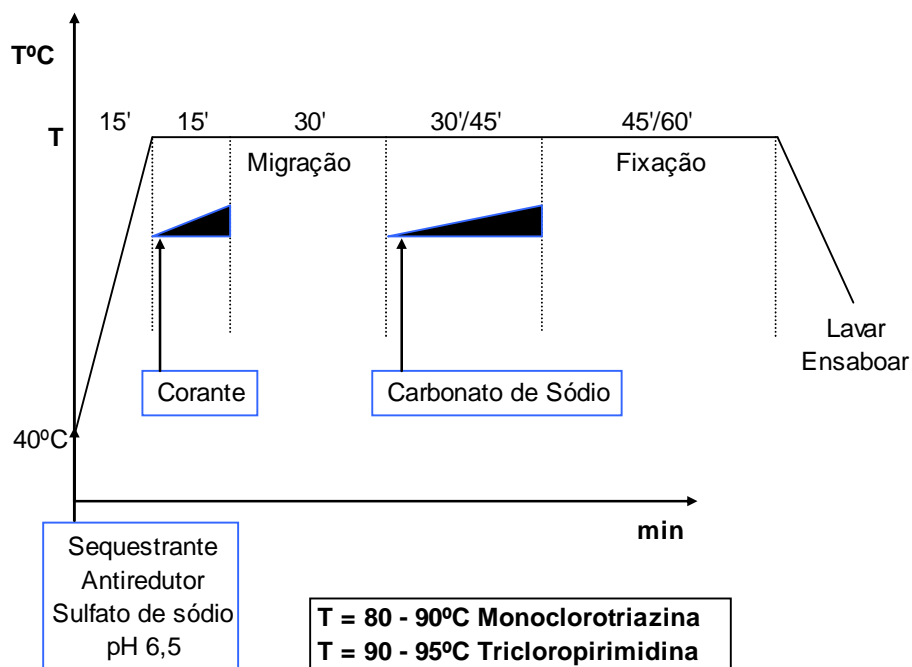


Figura 22 – Tingimento de algodão com corantes a quente – processo migração.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

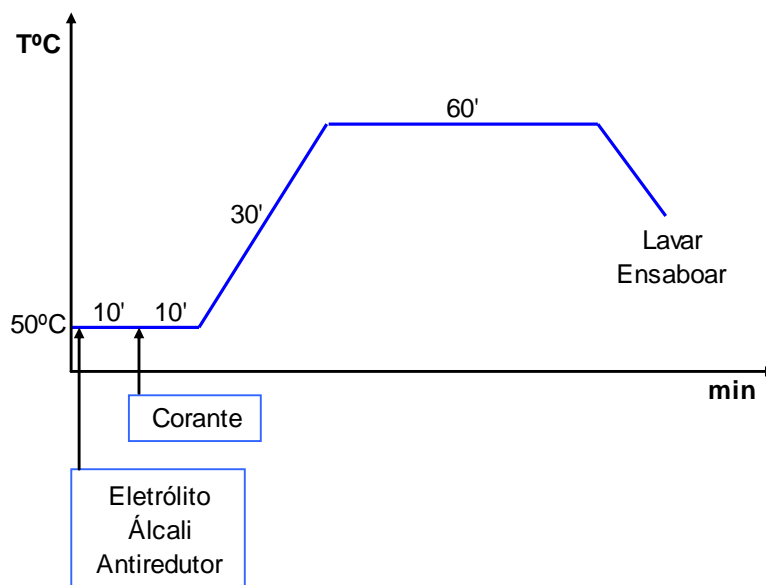


Figura 23 – Tingimento de algodão com corantes a quente – processo “All in”.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

2.7.3 Lavagem e Ensaboamento Posterior

A fim de alcançar os melhores índices de solidez, é necessária a remoção do corante hidrolisado. Para isso, realiza-se lavagem e ensaboamento posterior. Alguns fatores influenciam no processo de remoção, tais como: dureza da água, número de banhos de lavagem, condições de drenagem, temperatura, mecanismo de ação do produto indicado para ensaboamento, estado de agregação do corante no tingimento, substantividade do corante e solubilidade do corante hidrolisado.

Com relação ao mecanismo de ação do produto auxiliar utilizado no ensaboamento, há duas opções: conceito tradicional, no qual se emprega tensoativos, ou conceito novo, no qual se emprega dispersante/seqüestrante. No conceito tradicional, após determinado tempo de tratamento, ocorre o equilíbrio da concentração entre corante no banho e corante na fibra. Assim, com o gradiente de concentração zero não ocorre mais difusão do corante para o banho e o processo

atinge seu limite. Por outro lado, com a aplicação de um dispersante/seqüestrante, impede-se que o corante retorne para a fibra. Adicionalmente, existe efeito seqüestrante que mantém o corante hidrolisado solubilizado, impedindo sua precipitação devido a uma eventual presença de dureza na água. Este processo possui maior eficiência.

A lavagem inicial é feita com água fria e, após, quente com o objetivo de remover o corante hidrolisado presente no banho e o eletrólito remanescente. A presença deste eletrólito dificulta a remoção do corante hidrolisado, pois esse realiza a função de neutralização da carga da fibra, facilitando a permanência do corante hidrolisado, que fica retido superficialmente através de forças de atração.

Para uma boa remoção do corante hidrolisado não se deve ter resíduos de eletrólito acima de 1 a 2 g/L. Para calcular o resíduo de eletrólito aplica-se a Equação 07.

$$C_f = C_i * \left[\frac{V_r}{V} \right]^n \quad (07)$$

onde:

- C_i = Concentração inicial do banho;
- V = Volume da máquina de tingimento;
- V_r = Volume residual após soltar cada banho;
- n = N° de banhos de lavagem;
- C_f = Concentração de sal após n banhos de lavagem.

A definição do roteiro de lavagem, no qual se especifica o número de banhos, a temperatura e o tempo, ocorre de acordo com a gama de corantes, a intensidade da cor e o equipamento disponível.

2.8 Corantes à Cuba

Conforme ARAÚJO E CASTRO (1987), os corantes à cuba são os mais antigos utilizados pelo homem. São insolúveis na água, necessitando de uma

redução em meio alcalino para se converterem em substâncias chamadas **leuco-derivados** antes de serem aplicados sobre as fibras.

Os leuco-derivados são substâncias hidrossolúveis com substantividade para com as fibras celulósicas. Após o tingimento, é feita uma oxidação, quando o corante volta à sua forma original e insolubiliza-se no interior da fibra.

O corante natural mais conhecido nesta classe é o anil ou índigo. As calças *Jeans* vieram relançar a utilização deste corante a partir dos anos 60. É extraído do anileiro, planta cujo cultivo é bastante pequeno devido à facilidade de sintetizar este corante. Entretanto, com a conscientização dos consumidores para utilização de produtos ecologicamente corretos, existe um movimento para a retomada do corante natural.

Os corantes à cuba são divididos em três grupos, conforme sua constituição química: os Indigóides, os Antraquinônicos e os derivados de Carbazol.

Os Antraquinônicos são derivados da antraquinona e sua redução para forma leuco é feita com Hidrosulfito de Sódio e Soda Cáustica. Na Figura 24, tem-se um exemplo de corante original e sua forma leuco.

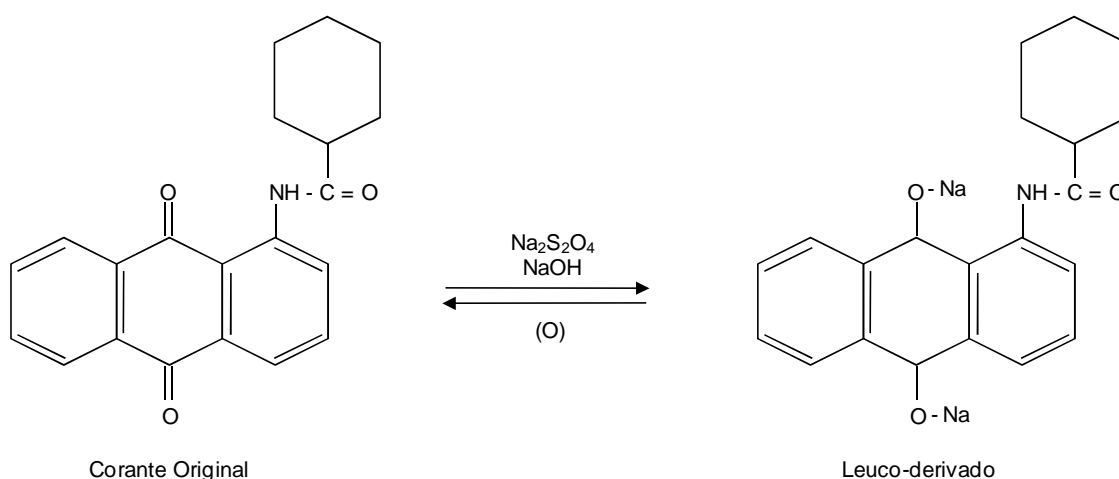


Figura 24 – Corante a cuba Antraquinônico.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

Os Indigóides são compostos pelo Índigo e variantes de sua estrutura química, como, por exemplo, o tioíndigo, no qual os grupos NH são substituídos por S. Na Figura 25, tem-se o Índigo e seu leuco-derivado.

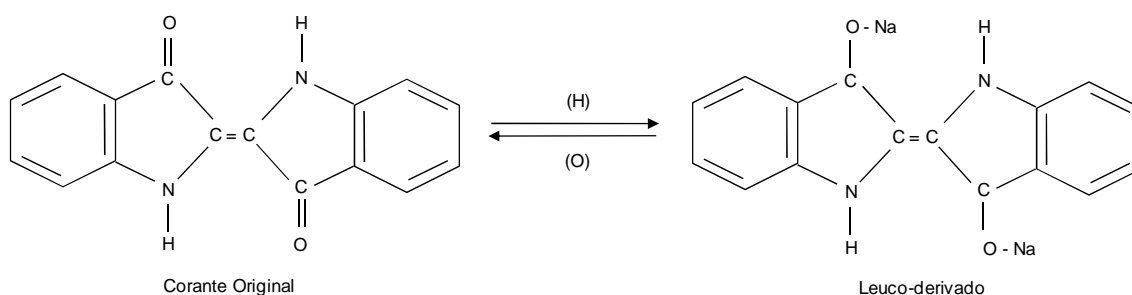


Figura 25 – Corante Índigo e seu leuco-derivado.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

Os Corantes derivados do Carbazol constituem uma classe intermediária entre os corantes à cuba e os sulfurosos. Na Figura 26, tem-se uma molécula deste corante.

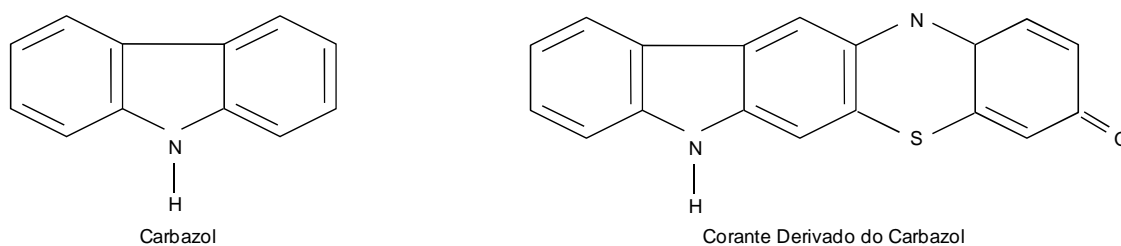


Figura 26 – Corante derivado do Carbazol.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

Os corantes à cuba ainda se classificam, conforme seu comportamento tintorial, em quatro grupos:

- H – Corantes que tingem a quente: Estes corantes necessitam de maiores quantidades de Soda Cáustica. Devido a sua grande substantividade, não se deve adicionar sal no banho de tingimento e, especialmente em cores claras e médias, é importante o uso de retardantes. A temperatura do tingimento por esgotamento é de 60°C.
- W – Corantes que tingem a morno: Precisam de menos álcali. Porém, devido à baixa substantividade, há necessidade de adição de eletrólito no banho por esgotamento. A temperatura de tingimento varia entre 40 a 50°C.
- K – Corantes que tingem a frio: Diferenciam-se do grupo W somente pela temperatura mais baixa de tingimento, que varia entre 25 e 30°C.
- J – Estes corantes necessitam de quantidades muito pequenas de soda cáustica.

2.8.1 Aplicação dos Corantes à Cuba

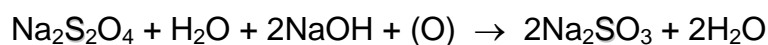
O tingimento dos corantes à cuba é processado em 4 etapas:

- redução do corante;
- tingimento propriamente dito;
- lavagem e oxidação;
- ensaboamento.

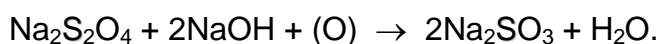
2.8.1.1 Redução do Corante

Dependendo do corante, a redução pode ser feita em Cuba-mãe ou no próprio banho de tingimento. Utiliza-se Hidrosulfito de Sódio e Soda Cáustica. A Soda Cáustica é consumida para transformar o corante em sua forma leuco-derivada, produzir um índice baixo de álcali-celulose e na decomposição do Hidrosulfito de Sódio – termicamente ou por oxidação, conforme as reações a seguir.

- Termicamente:



- Por oxidação:



De forma geral, considera-se que 1 kg de Hidrosulfito de Sódio necessita de 1 litro de Soda Cáustica 38°Bé. A velocidade de decomposição do Hidrosulfito é estabelecida em função da máquina, substrato, temperatura e da presença de ar (oxigênio).

Nesta fase, o corante passa para a forma leuco, conforme a reação da Figura 27.

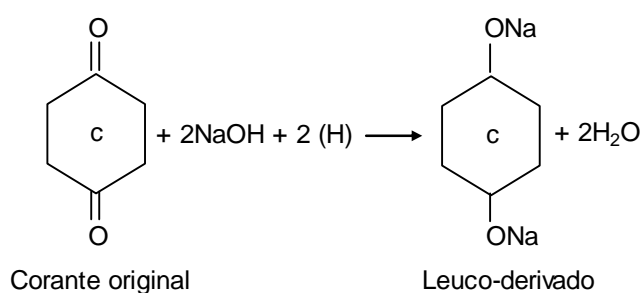


Figura 27 – Reação para forma leuco-derivada.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

2.8.1.2 Tingimento

O corante a cuba em sua forma leuco tingi as fibras celulósicas como os corantes diretos: por adsorção nas zonas amorfas, difusão e, posteriormente, ligações por pontes de hidrogênio com a celulose. O processo no tingimento ocorre da seguinte forma:

- inchamento da fibra com a penetração da água nas zonas amorfas;
- adsorção das moléculas de corante individuais e agregadas na superfície da fibra;
- difusão das moléculas no interior da fibra;
- fixação das moléculas do corante na fibra por pontes de hidrogênio.

Corante e fibra têm cargas iguais que se repelem. Para que ocorra a adsorção, é necessário vencer estas forças que se opõem. Isso ocorre com a adição do eletrólito.

2.8.1.3 Oxidação

Nesta etapa o corante volta a sua fórmula química original de pigmento insolúvel na água. Isso ocorre com o corante no interior da fibra e, por esta razão, explica-se a boa solidez aos tratamentos úmidos.

A oxidação pode ser realizada utilizando ar atmosférico ou com um oxidante como Peróxido de Hidrogênio, Perborato de Sódio, Bicromato de potássio, etc. A reação de oxidação do corante ocorre como na Figura 28.

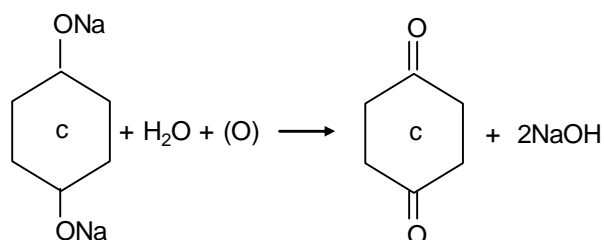


Figura 28 – Reação de oxidação.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

2.8.1.4 Ensaboamento

Esta operação é realizada a ferver em presença de detergente e Carbonato de Sódio. Durante o ensaboamento, o corante superficial é removido e o

corante no interior da fibra sofre um rearranjo. Após esta etapa, o tingimento atinge sua tonalidade final.

2.8.1.5 Processo por Esgotamento

Estes corantes podem ser aplicados em processos por pigmentação a frio, a quente ou isotérmico, dependendo do grupo. As quantidades de igualizante, eletrólito, Soda Cáustica e Hidrosulfito variam conforme a classe do corante, o percentual aplicado e a relação de banho. Estas informações podem ser consultadas nos catálogos dos fornecedores.

Um exemplo de processo típico é dado na Figura 29.

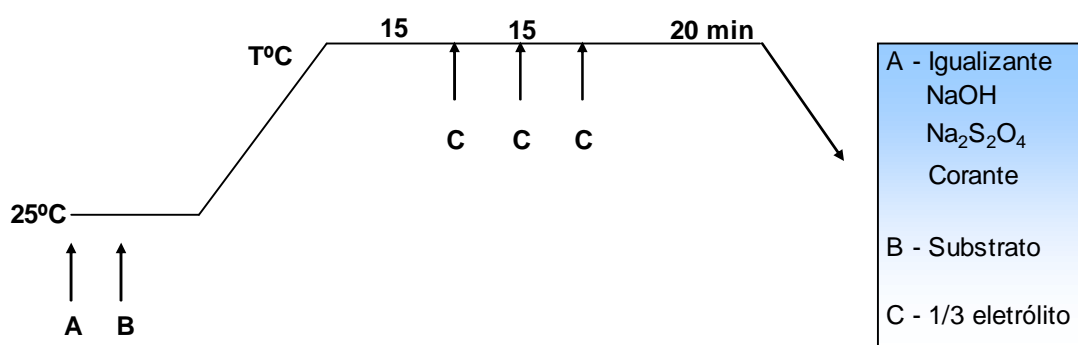


Figura 29 – Processo de tingimento de Corante a Cuba por esgotamento.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

É fundamental que o corante permaneça completamente reduzido até o fim do tingimento, ou seja, que o banho não perca o seu poder redutor. Devido à instabilidade do sistema, é necessário repor periodicamente a Soda Cáustica e o Hidrosulfito de Sódio. Pode-se efetuar este controle através de papel indicador ou, de forma mais sofisticada, através de eletrodos de platina.

Os corantes dos grupos H, W e K podem ser reduzidos previamente ou diretamente no banho. Os corantes que necessitam ser reduzidos somente no banho são assinalados no catálogo.

2.9 Corantes Sulfurosos

Segundo SALEM (2000), o primeiro Corante ao Enxofre ou Sulfuroso foi fabricado na França, em 1873, por Croissant e Brentonière. Os primeiros corantes sulfurosos eram produzidos por fusão de resíduos orgânicos, tais como: serragem, casca de trigo ou farelo com sulfetos ou polisulfetos de sódio. Em 1893, foi produzido o primeiro Preto ao enxofre a partir do aquecimento de p-aminofenol com enxofre. Atualmente, fabrica-se Preto ao Enxofre por aquecimento do 2-4 Dinitrofenol com Enxofre e Sulfetos alcalinos.

O grande interesse por Corantes Sulfurosos no mercado reside no fato de possuírem custo interessante e proporcionarem aos têxteis boa solidez aos tratamentos úmidos, inclusive sobre tintura. A solidez à luz é em geral média e, ao cloro é medíocre. Apresentam cores “sujas”, especialmente se comparados com corantes reativos. A escolha da classe mais adequada depende das necessidades quanto à tonalidade, vivacidade, custo e propriedades de solidez. Devido ao preço econômico e o alto rendimento, o corante mais consumido desta gama é o genericamente chamado Preto ao Enxofre.

Muito pouco se conhece sobre a estrutura química destes corantes, porém, sabe-se que possuem ligações de enxofre em suas moléculas. SANCHES interpreta teoricamente o processo conforme a reação representada na Figura 30. Os grupos quinônicos ($D = O$) transformam-se mediante a redução em grupos fenólicos ($D = OH$), tornando o corante solúvel. Pela oxidação, o corante volta a sua forma original.

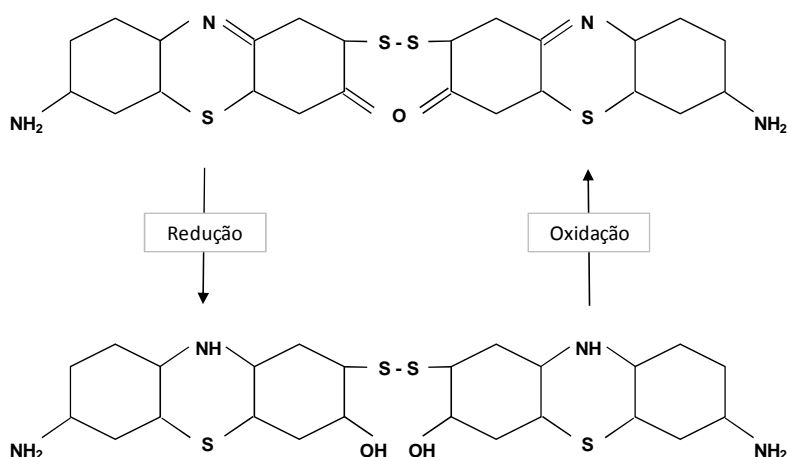


Figura 30 – Mecanismo de redução/oxidação de um Corante Sulfuroso.

Fonte: Sanchez, M.R. – Tintura de Fibras Textiles – Vol. III – Barcelona.

Outra forma de representação é dada na Figura 31, onde a estrutura do corante é representada como um disulfeto e D representa o grupo cromóforo. A molécula do corante sofre uma redução para a forma Tiol (Mercaptan), dividindo-se em duas.

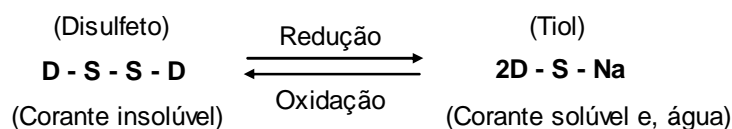


Figura 31 – Redução e oxidação do Corante Sulfuroso – formação de um Tiol.

Fonte: Peters, R.H. – Textiles Chemistry – Vol. III.

Como o tingimento se processa em meio alcalino, tanto o grupo Fenólico como o grupo Tiol estão na forma de seus sais sódicos: D-ONa ou D-SNa.

Pode-se observar na Figura 31 que, apesar do tingimento ser um sistema reversível, como nos Corantes à cuba, este sistema difere na redução por uma ruptura da ligação do disulfeto e a oxidação é verdadeiramente uma reação oxidativa de condensação. Se o corante possui mais de dois grupos Tiois reduzidos, pode-se referir a uma verdadeira reação de polimerização por condensação. Isso acontece com muitos Corantes Sulfurosos de alto peso molecular. A Figura 32 ilustra a reação de condensação do Tiol na fase oxidativa.

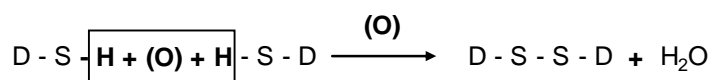


Figura 32 – Reação de condensação do tiol na fase oxidativa do Corante Sulfuroso.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

Nos Corantes Sulfurosos tradicionais a redução é feita com produtos à base de Sulfetos alcalinos. Há, também, os Corantes Sulfurosos ecológicos, os quais utilizam dextrose como redutor.

2.9.1 Aplicação dos Corantes Sulfurosos

Os Corantes Sulfurosos são insolúveis em água. Mediante redutores, os corantes são solubilizados. Essa é a forma leuco-derivada. O processo de tingimento ocorre em duas etapas:

- Tingimento da fibra celulósica com o corante pré-reduzido: O tingimento nesta fase se processa em meio alcalino e redutivo. A substantividade da forma leuco não é alta e faz-se necessário o uso de um eletrólito. O mecanismo físico-químico, nesta etapa, é igual ao dos corantes diretos.
- Oxidação: Em uma segunda etapa, o corante, já no interior da fibra, é oxidado e volta a sua estrutura inicial, insolúvel em água. Devido a este fato, os Corantes Sulfurosos possuem boa solidez aos tratamentos úmidos.

Um exemplo de processo de aplicação de Corantes Sulfurosos ecológicos é ilustrado nas Figuras 33, 34 e 35.

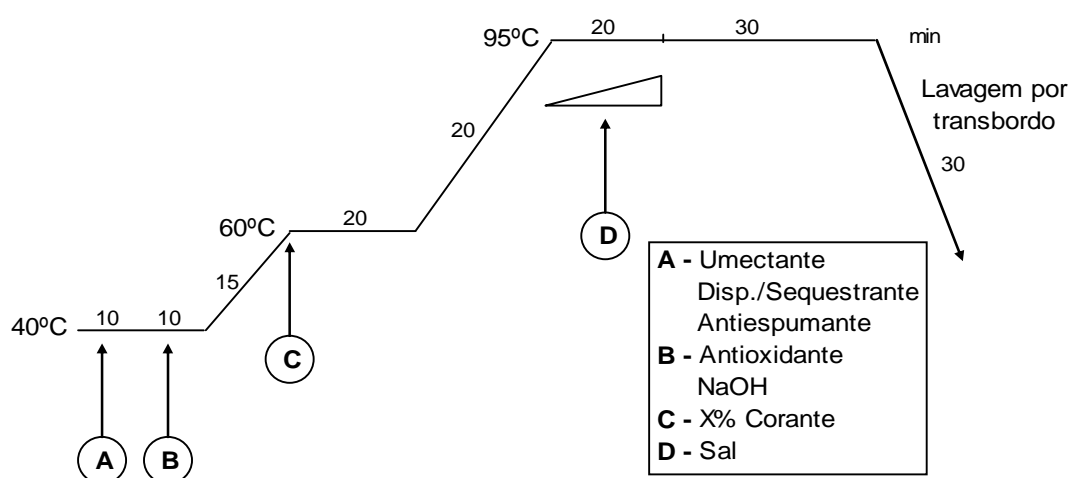


Figura 33 – Processo de tingimento Corante Sulfuroso ecológico.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

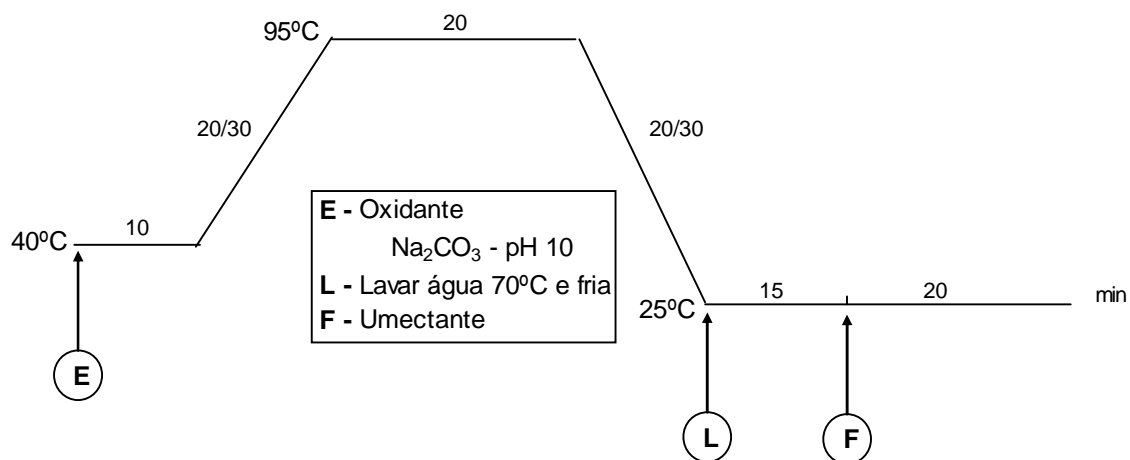


Figura 34 – Oxidação para pretos.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

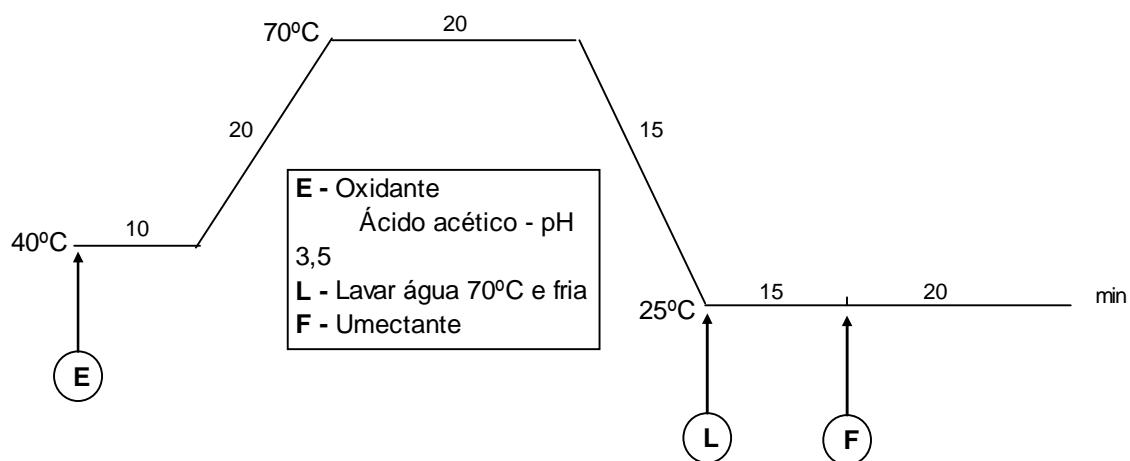


Figura 35 – Oxidação para cores.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 2 (2000)

2.10 Corantes Naturais

2.10.1 Comportamento Tintorial - Classificação

Segundo GARDNER (1998), um experimento simples mostra diferentes comportamentos tintoriais dos corantes naturais. Deve-se ferver fibras de lã em soluções contendo:

- a) Pau Campeche;
- b) Magenta;
- c) Extrato de Índigo;
- d) Índigo.

Os resultados obtidos são:

- a) a lã adquire uma coloração marrom, a qual não lembra o azul ou preto produzido quando a lã é tinta com Pau Campeche adequadamente;
- b) a lã adquire uma coloração magenta intensa;
- c) a lã adquire a coloração azul normal do extrato de Índigo;
- d) a lã permanece praticamente sem cor e o Índigo fica flutuando sob uma condição insolúvel no banho.

Deste experimento conclui-se que as propriedades tintoriais de Pau Campeche e Índigo diferem do Magenta e do extrato de Índigo. Os dois últimos tingem a lã diretamente, enquanto os dois primeiros não. Se o mesmo experimento for repetido usando lã previamente preparada (fervida) com solução de bicromato de potássio, o resultado seria:

- a) a lã seria tinta em cor azul escuro ou preto;
- b) , c) e d) teriam o mesmo resultado obtido no primeiro experimento.

Assim, conclui-se que Pau Campeche requer ser aplicado em conjunto com bicromato de potássio ou alguma substância similar, ou seja, um mordente.

Então, os corantes naturais podem ser divididos em três classes:

- I) aqueles que necessitam de mordentes: Pau Campeche, Alizarina, etc;
- II) aqueles que tingem diretamente: Magenta, extrato de Índigo, etc;
- III) aqueles que requerem processos especiais: Índigo.

No passado, algumas classificações foram criadas a fim de identificar o comportamento tintorial dos corantes naturais. A classificação obtida pelo teste

mencionado anteriormente é praticamente idêntica à que Bancroft, cerca de cem anos atrás, propôs para os corantes. A classificação era: *corantes substantivos* e *corantes adjetivos*. A primeira classe inclui os corantes que tingem diretamente e a segunda classe é composta pelos corantes que requerem mordentes.

Nietski usou os termos *corantes diretos* e *corantes mordentes* com o mesmo sentido que Bancroft e ambas as nomenclaturas são encontradas, embora a expressão *corante adjetivo* seja menos utilizada que a correspondente *corante mordente*.

Hummel também classificou os corantes em dois grupos: *corantes monogênicos*, que são capazes de produzir somente uma cor, e *corantes poligênicos*, que produzem várias cores, conforme o método de aplicação. Nos membros do primeiro grupo, a cor está completamente desenvolvida e necessita apenas ser fixada sobre a fibra, enquanto que no segundo grupo, o corante precisa ser combinado com outra substância antes da cor final ser atingida.

GARDNER (1998) observa que estes três sistemas de classificação são praticamente idênticos. Os termos substantivo, direto e monogênico são sinônimos e os termos adjetivo, mordente e poligênico também.

Há, ainda, um método distinto de classificar estes corantes, que foi proposto por Benedikt e classifica os corantes em *cores básicas* e *cores ácidas*. Esta classificação é baseada no fato de que muitos corantes têm a forma química de um sal. O pigmento vermelho, produzido no tingimento com Alizarina em lã previamente mordentada com um composto de estanho, é um sal do qual o estanho forma a *base* e a Alizarina é o constituinte *ácido*. Assim, a Alizarina é classificada como uma *cor ácida*. Da mesma forma, tem-se o pigmento vermelho obtido pelo tingimento de algodão mordentado com ácido tânico. O Magenta é também uma combinação da base Magenta com ácido tânico. Assim, como a cor vem do Magenta, é classificada como *cor básica*.

2.10.2 Característica das Substâncias Corantes

Algumas propriedades devem ser observadas para verificar se o corante é útil para processos de tingimento. Para ser utilizado como um corante direto, deve ter intensidade e permanência considerável e ser capaz de fixar-se facilmente

sobre a fibra têxtil sem perder a cor ou danificar a fibra. Para ser um corante mordente, não é necessário que esse possua cor intensa ou até qualquer cor, pois a cor final não depende da cor somente do corante, já que é produzida na fibra com o mordente. A característica fundamental deste grupo de corantes é que eles produzam cores brilhantes e intensas em combinação com mordentes metálicos.

Segundo GARDNER (1998), a formação da cor é dependente de algum arranjo particular de átomos dos quais as substâncias são compostas. Em outras palavras, a propriedade de produzir cor é devido a uma peculiaridade na constituição química. No caso de corantes mordentes, por exemplo, a introdução de grupos Hidroxila em um composto adequado deve ser suficiente para alterar uma substância química para um corante. Antraquinona é uma substância sem poder de coloração, mas substituindo dois de seus átomos de Hidrogênio por grupos Hidroxilas, transforma-se no corante Alizarina. Entretanto, há mais de dez formas isoméricas desta substância, mas somente uma destas tem poder de colorir: aquela que possui os grupos Hidroxila em posição orto entre elas.

Examinando um grande número de casos similares, obtém-se suporte para a teoria que, nestas classes de compostos, somente algumas substâncias são úteis como corantes. São aquelas que contêm dois ou mais grupos Hidroxilas (cores ácidas), dos quais dois estão em posição orto. Da mesma maneira, cores básicas contêm, no mínimo, dois grupos amínicos (NH_2), ou grupos amínicos substituídos como $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Similarmente, outras classes de corantes possuem grupos químicos que definem a sua utilização como corantes.

2.10.3 Os Princípios Ativos com Propriedades Medicinais

As plantas sintetizam compostos químicos a partir dos nutrientes da água e da luz que recebem. Muitos desses compostos ou grupos deles podem provocar reações nos organismos, esses são os princípios ativos. Algumas dessas substâncias podem ou não ser tóxicas, isso depende muito da dosagem em que venham a ser utilizadas. Assim, "Planta medicinal é aquela que contém um ou mais de um princípio ativo que lhe confere atividade terapêutica".

Nem sempre os princípios ativos de uma planta são conhecidos, mas, mesmo assim, ela pode apresentar atividade medicinal satisfatória e ser usada desde que não apresente efeito tóxico.

As substâncias ativas das plantas medicinais são de dois tipos: os produtos do metabolismo primário (essencialmente sacarídeos), substâncias indispensáveis à vida da planta, que se formam em todas as plantas verdes graças à fotossíntese; o segundo tipo de substâncias é composto pelos produtos do metabolismo secundário, ou seja, processos que resultam essencialmente da assimilação do azoto. Estes produtos parecem freqüentemente ser inúteis à planta, mas os seus efeitos terapêuticos, em contrapartida, são notáveis. Trata-se designadamente de óleos essenciais (ou essências naturais), resinas, alcalóides como os da cravagem ou do ópio.

Geralmente, estas substâncias não se encontram na planta em estado puro, mas sob a forma de complexos, cujos diferentes componentes se completam e reforçam a sua ação sobre o organismo. No entanto, mesmo quando a planta medicinal só contém uma substância ativa, essa tem, sobre o organismo humano, um efeito mais benéfico que o produzido pela mesma substância obtida por síntese química.

Uma pequena planta não tem apenas um princípio ativo; ela é composta bioquimicamente por diversos grupos químicos que, em função de sua estrutura dentro da planta, sua qualidade energética e complexas combinações, possibilitam diversas aplicações.

No anexo D, tem-se os principais princípios ativos e sua ação junto ao metabolismo e à estrutura orgânica do ser humano. Os corantes considerados neste estudo possuem, como substâncias que conferem cor, a clorofila (porfirina) para o caso do corante da Alfafa e a bixina/norbixina (carotenóides) para o Urucum. Outros corantes naturais são flavonóides, taninos, entre outros princípios ativos com funcionalidades fitoterápicas.

2.10.4 Alfafa

O corante é obtido através do extrato hidrossolúvel de origem vegetal produzido a partir da alfafa, denominada *Medicago sativa* L., da família

Leguminoase, que possui em abundância a clorofila como componente corante. A espécie *Medicago sativa* é originária de uma vasta parte da Ásia, que abrange a Anatólia, o sul do Cáucaso, a Pérsia, o Afeganistão, a Caxemira e o Tibet. O seu *habitat* compreende solos neutros e alcalinos e clima semi-árido. Conhecida também como luzerna, é considerada rainha das plantas forrageiras pela sua excelente produção e pelo seu elevado valor nutritivo. O sumo dos brotos desta planta é muito rico em clorofila, pigmento que, mediante modificação química, torna-se um corante estável de coloração verde. Esta planta também é cultivada no Brasil.

É uma Herbácea que atinge até 80 cm de altura, com raízes, rizoma e caule compridos. De folhas ovais e dentadas, suas flores são amarelas ou violetas, pequenas e dispostas em cachos. Também conhecida como alfafa-de-flor-roxa, alfafa-verdadeira, melga-dos-prados.



Figura 36 - Alfafa.

Fonte: Catálogo ETNO BOTANY COLOURS – Grupo Centroflora.

2.10.4.1 Informações Técnicas

Possui, como princípios ativos, beta-caroteno, vitaminas C, D, E e K; cálcio, potássio e ferro. É uma das plantas mais usadas pela indústria para a obtenção da vitamina K e clorofila.

O extrato hidrossolúvel da alfafa possui como corante a clorofila cúprica. Quando isolada apresenta-se como um pó verde negro-azulado. É solúvel em água, álcool e solventes orgânicos. A fórmula química é dada pela Figura 37.

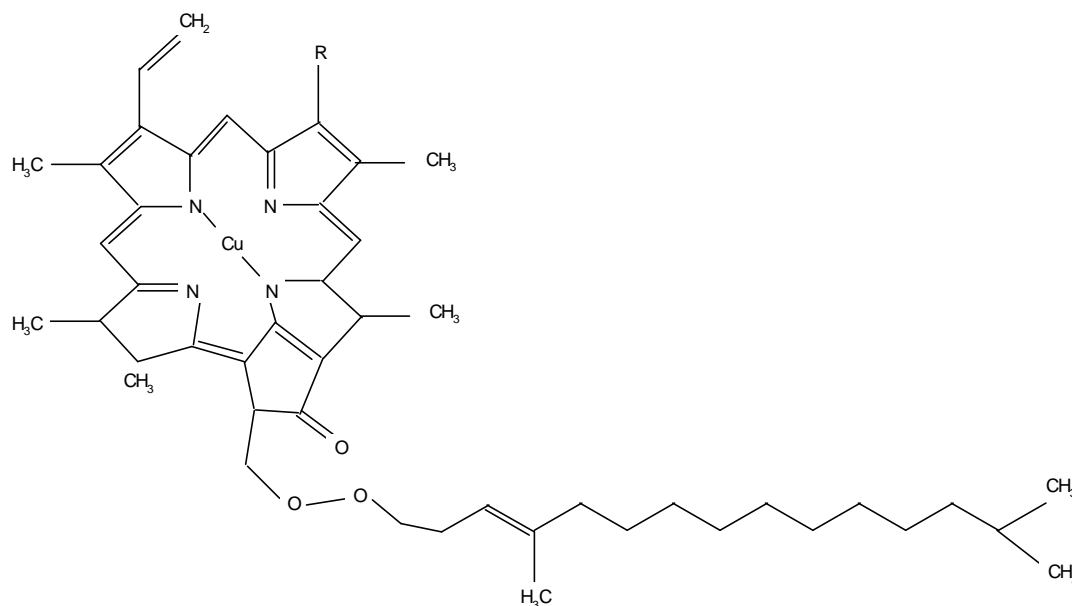


Figura 37 – Fórmula estrutural do Corante da Alfafa.

Fonte: Catálogo ETNO BOTANY COLOURS – Grupo Centroflora.

A denominação química é Cuproclorofilina ou Clorofilina cúprica. Este corante pertence à classe Porfirina. A fórmula química (forma ácida) é $C_{34}H_{30}CuN_4O_6$ e a massa molecular 654,18.

Há registro de testes realizados de forma a obter várias tonalidades de verde, da mais clara a mais intensa, variando a quantidade de corante de 1% para as cores mais claras até 4% para as cores mais intensas.

O corante de Alfafa é bastante sensível a alterações de pH modificando sua tonalidade. Além da influência do pH no tingimento, deve-se observar o pH do final do processo. Ambos interferem no resultado final de cor.

Este corante pode ser utilizado associado a um elemento mordente. As cores resultantes apresentam variações. Se utilizado como mordente um sal de alumínio ter-se-á um verde oliva. Já se utilizado um sal de ferro, ter-se-á um tom cáqui.

2.10.4.2 Propriedades Medicinais

As principais funcionalidades medicinais são: analgésico, diurético (frutos), antiespasmódico, antianêmico, remineralizante, revitalizante, por sua riqueza em vitamina A, revitalizante, por seus numerosos minerais, cálcio, ferro,

zinco, fósforo, cobre, selênio e presença de caumestrol (estrogênio vegetal, anti-hemorrágico, recalificante).

É indicada nos casos de má disposição, câibras musculares, menopausa e fadiga geral. Rica em clorofila e nutrientes, alcaliniza e desintoxica o corpo, principalmente o fígado. Boa para todos os problemas do cólon, anemia, hemorragia, diabetes, úlceras e artrite. Promove o funcionamento da glândula pituitária. Contém um agente antifúngico (FITOTERAPIA, 2008).

No Anexo E, estão dispostas maiores informações a respeito da clorofila, princípio corante da alfafa.

2.10.5 Garança (*Madder plant*)

Garança é o nome comum de uma planta do gênero *Rubia* da família *Rubiaceae*. Este gênero conta com cerca de 60 espécies de trepadeiras nativas do Velho Mundo, África, Ásia temperada e América. As espécies mais conhecidas são a Garança comum (*Rubia tinctorum*), a Garança selvagem (*Rubia peregrina*), que produz uma cor mais brilhante que a primeira, e Garança indiana (*Rubia cordifolia*). Na Figura 38, tem-se a Garança comum. Esta planta pode crescer até cerca de 1,5 metro de altura. Possui pequenas flores amarelas de cinco pétalas que aparecem de junho a agosto, seguidas de bagas vermelhas ou pretas. As raízes podem chegar a um metro de comprimento e 12 milímetros de diâmetro. Elas contêm um corante vermelho conhecido como Garança rosa.



Figura 38 – Garança comum.

Fonte: Wikipedia.

As variedades comercializadas atualmente, normalmente, levam o nome da localidade de origem. As principais são:

- *Dutch madder*: é comercializada moída grosseiramente. Possui odor desagradável e sua coloração varia entre vermelho-alaranjado até marrom, sendo o último inferior. É muito higroscópico e sua cor se altera para vermelho intenso com a absorção de umidade. A planta cresce em solo arenoso e contém muita pectina. Depois de beneficiado, o corante deve ficar estocado por no mínimo, um ano, atingindo seu auge no terceiro ano de estocagem. Entretanto, pode ser guardado por cinco ou seis anos, sendo que, após este período, ele se deteriora gradualmente.
- *Alsation madder*: é similar ao corante anterior, mas com qualidade inferior. É estocado por dois anos e após inicia sua deterioração.
- *Avignon madder*: Esta planta varia suas características conforme o solo onde é cultivada. As variedades principais são: *Palus (P)*, que cresce sobre solo pantanoso, e *Roseæ (R)*, produzida em solo gredoso. A primeira variedade mencionada é a mais conceituada. *Avignon madder* tem odor agradável, é seca e facilmente beneficiada. Esta variedade é mais rica em corante que as anteriores, contém menos pectina e é menos higroscópico. A fermentação durante a estocagem é menos pronunciada. Assim, utiliza-se o corante fresco, embora a estocagem, por cerca de um ano, incremente o rendimento do corante.

As diferentes variedades possuem rendimentos e cores diferentes, de acordo com a proporção de Alizarina e Purpurina presentes, quantidade de pectina, greda, etc.

2.10.5.1 Informações Técnicas

Esta planta vem sendo utilizada desde os tempos antigos como um corante vegetal vermelho para tingimento de couro, lã, algodão e seda. Para a produção do corante, as raízes são colhidas depois de três ou cinco anos, conforme a região. As raízes são removidas do chão, retira-se a terra aderida e

seca-se naturalmente com ar ou com aquecimento artificial. A camada externa da raiz seca exhibe uma cor amarelo-avermelhada, que rapidamente se torna vermelho intenso se umedecida.

Durante o processo de moagem das raízes, essas podem ser separadas em três partes:

- A casca da raiz, que é separada com o mínimo de pressão e contém pouca substância corante;
- A porção anular da raiz, na qual se encontra a maior quantidade de corante;
- A porção central da raiz, na qual, como na casca, há pouco corante.

Normalmente, misturam-se a segunda e terceira partes. Depois de moídas, as raízes são armazenadas em barris e estocadas, onde ocorre um grande aumento no poder colorimétrico do corante. O corante ganha intensidade, empasta e, algumas vezes, estoura o barril. Se estocado por um período muito longo, o corante torna-se marrom e com menor valor.

As raízes em crescimento ou recém colhidas não possuem o corante formado. Neste aspecto, a garança é similar a outras plantas que possuem corantes naturais. Elas contêm uma substância que é o princípio do corante, cujo poder tintorial, muitas vezes, é praticamente nulo. Por oxidação ou decomposição, o princípio é convertido em corante. Na garança, o princípio é um glucosídeo, *Rubian* que, pela ação do fermento *erythrozym*, é decomposto em vários produtos, dos quais o principal é a Alizarina. Assim, a principal alteração que ocorre durante a estocagem é a decomposição do *Rubian* com lenta produção de Alizarina. Quanto à Purpurina, ainda é incerto se essa provém da oxidação de parte da Alizarina ou é um produto resultante da decomposição de outro glucosídeo.

O *Rubian* possui a composição $C_{28}H_{32}O_{15}$. É solúvel em água quente ou álcool, mas insolúvel em éter. Não precipita na presença de soluções de sais metálicos. O *Rubian* é decomposto por ácidos e álcalis ou pelo fermento *erythrozym*, entretanto, os produtos obtidos não são os mesmos, conforme a Tabela 07.

Tabela 07 – Decomposição de *Rubian*.

Por Fermentação	Por Ácidos Minerais	Por Álcalis
Glicose	Glicose	Glicose
Rubiafina	Rubianina	Rubiadina
Rubiretina	Rubiretina	Rubiretina
Verantina	Verantina	Verantina
Alizarina	Alizarina	Alizarina

As raízes pulverizadas podem ser dissolvidas em ácido sulfúrico, e liberam um corante chamado *garance* depois de seco. Outro método de aumentar o rendimento consiste em dissolver as raízes em ácido sulfúrico depois de ter utilizado para tingimento. Assim se produz um corante chamado *garanceux*. Tratando as raízes com álcool, produz-se *colorin*, que contém 40 a 50 vezes a quantidade de Alizarina presente nas raízes. O nome para o pigmento desta planta é Alizarina, do grupo das antraquinonas.

2.10.5.2 Propriedades Medicinais

A Garança pode ser utilizada no tratamento da icterícia, obstrução do baço, melancolia, paralisia, hemorróidas, ciático e contusões. O xarope se faz fervendo a raiz em vinho (extrato alcoólico), seguido da adição de açúcar ou mel. A semente da Garança, ingerida com vinagre e mel, é usada para o inchaço do baço. Folhas e raízes são esmagadas e colocadas sobre sardas e outras manchas de pele. Antraquinonas são utilizadas no tratamento de pedras no rim. Elimina o cálcio pela urina e reduz o crescimento de cristais.

2.10.6 Pau Campeche

O Campeche, ou Pau Campeche, é uma árvore espontânea da América Central – Figura 39. O Campeche, *Haematoxylon campechianum*, da família *Fabaceae*, é uma árvore da qual se retira uma madeira dura e pesada, incolor enquanto fresca, mas que se torna vermelha com o ar. O corante é obtido por

fermentação da madeira, que deve estar previamente na forma de pasta ou aparas. Conforme o mordente com o qual era usado, podia-se obter lã roxa, algodão e lã azul ou preta, e seda púrpura ou preta. Continua, ainda, a ser utilizado para tingir a seda de preto.



Figura 39 – Pau Campeche.

Fonte: Wikipedia.

Nos anos 1970, devido obstrução de exploração nas florestas no Brasil e América Central, houve falta de Pau Campeche e, conseqüentemente, de hematoxilina. Seu preço atingiu valores recordes, os quais afetaram o custo de diagnósticos em histopatologia, e promoveram uma pesquisa por corantes alternativos para núcleos celulares. Antes que o uso de qualquer alternativa estivesse firmemente estabelecido, a hematoxilina retornou ao mercado, ainda a um preço muito elevado, mas retornou ao seu lugar na histopatologia.

2.10.6.1 Informações Técnicas

A hematoxilina, corante preto natural 1 (Natural Black 1- C.I. 75290), é um composto que se obtém da planta leguminosa *Haematoxylum campechianum*, conhecida também pelo nome de Pau Campeche. É um produto natural que ao ser oxidado, resulta numa substância de cor azul-púrpura escura, denominada hemateína. Seu número CAS é [517-28-2].

Como é obtida da planta e logo deve sofrer o processo de oxidação, sua capacidade de tingimento é muito limitada. Portanto, deve combinar-se com íons metálicos, especialmente os sais de ferro (III) o alumínio (II), que atuam como mordentes. Ainda que a hematoxilina seja um sal neutro, caracteriza-se por ser um corante básico, já que o componente cromóforo reside no complexo catiônico

(básico) da mesma. É de se notar que a coloração histológica pela hematoxilina não indica exatamente a constituição química dos componentes celulares, mas a densidade de cargas elétricas negativas dos mesmos. Atua como um indicador complexométrico para cobre. A fórmula química da hematoxilina é mostrada na Figura 40 e sua composição é $C_{16}H_{14}O_6$.

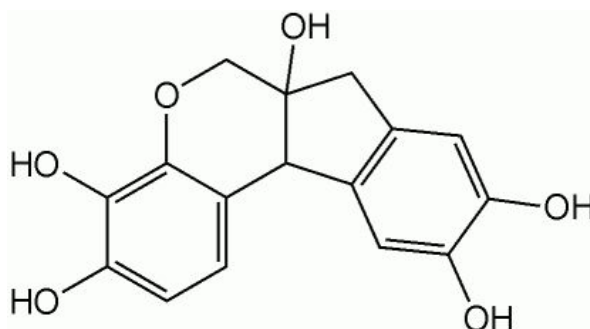


Figura 40 – Estrutura química da hematoxilina.

Fonte: ARAÚJO, Maria Eduarda. Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos. DQB, FCUL, 2005.

Este corante está presente na madeira em níveis de concentração de 8% a 10% e pode ser extraído com água contendo uma pequena quantidade de ácido sulfúrico e evaporando a solução produzindo a cristalização. É solúvel em água quente, álcool, éter entre outros.

A hematoxilina absorve oxigênio avidamente, principalmente na presença de álcali, sendo convertido em um corante vermelho amarronzado, a hemateína.

2.10.7 Urucum

Urucu (tupi transliterado *uru-ku* = "vermelho"), ou urucum, é o fruto do *urucuzeiro*, arvoreta da família das bixáceas (*Bixa orellana*) segundo ALVES (2005), chega a atingir até 6 metros de altura e é nativa na América tropical. Possui grandes folhas de cor verde-claras e flores rosadas com muitos estames. Os frutos

são cápsulas armadas por espinhos maleáveis, que se tornam vermelhas quando maduras. Então se abrem e revelam pequenas sementes dispostas em série, 30 a 50 por fruto, envoltas em arilo também vermelho, conforme Figura 41.

Em cultura lusófona, chama-se ainda açafroa e também colorau - forma imprópria, a designar especificamente o condimento, também o corante, preparados à base de sementes do urucu trituradas ao pó, puras e/ou misturadas a outras. Em outras culturas: *orleansstrauch* (alemão), *achiote* ou *onoto* (espanhol), *rocou* (francês) e *achiote* ou *annatto* (inglês).



Figura 41 – Fruto do Urucuzeiro.

Fonte: Wikipedia

Conforme GIULIANO *et al.* (2003), a média anual de produção de sementes de urucum é de 10.000 toneladas. Cerca de dois terços são comercializadas como sementes e o restante é vendido na forma de extratos. A América Latina produz, aproximadamente, 60% do volume mundial, seguida pela África com 27% e pela Ásia com 12%.

O urucum é utilizado tradicionalmente pelos índios brasileiros (juntamente com o jenipapo, de coloração preta) e peruanos, como fonte de matéria prima para tinturas vermelhas, usadas para os mais diversos fins, entre

eles, protetor da pele contra o sol e contra picadas de insetos. Há, também, o simbolismo de agradecimento aos deuses pelas colheitas, pesca ou saúde do povo.

No Brasil, a tintura de urucu em pó é conhecida como *colbrau*, e usada na culinária para realçar a cor dos alimentos. Esta espécie vegetal ainda é cultivada por suas belas flores e frutos atrativos. Ao passar urucum na pele, ele penetra nos poros e, ao longo do tempo, a pele passa a ter uma tonalidade avermelhada constante e definitiva. Isso acontece porque os poros se entopem de urucu e não conseguem mais eliminá-lo.

Levado para Europa pelos primeiros colonizadores da América, é mundialmente empregado como corante de diversos fins, principalmente na indústria alimentícia. Com o banimento do uso de corantes alimentícios artificiais na União Européia por prováveis efeitos cancerígenos, por exemplo, a anilina, é intensamente importado da América tropical e África, além de quase não ter sabor.

A utilização do Urucum nas várias áreas pode ser descrita como:

- Na culinária: como condimento e também corante. Emprega-se sob a forma de pó obtido por trituração das sementes, usualmente misturadas a certo teor de outros grãos também triturados, devido ao arilo que envolve as sementes, que fornece matéria corante vermelha característica. É apreciado pela quase-ausência de sabor e por não apresentar os efeitos prejudiciais dos corantes artificiais;
- Na cosmética: empregam-no os ameríndios tropicais no preparo de tinturas para pintar o corpo, com a finalidade de proteção contra o rigor do sol (confere proteção contra radiação ultravioleta);
- Na medicina: como medicamento fitoterápico, é dotado de inúmeras características e propriedades bioquímicas, que lhe dão aplicação em vasta gama de casos. Conforme GIULIANO (2003), extratos de várias partes da planta são utilizados para tratamentos de diabetes, infecções microbianas e mordidas de cobra.

2.10.7.1 Informações Técnicas

As sementes do urucum contêm celulose (40 a 45%), açúcares (3,5 a 5,2%), óleo essencial (0,3% a 0,9%), óleo fixo (3%), pigmentos (4,5 a 5,5%), proteínas (13 a 16%), alfa e beta-carotenos e outros constituintes.

Para informação nutricional, 100 g de semente de urucum contêm:

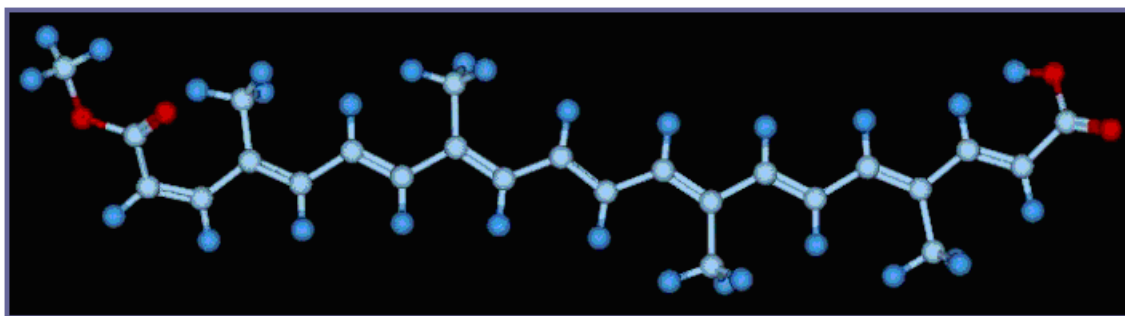
- Cálcio: 7,00 mg
- Ferro: 0,80 mg
- Fósforo: 10,00 mg
- Vitamina A: 15,00 µg
- Vitamina B1
- Vitamina B2: 0,05 mg
- Vitamina B3: 0,03 mg
- Vitamina C: 2,00 mg

De acordo com GIULIANO (2003), as sementes de urucum possuem também dois tipos principais de pigmentos:

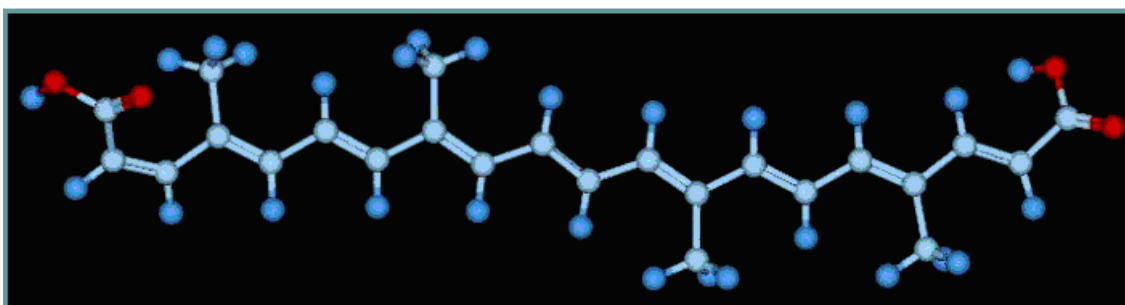
- a bixina, de cor vermelha e solúvel em óleo;
- a norbixina, de cor amarela e solúvel em água, a qual é extraída por saponificação da polpa da semente em solução alcalina e posterior acidificação para precipitar um pó contendo norbixina em um teor de 30% a 40%.

O corante é um extrato hidrossolúvel obtido a partir da semente de *Bixa orellana*, da família Bixaceae, o qual possui, como principal substância corante, a norbixina, produto da hidrólise da bixina.

As moléculas químicas da bixina e da norbixina são dadas na Figura 42. Ambas pertencem à classe dos carotenóides. A bixina tem a fórmula química $C_{25}H_{30}O_4$ com massa molecular de 394,51 e a norbixina $C_{24}H_{28}O_4$ com massa molecular de 380,48.



(a)



(b)

Figura 42 – (a) Molécula de bixina e (b) Molécula de norbixina.

Fonte: ALVES, R.W. Tese de doutorado, 2005.

2.10.7.2 Propriedades Medicinais

Embora, sob o ponto de vista científico ainda seja objeto de estudo com vista ao estabelecimento do rol de aplicações, consideram-se as folhas e as sementes do urucu como:

- dotadas de virtudes expectorantes em geral;
- úteis nas afecções diversas, principalmente do coração (CARDARELLI, 2008);
- eficazes na eliminação de manchas e verrugas (tintura das sementes aplicada sobre a pele elimina manchas brancas, verrugas, e rejuvenesce a pele);
- eficazes para alívio e redução da prisão de ventre, hemorróidas e hemorragias (chá das folhas).

No Anexo F, estão descritas mais informações a respeito da planta do Urucum e suas propriedades. No Anexo G, constam informações complementares a respeito dos carotenóides, princípio ativo do Corante de Urucum.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo foram descritos os procedimentos e os materiais utilizados para obtenção dos dados experimentais realizados em laboratório. Os experimentos realizados para a determinação dos parâmetros de processo de tingimento para os corantes em substrato de algodão compreenderam as seguintes etapas:

- Caracterização do comportamento tintorial dos corantes;
- Avaliação da influência do tratamento prévio no rendimento do tingimento;
- Avaliação da influência da utilização de um mordente no resultado (cor e solidez) do tingimento;
- Verificação dos valores de solidez para os tingimentos em questão.
- Determinação dos parâmetros do processo de tingimento para os corantes Alfafa e Urucum.

Além da determinação dos parâmetros de processo, para o Corante de Urucum foi determinada a Entalpia de adsorção do corante no processo de tingimento.

Para a realização dos tingimentos foi utilizado um Equipamento de Tingimento Infravermelho Mod. IVA da Metal Working, com 12 canecos de 150 ml, conforme Figura 43.



Figura 43 – Equipamento de Tingimento Infravermelho Metal Working.

Para a realização das leituras de amostras tintas foi utilizado o Espectrofotômetro Datacolor 650 da Datacolor, ilustrado na Figura 44.



Figura 44 – Espectrofotômetro Datacolor 650.

Como produtos auxiliares de tingimento foram utilizados:

- Cloreto de Sódio (NaCl 99,2%) – fornecedor Buschle Lepper S/A;
- Barrilha leve (Na₂CO₃ 99,5%) – fornecedor Buschle Lepper S/A.
- Tensoativo aniônico Goldpal TQE (Combinação de polímero orgânico com tensoativos) – fornecedor Golden;
- Mordentes Ácido Tânico, Sulfato de cobre II, Sulfato Ferroso Amoniacal e Sulfato de Amônio Alumínio – reagentes analíticos PA;
- Corantes Naturais:
 - Corante comercial Green Botany - Alfafa (clorofila cúprica) – fornecedor Grupo Centroflora – Brasil;
 - Corante comercial Orange Botany - Urucum (norbixina) - fornecedor Grupo Centroflora – Brasil.

O substrato utilizado foi tecido em estrutura de meia-malha 100% algodão, fio título 26/1 penteado com gramatura de 160 g/m². Com exceção dos experimentos para análise da influência do tratamento prévio, todas as amostras foram tratadas inicialmente com um processo de pré-alveamento utilizando a combinação soda cáustica e peróxido de hidrogênio à alta temperatura.

3.1 Caracterização do Comportamento Tintorial

Inicialmente fez-se a caracterização do comportamento tintorial dos corantes utilizando as informações que identificam o comportamento de cada classe de corante artificial. Assim, através de análise de parâmetros como afinidade, migração, fixação com eletrólito ou com álcali obteve-se uma similaridade de comportamento com alguma classe existente, e conseqüentemente uma sugestão de parâmetros de processo. As classes passíveis de comparação são de corantes diretos, reativos, sulfurosos e corantes à cuba. As informações teóricas referentes aos corantes e seus processos estão descritas no capítulo de Revisão Bibliográfica nos itens 2.6 a 2.9.

Na Tabela 08 é apresentada a compilação dos procedimentos utilizados nesta etapa.

Tabela 08 – Procedimentos experimentais para determinação do comportamento tintorial.

Teste	Objetivo	Procedimento
01	Verificar o grau de afinidade do corante com a fibra.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Realizar um tingimento utilizando somente água e corante. ○ Separar parte da amostra e lavar em água corrente para remoção do corante não fixado. ○ Comparar resultado de cor.
02	Verificar o grau de fixação do corante com a fibra na presença do eletrólito. Comparar com o resultado sem eletrólito - teste 01.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Realizar um tingimento utilizando água, corante e eletrólito. ○ Separar parte da amostra e lavar em água corrente para remoção do corante não fixado. ○ Comparar resultado de cor entre amostra sem lavar e amostra lavada(a). ○ Comparar resultado entre amostra lavada do teste 02 e amostra lavada teste 01(b).

Teste	Objetivo	Procedimento
03	Verificar a capacidade de migração do corante dentro da fibra.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Realizar um tingimento com água, corante e eletrólito nas quantidades iguais às anteriores, no mesmo tempo de processo, entretanto utilizando 50% em peso de substrato. ○ Ao final do processo, acrescentar o restante do substrato e processar em quantidade de tempo igual ao primeiro passo. ○ Comparar resultado de cor entre as duas amostras de substrato - amostra inicial e amostra colocada posteriormente.
04	Obter amostra de cor para servir de padrão para o teste anterior. Avaliar a influência do tempo de processo.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Realizar tingimento com água, corante e eletrólito nas quantidades iguais ao teste anterior processando durante 40 minutos a um patamar de 60°C. ○ Comparar resultado de cor entre a amostra do teste 04 sem lavar e a amostra inicial do teste 03 (a). ○ Comparar resultado de cor entre a amostra sem lavar do teste 04 e a amostra posterior do teste 03(b). ○ Comparar resultado de cor entre amostra lavada do teste 04 e amostra lavada do teste 02 (c).
05	Verificar a capacidade de fixação do corante com a fibra na presença de álcali. Comparar com o teste utilizando somente eletrólito – teste 02.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Realizar um tingimento utilizando água, corante, eletrólito e álcali. ○ Separar parte da amostra e lavar em água corrente para remoção do corante não fixado. ○ Comparar resultado de cor entre amostra sem lavar e amostra lavada (a). ○ Comparar resultado de cor entre amostra lavada do teste 05 e amostra lavada do teste 02 (b).

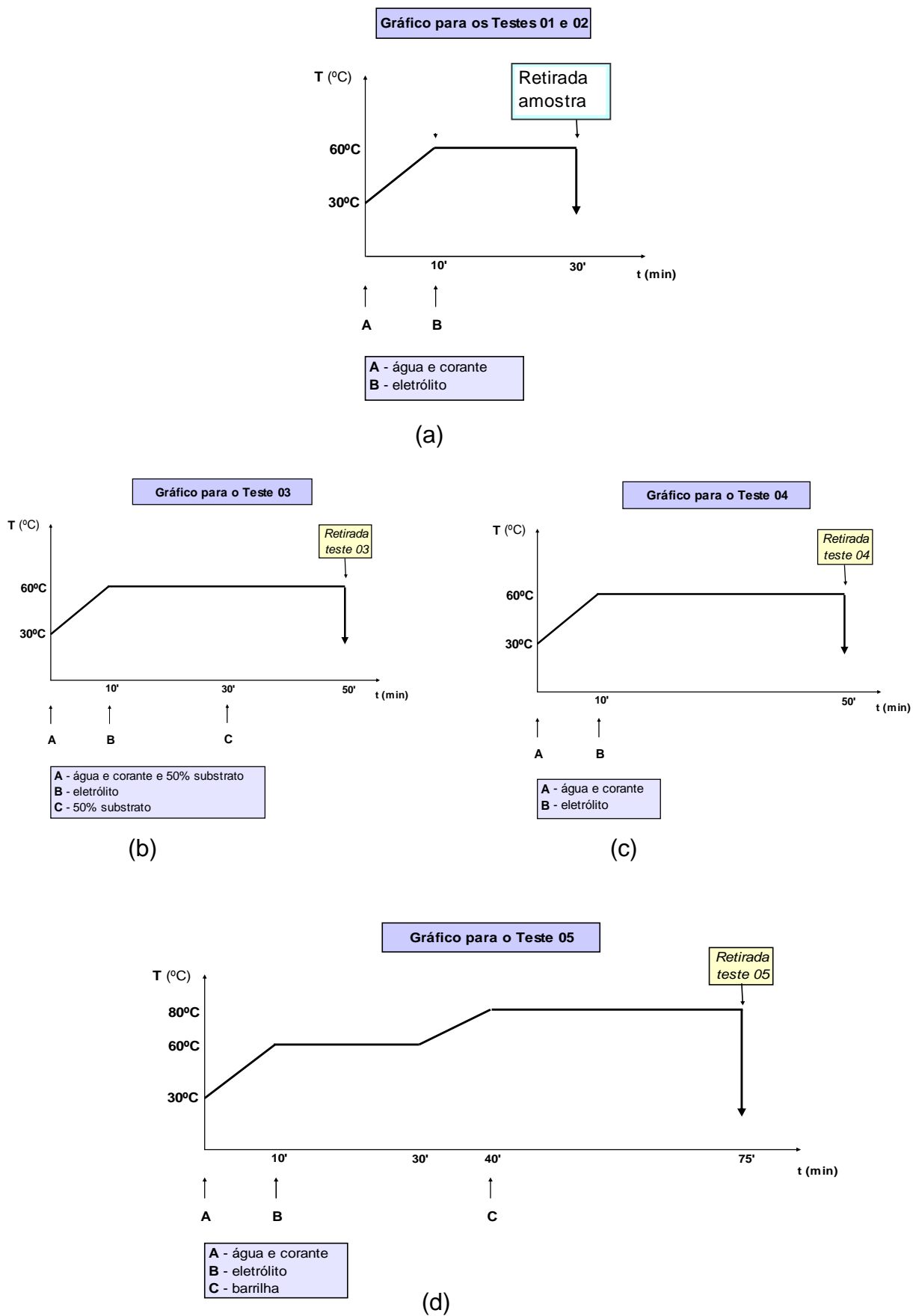


Figura 45 – Gráficos de processo de tingimento.

Os tingimentos foram realizados em Máquina IVA para tingimento de amostras. O substrato selecionado foi um tecido em estrutura de meia-malha com composição 100% algodão, fio 26/1 penteado e 160 g/m². O substrato estava previamente preparado com um pré-alveijamento. Os parâmetros de processo para estes experimentos seguem os gráficos da Figura 45.

As concentrações de corante, eletrólito e álcali utilizadas foram respectivamente: 1,5% de Corante de Urucum, 3,0% Alfafa, 10 g/L de cloreto de sódio e 10 g/L de barrilha. A relação de banho foi de 1:10 e as amostras eram de 10 gramas do tecido de malha citado anteriormente. Os tingimentos foram realizados em duplicata. As amostras obtidas foram analisadas através de leituras comparativas em espectrofotômetro Datacolor 650, onde os resultados foram fornecidos em valores de força colorística (%) e diferença residual de cor DE (CIE CMC 2:1)

Os valores de força colorística obtidos representam o rendimento tintorial e não são comparáveis a um padrão estabelecido. A análise é realizada pela comparação entre amostras de um mesmo teste, na situação sem lavar e após lavar, obtendo um percentual que representa o corante fixado em relação ao corante esgotado, ou pela comparação entre amostras de testes diferentes a fim de identificar qual dos testes atingiu maior rendimento de cor.

Já os valores de DE (CIE CMC 2:1) indicam o desvio residual da cor entre amostras. Conforme BERGER_SHUNN (1994), este valor é obtido através de equações matemáticas as quais consideram a variação da luminosidade, da saturação e da tonalidade da cor. Industrialmente o limite de tolerância comumente aceito no ramo do vestuário é de no máximo 1,2. Entretanto, este valor é um critério estabelecido por cada fabricante ou cliente. Não há ainda uma regulamentação oficial. Alguns itens precisam ser considerados, tais como: utilização do material, possibilidade de identificação desta variação pelo cliente, capacidade do processo, entre outros.

3.2 Avaliação da Influência do Tratamento Prévio no Rendimento do Tingimento

Os tratamentos prévios que podem ser aplicados a tecidos de malha em algodão são a purga e o pré-alveamento.

Para a purga foi utilizado 1 g/L de detergente aniônico, 1,5 g/L de seqüestrante/dispersante e 3 g/L de soda cáustica 36° Bé, cozinhando o tecido a 98°C por 40 minutos em Máquina de Tingir Industrial Thies Eco-Soft Plus.

Para o pré-alveamento foi utilizado 1 g/L de detergente aniônico, 1,5 g/L de seqüestrante/dispersante, 3,5 g/L de peróxido de hidrogênio 35% e 3 g/L de soda cáustica 36° Bé, tratando o tecido a 110°C por 30 minutos em Máquina de Tingir Industrial Thies Eco-Soft Plus.

Na avaliação da interferência do rendimento dos corantes foram realizados tingimentos em tecidos preparados com purga e com pré-alveamento utilizando as mesmas condições de processo e concentrações de corante e auxiliares em ambos os testes. Os parâmetros do processo de tingimento utilizados foram os mesmos apresentados na Figura 45 (a). As concentrações de corante e auxiliares também foram as mesmas do teste 02.

As amostras resultantes dos diferentes processos de pré-tratamento e tingimento foram submetidas a ensaios espectrofotométricos, onde os resultados foram fornecidos em valores de diferença residual de cor DE (CIE CMC 2:1) e força colorística (%).

3.3 Avaliação da Influência da Utilização de Mordentes no Resultado (Cor e Solidez) do Tingimento

Como observado através da revisão bibliográfica, existem três métodos de aplicação de mordentes. Para este estudo foi selecionado o método de mordentagem posterior, devido às vantagens de operação em escala industrial. Alguns mordentes podem ser utilizados para estes casos. Conforme GARDNER (1998), os mordentes mais utilizados para corantes naturais estão relacionados na Tabela 09 com suas características.

Foram testados o Ácido Tânico, Sulfato de cobre II, Sulfato Ferroso Amoniacal e Sulfato de Amônio Alumínio. Os testes foram realizados conforme temperatura e tempos da Tabela 09 e as concentrações da Tabela 10.

As amostras obtidas foram submetidas aos testes de solidez e analisadas através de leituras em espectrofotômetro e/ou escala de cinzas, onde os resultados foram fornecidos em notas conforme item 3.4 a seguir.

Tabela 09 – Principais mordentes e suas características.

Mordente	Ferro	Cobre	Tanino	Alumínio	Latão
Nome Químico	Sulfato ferroso	Sulfato cuproso	Ácido tânico	Sulfato de amônio-alumínio	Cloreto estanoso
Aparência	Cristais verdes	Cristais azuis	Pó marrom claro	Cristais transparentes ou pó branco	Cristais brancos
Concentrações de uso	3%	1 a 3%	1 a 3%	2 a 4%	3%
Temperatura e tempo de trabalho	Banho morno (60°C) até mudança de cor (1 hora)	Banho frio (25°C) por 1 hora	Banho quente (90°C) por 1 hora	Banho quente (90°) por 1 hora	Banho quente (90°C) por 1 hora
Efeito para a fibra	Em excesso pode deixar a fibra áspera e frágil	Em grandes quantidades enfraquece a fibra.	Pode deixar a fibra dura e áspera.	Amacia a fibra.	Em grandes quantidades enfraquece a fibra.
Toxicidade	Não há. É utilizado como suplemento alimentar.	Tóxico	Dissolvido não é tóxico. Utilizado como adstringente. Evitar inalação do pó.	Não há. Usado na indústria alimentícia como aditivo. Evitar excesso devido ao alumínio.	Pequena.

Tabela 10 – Testes utilizando mordentes.

	Teste	Sulfato Ferroso Amoniacal	Sulfato de cobre II	Ácido Tânico	Sulfato de Amônio Alumínio
Alfafa	01	3%	–	–	–
Alfafa	02	–	2%	–	–
Alfafa	03	–	–	1%	–
Alfafa	04	–	–	–	2%
Alfafa	05	3%	–	1%	-
Urucum	06	3%	–	–	–
Urucum	07	–	2%	–	–
Urucum	08	–	–	1%	–
Urucum	09	–	–	–	2%
Urucum	1	3%	–	1%	-

3.4 Verificação dos Valores de Solidez para os Tingimentos em Questão

Neste tópico foram utilizados os procedimentos de ensaio para teste de solidez à lavagem, ao suor ácido, ao suor alcalino, à água clorada, fricção seco e úmido. As normas utilizadas foram:

- NBRISO105-C06 Têxteis - Ensaio de solidez da cor - Parte C06: Solidez da cor à lavagem doméstica e comercial (Temperatura de teste 60°C);
- NBR12018 Materiais têxteis - Determinação da solidez de cor à água clorada de piscina;
- NBR8431 Materiais têxteis - Determinação da solidez da cor ao suor;
- NBRISO105-X12 Têxteis - Ensaio de solidez da cor - Parte X12: Solidez à fricção;
- NBR12997 Materiais têxteis - Determinação da solidez de cor à luz - Iluminação com arco de xenônio (teste 25 horas).

Para o caso da solidez de cor à luz, os resultados foram obtidos por notas de 1 a 8, sendo que 1 significa baixa solidez e 8 alta solidez. Para os demais testes, os resultados foram obtidos em notas de 1 a 5, sendo que 1 significa baixa solidez e 5 alta solidez.

Na escala de 1 a 5 as notas representam::

- 5 – Nenhuma alteração
- 4 – Muito pouca alteração
- 3 – Pouca alteração
- 2.- Alteração moderada
- 1 – Muita alteração.

Na escala de 1 a 8 para a solidez da cor à luz as notas representam:

- 8 – Alteração irrelevante
- 7 – Excelente
- 6 – Muito bom
- 5 – Bom
- 4 – Razoável
- 3 – Sofrível
- 2 – Pobre
- 1 – Muito pobre

Quanto aos padrões de notas mínimas exigidas ainda não se tem legislação ou publicação oficial no Brasil. As normas NBR apenas regulamentam o procedimento de teste e a avaliação do resultado de acordo com uma escala padronizada. As empresas, conforme a aplicação de seu produto, necessidades dos consumidores e critérios de qualidade estabelecem valores dentro destas escalas.

Alguns institutos internacionais propõem regulamentação específica para têxteis. Eles trabalham fornecendo serviços de testes, certificação e um selo de identificação de garantia que o produto está de acordo com os padrões estabelecidos pelo instituto. Um exemplo é o Instituto Hohenstein da Alemanha, detentor do selo “*Oeko-tex*”, que estabelece padrões mínimos exigidos para algumas classes de produtos tais como: têxteis para bebês, têxteis com contato direto com a pele, têxteis sem contato direto com a pele e têxteis para decoração conforme ÖKO-TEX STANDARD 100 (2008).

Neste caso, para a classe de produtos direcionados a bebês tem-se especificados requisitos de solidez ao suor ácido e alcalino com notas mínimas de 3-4 ou 3,5 e solidez à fricção seca com nota mínima de 4.

No Brasil, há uma movimentação do INMETRO no sentido de construir uma regulamentação para o país mas este trabalho ainda não foi concluído. As notas mínimas trabalhadas pelas indústrias de vestuário são nota 4 para todos os testes de solidez da cor com exceção da solidez à fricção úmida onde é aceito nota 3.

Da mesma forma ocorre com a especificação de alguns parâmetros de teste, como por exemplo temperatura do teste de lavagem caseira. A norma sugere algumas temperaturas de teste – 40°C, 60°C e 95°C, mas não determina a temperatura exata. A seleção deverá ser feita de acordo com a utilização do produto e o nível de criticidade do cliente ou consumidor. Para o teste de solidez à luz não é estabelecido o número de horas de teste. Fica a critério do fabricante o estabelecimento deste valor.

3.5 Determinação dos Parâmetros do Processo de Tingimento para os Corantes de Alfafa e de Urucum

Através da análise dos resultados dos testes acima foram estabelecidos os parâmetros de processo de tingimento, bem como as substâncias químicas auxiliares e o tratamento prévio mais adequado.

As melhores condições de processo foram descritas em forma de gráfico relacionando as variáveis tempo, temperatura, produtos adicionados e suas posições.

3.6 Determinação da Isoterma de Equilíbrio e da Entalpia de Adsorção para o Corante de Urucum no Processo de Tingimento

A isoterma de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio que relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície, neste caso o corante adsorvido ao tecido, com a concentração do soluto na solução – corante residual no banho. Este modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as

moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Estas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. Em altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada. A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela Equação 08.

$$C_f = \frac{C_\infty K_L C_b}{1 + K_L C_b} \quad (08)$$

Onde:

- C_f representa a quantidade de corante adsorvido no tecido no equilíbrio;
- C_∞ representa a quantidade máxima de corante adsorvido no tecido para a formação de uma monocamada completa;
- C_b representa a quantidade de corante no banho;
- K_L é a constante de equilíbrio.

A constante K_L pode ser usada para determinar a entalpia de adsorção ΔH , usando a Equação de Clausius-Clapeyron (Equação 09):

$$K_L = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (09)$$

Onde:

- A é uma constante;
- ΔH é a variação de entalpia do processo;
- R é a constante dos gases ideais e
- T é a temperatura do processo.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela Equação 10.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (10)$$

Onde:

- K_L é a constante de equilíbrio;
- C_0 é a concentração de corante de equilíbrio em cada ponto da isoterma.

O valor do parâmetro R_L indica o tipo de isoterma de adsorção, conforme Tabela 11.

Tabela 11. Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, R_L .

R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Após a definição dos parâmetros realizada no item anterior foram executados os tingimentos em diversas concentrações de corante a fim de

determinar a isoterma de equilíbrio e a partir dela a entalpia de adsorção para o Corante de Urucum conforme as concentrações descritas na Tabela 12.

O valor da entalpia de adsorção fornece a informação a respeito do tipo de ligação existente entre o adsorvente e o adsorvato. Segundo TREYBAL (1980), valores de entalpia de adsorção menores que 2000 kJ/mol, indicam que o processo é de natureza física, o qual ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente, neste caso, ao tecido. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. Então o processo é de natureza física (fisissorção). Para valores acima de 2000kJ/mol o processo é de quimissorção, com a ocorrência de ligações químicas fortes, por exemplo, ligações covalentes.

Tabela 12 – Testes para obtenção da isoterma de equilíbrio.

Nº Amostra	Concentração de corante (g/L)
01	0,005
02	0,005
03	0,010
04	0,010
05	0,015
06	0,015
07	0,020
08	0,020
09	0,030
10	0,030
11	0,040
12	0,040

Foi admitido que, após o decorrer do tempo do processo de tingimento, a concentração do corante adsorvido no tecido e a concentração do corante presente no banho estão em equilíbrio. Assim, foi coletado cada banho de tingimento correspondente a uma concentração diferente de corante e foi quantificada a concentração de corante residual no banho através de leitura em Espectrofotômetro UV Mini 1240 – UV-Vis Shimadzu. Como a concentração total

de corante é conhecida, por diferença foi obtida a concentração de corante adsorvida no tecido. Neste caso foi desprezada a possível formação de corante hidrolisado eliminado no banho de lavagem.

Os dados obtidos foram graficados e ajustados conforme a isoterma de equilíbrio de Langmuir. Com base na equação resultante desta curva foram obtidos os valores para a constante de equilíbrio e a concentração de saturação do corante. Com a equação 09 foi calculado o valor para a variação de entalpia. A partir da equação 10 foram verificados a condição do tipo da isoterma e o tipo de interação entre as moléculas do corante e o substrato.

No próximo capítulo foram apresentados os resultados obtidos com a metodologia descrita.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos com a utilização dos procedimentos experimentais descritos no capítulo anterior, bem como a análise e discussão dos mesmos.

4.1 Caracterização do Comportamento Tintorial

Com base na Tabela 08 foram realizados os procedimentos experimentais e obtidos os resultados descritos nas Tabelas 13 e 14. O iluminante padrão adotado para as leituras espectrofotométricas foi Luz de loja – TL84.

Tabela 13 – Resultados da determinação do comportamento tintorial do Corante de Alfafa.

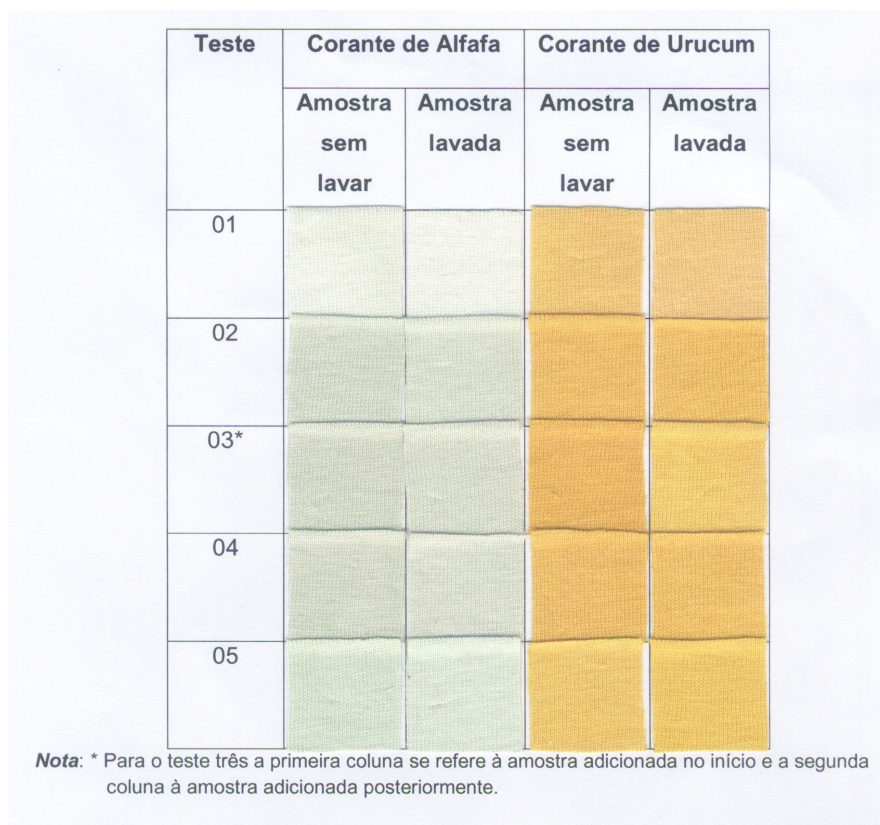
Corante de ALFAFA				
Teste	Força Colorística (%)	DE (CMC 2:1)	Configuração das Leituras das Amostras	
			Referência	Amostra
01	55,14	3,41	sem lavar	lavada
02(a)	78,39	1,03	sem lavar	lavada
02(b)	31,00	4,72	lavada teste 02	lavada teste 01
03	81,17	1,05	5 g iniciais	5 g posteriores
04(a)	99,71	0,27	completa tingida tempo total	início teste 03
04(b)	78,33	1,08	completa tingida tempo total	posterior teste 03
04(c)	81,42	0,89	lavada teste 04	lavada teste 02
05(a)	70,25	1,88	sem lavar	lavada
05(b)	110,31	2,16	lavada teste 05	lavada teste 02

Tabela 14 – Resultados da determinação do comportamento tintorial do Corante de Urucum.

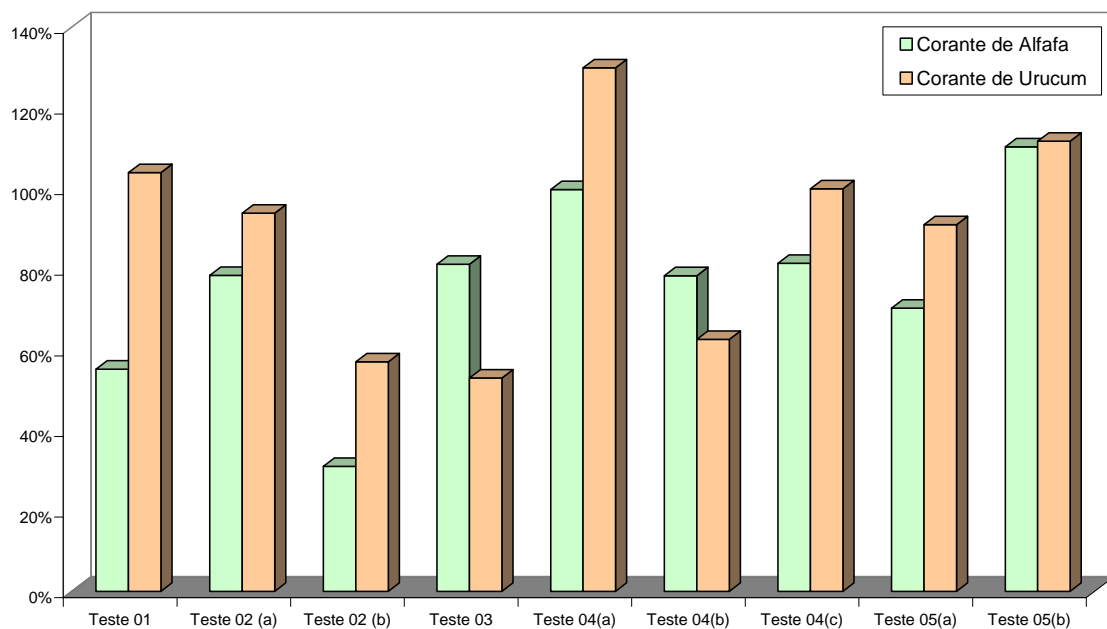
Corante de URUCUM				
Teste	Força Colorística (%)	DE (CMC 2:1)	Configuração das Leituras das Amostras	
			Referência	Amostra
01	103,93	0,85	sem lavar	lavada
02(a)	93,83	1,04	sem lavar	lavada
02(b)	56,96	4,38	lavada teste 02	lavada teste 01
03	52,92	3,57	5 g iniciais	5 g posteriores
04(a)	129,90	1,5	completa tingida tempo total	início teste 03
04(b)	62,54	2,72	completa tingida tempo total	posterior teste 03
04(c)	99,91	0,25	lavada teste 04	lavada teste 02
05(a)	90,99	1,60	sem lavar	lavada
05(b)	111,69	2,10	lavada teste 05	lavada teste 02

Na Figura 46 (a) foram apresentados os corpos de prova obtidos nos procedimentos experimentais para a verificação do comportamento tintorial e na Figura 46 (b) o gráfico referente aos rendimentos tintoriais das avaliações que constam nas Tabelas 13 e 14.

Para o Corante de Alfafa foi identificado através do teste 01 que houve uma fixação de 55,14% do corante esgotado. Já para o Corante de Urucum houve uma fixação de praticamente todo o corante, 103,93%. O valor lido acima de 100%, para o tingimento com corante de urucum, é decorrente de erros experimentais associados à metodologia utilizada, bem como a erros inerentes ao procedimento de leitura espectrofotométrica, onde os sulcos do tecido de malha produzem regiões com maior ou menor sombra. Para minimizar este efeito as leituras foram repetidas 4 vezes – duas no sentido dos cursos e duas no sentido das colunas - e a média foi utilizada como resultado para o experimento. Assim, foi verificado que o Corante de Alfafa possui uma substantividade média e o Corante de Urucum possui uma substantividade alta.



(a)

Rendimento de cor

(b)

Figura 46 – Resultados para avaliação do comportamento tintorial.

Com os dados do teste 02 foi observada a influência do eletrólito na fixação dos corantes. O Corante de Alfafa fixou 78,39% do corante esgotado, aumentando em 23,25% o percentual de fixação em relação ao teste 01. Isto mostrou que o Corante de Alfafa necessita do sal para promover o esgotamento e fixar o corante, conforme Figura 46.

Já no teste 02 para o Corante de Urucum, foi verificado que este fixou aproximadamente 93,83% do corante esgotado, perdendo cerca de 6,17% do corante esgotado na lavagem. Somente com esta análise seria possível concluir que não há necessidade do eletrólito para o tingimento do Corante de Urucum. Contudo, além desta avaliação, um outro dado foi levado em conta. Foram comparados os resultados finais de cor (amostras lavadas) entre os testes 01 e 02, Foi identificado que a intensidade de cor alcançada com a presença de eletrólito é maior para os dois corantes. A amostra tinta com Corante de Alfafa no teste 01 possui apenas 31% do rendimento de cor em relação ao teste 02 e a amostra tinta com Corante de Urucum 57%. O rendimento de cor é dado pela capacidade de colorir de um corante e representado pela intensidade que o tingimento pode alcançar. Sua medida é dada em percentual de força colorística, obtido através de leitura espectrofotométrica, sempre relativa a um padrão de referência.

Diante destes resultados comparativos entre os testes 01 e 02, foi concluído que o eletrólito influencia no resultado final do tingimento, sendo necessária a sua presença na receita do processo.

Prosseguindo na avaliação do comportamento tintorial, foram realizados os procedimentos para o teste 03. Na condição de idealidade onde o corante possui excelente migração, a amostra de substrato adicionada aos 20 minutos no processo de tingimento, deveria atingir 100% de intensidade de cor e um DE próximo de zero ao fim do processo, em relação ao substrato adicionado no início. Esta condição de idealidade permite que as adições do corante e do eletrólito no processo de tingimento ocorram de forma imediata, ou seja, sem a necessidade de dosagem gradativa.

Através dos resultados descritos nas Tabelas 13 e 14 para o teste 03 e da Figura 46, foi verificado que o Corante de Alfafa tem um bom poder de migração enquanto o Corante de Urucum possui uma capacidade de migração inferior. Esta capacidade de migração, na maioria dos casos, é dependente da quantidade fixada do corante no início do processo, sendo que os resultados obtidos no teste 03

corroboraram esta tendência. Desta forma foi verificada a necessidade de separar as adições de corante e eletrólito no processo produtivo, bem como acrescentar estes produtos através de dosagens progressivas.

Foi utilizado o tingimento do teste 04 como amostra padrão e comparado com as amostras do teste 03. Foi verificado que para o Corante de Alfafa, a amostra do substrato acrescentado posteriormente ficou com 18,83% a menos de intensidade, se comparada com a amostra do substrato inicial. Foi comparada também a amostra do substrato acrescentado posteriormente com uma amostra de substrato que sofreu o processo descrito no teste 04 (referência), ou seja, 40 minutos nas mesmas condições de concentração dos produtos e corante e temperatura de patamar de 60°C. O resultado obtido foi que a amostra adicionada posteriormente obteve 21,67% menos intensidade que a referência. O mesmo raciocínio foi empregado na análise do tingimento com o Corante de Urucum e da mesma forma os resultados reforçaram a conclusão anterior, onde foi verificado uma dificuldade maior de migração do Corante de Urucum, pois uma quantidade maior já estava fixada na fibra desde o início do processo.

Foram comparados os testes 04 e 02, e identificado que os 20 minutos de processo de tingimento no patamar de temperatura são suficientes para o esgotamento e fixação dos corantes. Através das leituras espectrofotométricas, foi verificado que o percentual de intensidade de cor no teste 02 para o Corante de Alfafa é um pouco menor que no teste 04, cerca de 3% menos de intensidade de cor e os valores de DE estão abaixo de 1,2, valor aceito como máximo industrialmente para corantes artificiais. Para o Corante de Urucum, foi verificado um pequeno acréscimo de 6% na intensidade de cor, mas uma variação total de cor indicada pelo valor de DE abaixo da variação aceita dentro do processo industrial.

Para finalizar a apresentação de resultados e discussão deste item, foi avaliada a necessidade de utilização de um álcali no processo para que ocorresse maior fixação dos corantes. Os resultados mostraram que para os tingimentos com os Corantes de Alfafa e de Urucum, o acréscimo do álcali não incrementou o rendimento de cor, tendo as amostras tingidas somente com corante e eletrólito alcançado cerca de 110% da intensidade de cor se comparadas às amostras tingidas com corante, eletrólito e álcali.

Outro fato que foi possível perceber é que com a adição do álcali o aumento do pH interfere no resultado de cor. Pela comparação dos valores de DE, para as amostras lavadas nos testes 02 e 05, foi verificado que a variação de cor atinge valores acima de 2, os quais são perceptíveis ao olho humano. Desta forma, é necessário controlar o parâmetro de pH durante o processo e também na finalização do processo após as lavagens.

4.2 Avaliação da Influência do Tratamento Prévio no Rendimento do Tingimento

Foram realizados os procedimentos com as amostras em substrato purgado e substrato pré-alvejado. Os resultados foram listados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados dos procedimentos experimentais para substratos purgados e pré-alvejados.

Corante	Referência	Amostra	Força Colorística (%)	DE (CMC 2:1)
Alfafa	Substrato purgado	Substrato pré-alvejado	98,58	0,50
			96,55	0,86
Urucum	Substrato purgado	Substrato pré-alvejado	100,61	1,22
			102,28	1,08

Através dos resultados apresentados na Tabela 15 foi verificado que não houve interferência no rendimento de cor para os tingimentos com os dois corantes em estudo, quando modificado o processo de preparação. A variação no resultado final da cor foi pequena e aceitável, para os padrões industriais. Assim, a única vantagem apresentada pelo processo de preparação de pré-alvejamento é a eliminação completa dos “piolhos”, casquinhas de algodão, que eventualmente aparecem em cores mais claras quando se utiliza como preparação somente uma purga.

4.3 Avaliação da Influência da Utilização de Mordentes no Resultado (Cor e Solidez) do Tingimento

Foram realizados os procedimentos experimentais como relacionados na Tabela 10 e obtiveram-se as amostras tingidas ilustradas nas Figuras 47 (a) e (b).

	Corante	Mordente	Solidez lavagem	Solidez suor ácido	Solidez suor alcalino	Solidez água clorada	Solidez fricção seco	Solidez fricção úmido
Alfafa		Sem mordente						
		Sulfato Ferroso Amoniacal						
		Sulfato de cobre II						
		Ácido Tânico						
		Sulfato de Amônio Alumínio						
		Ac. Tânico+ Sulf. Ferroso Amoniacal						
Urucum		Sem mordente						
		Sulfato Ferroso Amoniacal						
		Sulfato de cobre II						
		Ácido Tânico						
		Sulfato de Amônio Alumínio						
		Ac. Tânico+ Sulf. Ferroso Amoniacal						

Figura 47 – (a) Corpos de prova para os tingimentos e testes de solidez.

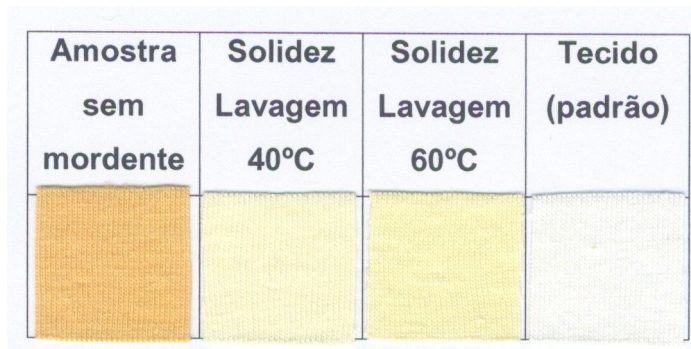


Figura 47 – (b) Corpos de prova para o tingimento e testes de solidez.

Através da análise da Figura 47 (a), foi verificado que em todas as situações a utilização de mordentes alterou a tonalidade do tingimento. Desta forma não foi possível uma comparação de rendimento de cor entre os testes. É necessário salientar que para uma utilização em escala industrial, o mordente deverá ser levado em conta desde o desenvolvimento inicial da cor a ser apresentada para o Departamento de Estilo.

Outra observação realizada foi a de maior dificuldade de igualização das amostras. Em escala laboratorial, os tingimentos foram processados com injeção direta de produtos. Caso a opção feita seja pela utilização de um mordente será necessário ampliar este estudo e identificar o melhor processo para a realização da mordentagem.

Foi desconsiderada a questão de alteração da cor pelo mordente e foram realizados os testes de solidez a fim de identificar um possível benefício nestas propriedades. Os resultados foram apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados dos testes de solidez para os tingimentos mordentados.

Corante	Mordente	Solidez Lavagem (60°C)	Solidez suor ácido	Solidez suor alcalino	Solidez água clorada	Solidez fricção seco	Solidez fricção úmido	Solidez à luz
Alfafa	Sem mordente	4,7	4,5	4,8	1,9	4,9	4,9	1
	Sulfato Ferroso Amoniacal	4,8	4,9	4,4	3,5	4,9	4,8	1/2
	Sulfato de cobre II	4,8	4,7	4,2	4,1	4,9	4,9	2/3
	Ácido Tânico	4,7	4,6	4,1	4,5	4,9	4,7	1/2
	Sulfato de Amônio Alumínio	4,4	4,9	4,2	3,0	4,9	4,8	1/2
	Ácido Tânico + Sulfato Ferroso Amoniacal	4,7	4,8	4,4	4,7	4,9	4,8	2
Urucum	Sem mordente	2,2 3,5 (40°C)	3,5	3,8	2,5	4,9	4,8	2/3
	Sulfato Ferroso Amoniacal	3,0	4,5	3,6	2,1	4,9	4,8	2
	Sulfato de cobre II	3,5	4,5	4,2	1,9	4,9	4,9	2
	Ácido Tânico	2,5	3,5	3,1	4,1	4,9	4,8	2
	Sulfato de Amônio Alumínio	2,9	4,4	3,9	4,3	4,9	4,9	1/2
	Ácido Tânico + Sulfato Ferroso Amoniacal	2,8	4,4	3,4	4,5	4,9	4,8	1/2

Para o Corante de Alfafa, os resultados de solidez referentes aos tingimentos realizados com presença de eletrólito, temperatura de 60°C e patamar de 20 minutos, demonstraram que somente nos itens solidez à água clorada e à luz este corante não atingiu os parâmetros de exigência mínimos.

Quanto ao item solidez à água clorada, uma alternativa possível para viabilizar a utilização deste corante é alertar o consumidor para evitar a utilização de produtos que contenham cloro na lavagem das peças. Este procedimento é adotado para corantes artificiais, já que muitos destes não atendem a este parâmetro também. Outra alternativa identificada neste estudo é a utilização de um mordente, onde todas as opções estudadas apresentaram melhoria na resistência da cor a produtos clorados, lembrando que algumas opções são mais adequadas devido ao caráter ecológico do processo proposto.

Para o item solidez à luz foi observado através dos resultados que a utilização dos mordentes incrementou o resultado de solidez à luz em todas as situações, com destaque para o Sulfato de cobre II onde o acréscimo foi de 1 ½ ponto e para a combinação Ácido tânico + Sulfato ferroso amoniacal onde o acréscimo foi de 1 ponto na escala de solidez à luz. Neste ponto, é importante salientar que a segunda opção mencionada possui caráter ecológico adequado e pode ser empregada sem qualquer prejuízo em relação ao ser humano e ao meio ambiente.

Contudo, os valores de solidez à luz encontrados mesmo após a aplicação dos mordentes não satisfazem as exigências de mercado. Fica aqui uma lacuna para pesquisas onde possam ser investigadas outras concentrações de uso destes mordentes bem como processos de aplicação mais eficientes. O fato é que foi possível observar uma influência bastante positiva nos dois itens de solidez onde havia deficiência para o Corante de Alfafa, sem comprometer a questão ecológica e isto torna este corante uma opção promissora para uso industrial.

Analisando os resultados para o Corante de Urucum foi verificado que os resultados de solidez obtidos para o mesmo processo utilizado para o Corante de Alfafa tiveram desempenho inferior. Os resultados atingiram as especificações somente nos itens de solidez à fricção seco e fricção úmida. As deficiências maiores se localizaram nos testes de solidez à lavagem, solidez à água clorada e solidez à luz. Nos resultados para solidez ao suor os índices ficaram próximos ao exigido. Muitos dos corantes artificiais não atingem estes quesitos em sua

integralidade, mas mesmo assim são utilizados para tingimentos e não causam problemas aos consumidores. Neste caso é necessário evitar o uso em roupas esportivas e uniformes.

Para a solidez à água clorada, o Ácido tânico e a combinação Ácido Tânico + Sulfato ferroso amoniacal resolveram o problema obedecendo ao critério ecológico da proposta deste estudo. O Sulfato de amônio alumínio também demonstrou eficiência no resultado, mas é um produto que apresenta alguma toxicidade. Como no caso do Corante de Alfafa pode-se utilizar uma recomendação especial na lavagem ou optar pelo uso de um mordente.

Para o caso da solidez à luz, o melhor resultado obtido foi sem a utilização de mordente, onde o valor não atinge às especificações do mercado, mas é compatível com os níveis de solidez à luz de grande parte dos corantes diretos e da maioria dos corantes reativos nos tons escarlata e vermelho. Nesta situação, a restrição do uso do corante deve ser observada levando em conta o uso do produto tinto.

Quanto ao item solidez à lavagem, a aplicação de mordentes melhorou o resultado em todos os testes. O resultado mais interessante foi o do Sulfato de cobre II, seguido do Sulfato ferroso amoniacal. Este último se mostra como uma opção melhor devido ao caráter de atoxicidade do mordente. Contudo, o teste de solidez à lavagem pode ser realizado em várias temperaturas, segundo a NBRISO105-C06. O usual para artigos de algodão tingidos com corantes reativos é 60°C. Porém, é possível realizar este teste em outras temperaturas como no caso de peças de poliamida ou tingimento com corantes diretos, onde o teste identifica a nota obtida em uma situação de uso menos rigorosa.

Assim, após a obtenção dos resultados onde foi detectado que o Corante de Urucum é um corante com comportamento tintorial de corante direto, foi realizado o teste de solidez à lavagem para o tingimento com Corante de Urucum à temperatura de 40°C para o processo sem a utilização de mordentes, já que este apresentou melhor solidez à luz. Com este procedimento foi obtida nota 3,5, havendo um ganho significativo na nota obtida. A Figura 47 (b) ilustra os corpos de prova para o teste a 40°C e a 60°C para o tingimento com Corante de Urucum sem a utilização de mordentes.

Desta forma, este corante é passível de aplicação em alguns produtos têxteis específicos. Como alternativa para aplicação do Corante de Urucum

preservando a qualidade do produto esperada pelo consumidor, foi sugerido o tingimento de malhas aplicadas a peças *underware* destinadas aos bebês. Neste caso, o uso da peça é por um período curto, o procedimento de lavagem utiliza produtos suaves e dificilmente se expõe estas peças ao sol. Assim, os efeitos para os itens não atingidos ficam minimizados e não se tornam perceptíveis, não comprometendo a qualidade do produto. Além disto, o direcionamento do uso de corantes naturais ao segmento “zero ano” permite explorar ainda mais as propriedades de não toxicidade dos corantes naturais, considerando que este segmento exige maiores cuidados por ser mais sensível que crianças ou adultos.

Outro ponto importante a salientar é que as condições de teste para a solidez à luz foram rigorosas tendo sido avaliado após 25 horas de exposição. A norma não especifica a quantidade de horas a serem avaliadas, mas tradicionalmente utiliza-se avaliação com 20 horas ou com 25 horas. Neste caso, foi feita opção por 25 horas, teste compatível com exigências internacionais.

4.4 Determinação dos Parâmetros do Processo de Tingimento para os Corantes de Alfafa e de Urucum

Para a determinação dos principais parâmetros que afetam o processo de tingimento com os corantes investigados, foram agrupadas as informações obtidas anteriormente. Para completar a análise dos dados foi realizada ainda um teste alterando a temperatura do tingimento.

Com base nos testes realizados para determinação do comportamento tintorial foram identificadas características para os corantes que os enquadram de forma mais próxima ao comportamento tintorial de corantes diretos. Então, foi estudada ainda a influência da temperatura no processo de tingimento, dentro de valores de temperaturas comumente empregados no esgotamento para corantes diretos, ou seja, foram realizados tingimentos com patamares a 60° C e 80° C. As demais condições de processo, tempo e concentração de auxiliares foram mantidas como nos testes anteriores.

Na Tabela 17 foram listados os valores obtidos através das leituras espectrofotométricas, os quais indicam o resultado de cor.

Tabela 17 – Resultados dos testes para patamares de 60°C e 80°C.

Corante	Referência	Amostra	Força Colorística (%)	DE (CMC 2:1)	DL	Da	Db
Alfafa	Tingimento	Tingimento	184,15	5,54	-4,34	-5,30	2,68
	60°C	80°C	178,67	5,20	-4,28	-5,29	2,67
Urucum	Tingimento	Tingimento	69,60	5,08	-0,12	-0,77	-9,31
	60°C	80°C	80,47	4,14	-0,78	1,69	-7,00

Com base nos dados relacionados na Tabela 17 foi identificado que o acréscimo de temperatura afeta distintamente os dois corantes. Para o Corante de Alfafa o rendimento de força colorística é aumentado significativamente com o acréscimo da temperatura. Contudo, ocorre uma variação no resultado de cor também nos eixos *a* e *b*, onde a cor se apresenta mais amarelo-esverdeada. Assim, é preciso levar esta alteração de tonalidade em conta se a opção for pelo processo a 80°C.

Já para o Corante de Urucum o rendimento foi menor com o aumento da temperatura. Neste caso observou-se uma variação pequena no eixo da luminosidade e *no eixo a*, mas bastante significativa no *eixo b*, onde a cor apresentou perda das tonalidades de vermelho e amarelo. Então, da mesma forma é preciso considerar a variação de tonalidade quando for feita a opção por uma dada temperatura de processo. Segundo Alves *et al* (2005), esta variação de cor era esperada pois a temperatura e duração dos processos de aquecimento interferem no balanço vermelho/amarelo. Isto porque conforme LANCASTER e LAWRENCE (1996) a *cis*-bixina sob aquecimento em solução é parcialmente convertida em seu isômero **trans** e produtos degradados amarelos.

Desta forma, para o Corante de Urucum, a alteração da temperatura está alterando o corante nas suas diversas formas químicas e induzindo o processo de degradação desta substância. Isto pode ser comprovado através de uma leitura feita no espectrofotômetro de varredura, onde foi observado que houve uma resposta de cor diferente para o processo a 60°C e a 80°C. A Figura 48 demonstra este aspecto.

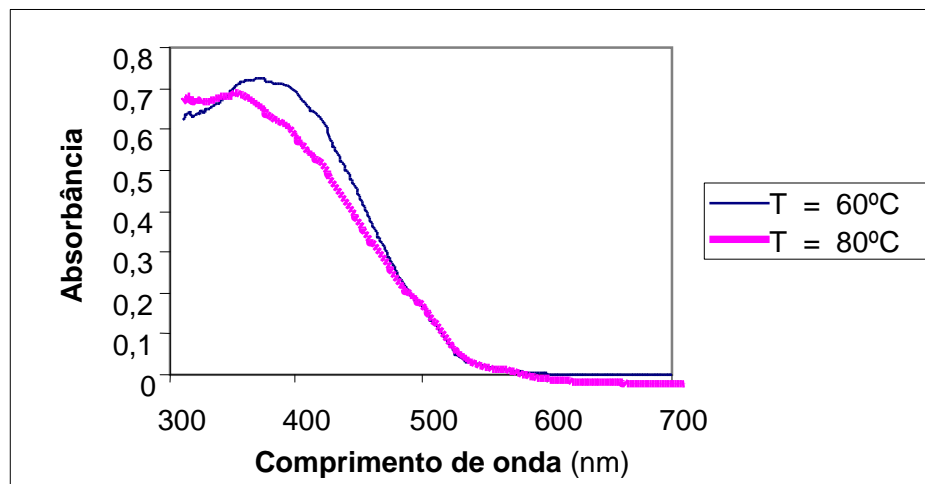


Figura 48 – Resultados de leitura espectrofotométrica para solução de banho – 1% de Corante de Urucum.

Os parâmetros de processo foram então resumidos conforme o gráfico da Figura 49.

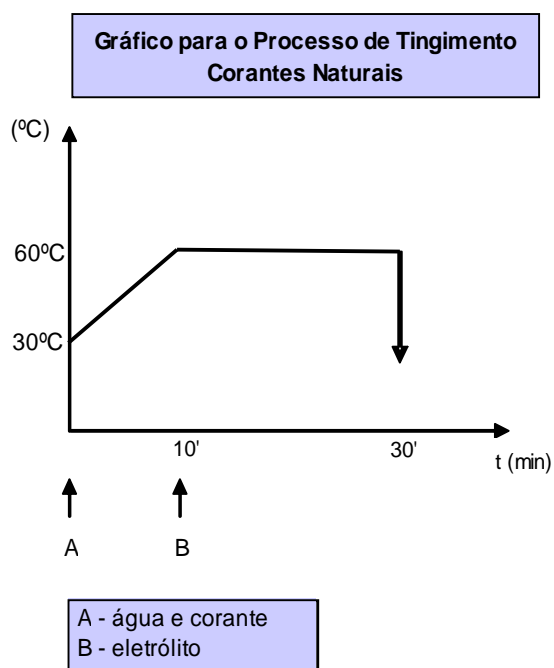


Figura 49 – Gráfico de tingimento para Corantes Naturais.

Estudos complementares poderão ser realizados para incrementar o conhecimento a respeito dos parâmetros de processo. É possível realizar ensaios a fim de determinar a que classe de Corantes Diretos estes Corantes Naturais se

enquadram. Os resultados preliminares indicam a opção de classe B devido à necessidade da presença do eletrólito para promover o esgotamento. Mas ainda é preciso estudar a influência da temperatura na igualização do tingimento para confirmar esta hipótese. Também podem ser estudados parâmetros tais como a determinação da quantidade de eletrólito a ser utilizada conforme a concentração de corante do tingimento e o tempo de dosagem dos produtos.

4.5 Determinação da Isotherma de Equilíbrio e da Entalpia de Adsorção para o Corante de Urucum no Processo de Tingimento

Com o objetivo de simular a condição final do processo de tingimento por esgotamento, foram preparadas soluções com as mesmas concentrações de sais e pH, com concentrações variadas de Corante de Urucum, para a determinação da curva de calibração. Inicialmente foi realizada uma varredura no espectrofotômetro para identificação do comprimento de onda (nm) onde ocorresse um pico máximo de absorbância. Para isto, foi utilizada uma solução com concentração de 0,010 g/L de Corante de Urucum. O pico identificado foi de 365 nm. A partir da identificação deste comprimento de onda foram obtidos os dados para a confecção da curva de calibração para determinação das concentrações de Corante de Urucum. Os dados estão na Tabela 18.

Tabela 18 – Dados para curva de calibração Corante de Urucum.

Curva de calibração – Urucum	
Comprimento de onda 365 nm	
Concentração (g/L)	Absorbância
0,0010	0,312
0,0013	0,403
0,0017	0,524
0,0025	0,725
0,0030	0,975
0,0040	1,235
0,0050	1,527

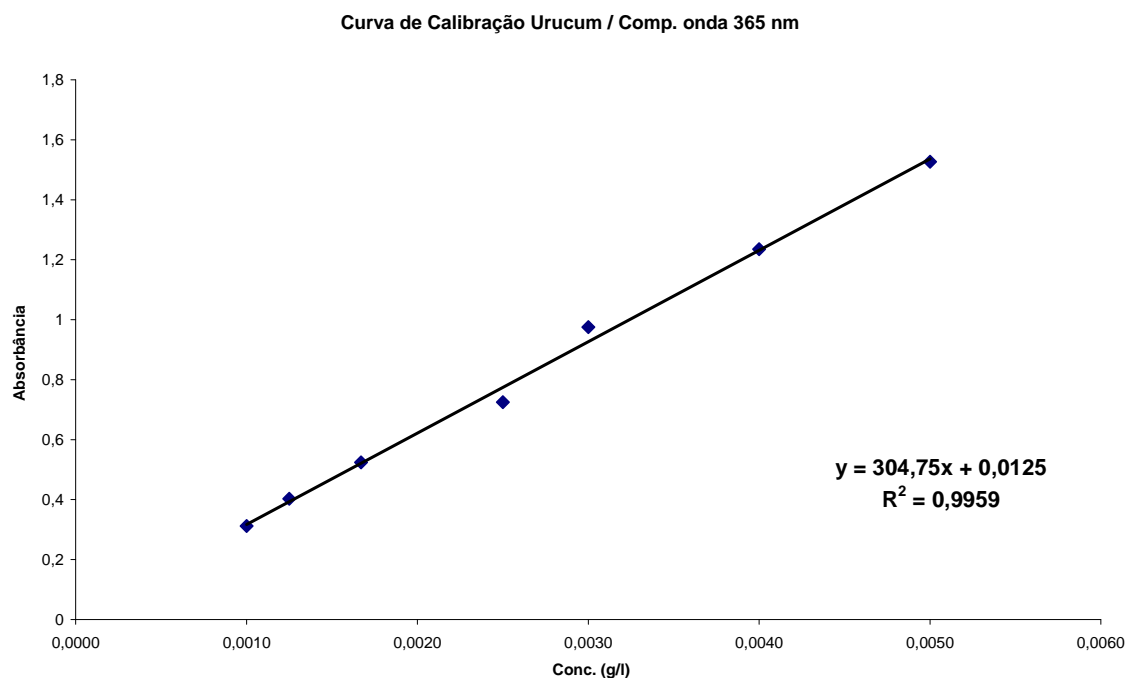


Figura 50 – Curva de calibração para o Corante de Urucum.

A curva de calibração é apresentada na Figura 50 para a qual foi obtido um valor de $R^2 = 0,9959$. A equação obtida foi a Equação 11, a partir da qual foi possível correlacionar os valores de absorbância lidos dos banhos de tingimento, obtendo-se os valores de concentração residual de Corante de Urucum no banho após o tingimento. Os valores obtidos estão nas Tabelas 19 e 20.

$$y = 304,75x + 0,0125 \quad (11)$$

Tabela 19 – Resultados para o tingimento a 60°C.

Curva de Tingimento 60°C						
Comprimento de Onda 365 nm						
Conc. Corante Total (g/L)	Absorbância	Conc. Corante Banho (g/L)	Conc. Média Corante Banho (g/L)	Diferença Conc. Corante após Tingimento (g/L)	Diferença Conc. Média Corante após Tingimento (g/L)	Desvio Padrão
0,005	0,367	0,00116	0,001170	0,00384	0,003830	1,41E-05
0,005	0,371	0,00118		0,00382		
0,010	0,730	0,00235	0,002420	0,00765	0,007580	9,89E-05
0,010	0,771	0,00249		0,00751		
0,015	1,170	0,00380	0,003795	0,01120	0,011205	7,07E-06
0,015	1,166	0,00379		0,01121		
0,020	0,513*	0,00493	0,004785	0,01507	0,015215	2,05E-04
0,020	0,484*	0,00464		0,01536		
0,030	0,734**	0,00710	0,007135	0,02290	0,022865	4,94E-05
0,030	0,741**	0,00717		0,02283		
0,040	1,055**	0,01026	0,009900	0,02974	0,030100	5,09E-4
0,040	0,982**	0,00954		0,03046		

Notas: * Utilizou-se diluição na leitura de absorbância – 1ml amostra e 1 ml água.

** Utilizou-se diluição na leitura de absorbância – 1 ml amostra e 2 ml água.

Foram realizados os procedimentos experimentais com as concentrações descritas na Tabela 12 em duas temperaturas, a saber, 60°C e 80°C. Através das leituras dos banhos residuais dos tingimentos, sendo assumido o sistema em equilíbrio nesta condição, foram obtidos os dados de absorbância relativos às quantidades de corantes residuais nos banhos. Por diferença, em relação à concentração inicial conhecida, foram obtidos dados para o cálculo da concentração de corante na fibra. Os dados estão relacionados para os experimentos em duplicata.

Foi calculada a concentração de corante na fibra em g/Kg. Para tal foram utilizados os dados de relação de banho 1:10 e amostra de 10 g. Nas Tabelas 21 e 22 foram apresentados os dados após a realização dos cálculos pertinentes.

Tabela 20 – Resultados para o tingimento a 80°C.

Curva de Tingimento 80°C						
Comprimento de Onda 365 nm						
Conc. Corante Total (g/L)	Absor- bância	Conc. Corante Banho (g/L)	Conc. Média Corante Banho (g/L)	Diferença Conc. Corante após Tingimento (g/L)	Diferença Conc. Média Corante após Tingimento (g/L)	Desvio Padrão
0,005	0,354	0,00112	0,001075	0,00388	0,003925	6,36E-5
0,005	0,325	0,00103		0,00397		
0,010	0,680	0,00219	0,002180	0,00781	0,007820	1,41E-5
0,010	0,673	0,00217		0,00783		
0,015	0,994	0,00322	0,003320	0,01178	0,011680	1,41E-4
0,015	1,055	0,00342		0,01158		
0,020	1,483	0,00483	0,004735	0,01517	0,015265	1,34E-4
0,020	1,427	0,00464		0,01536		
0,030	1,099*	0,00713	0,006990	0,02287	0,002301	1,98E-4
0,030	1,057*	0,00685		0,02315		
0,040	0,965*	0,00938	0,009355	0,03062	0,030625	3,53E-5
0,040	0,960*	0,00933		0,03067		

Nota: * Utilizou-se diluição na leitura de absorvância – 1 ml amostra e 2 ml água.

Tabela 21 – Resultados ajustados para tingimento a 60°C.

Curva de Tingimento 60°C		
Comprimento de Onda 365 nm		
Conc. Corante Total (g/L)	Conc. Média Corante Banho (g/L)	Conc. Média Corante Tecido (g/kg)
0,005	0,001170	0,03830
0,010	0,002420	0,07578
0,015	0,003795	0,11208
0,020	0,004785	0,15216
0,030	0,007135	0,22863
0,040	0,009900	0,30097

Tabela 22 – Resultados ajustados para tingimento a 80°C.

Curva de Tingimento 80°C		
Comprimento de Onda 365 nm		
Conc. Corante Total (g/L)	Conc. Média Corante Banho (g/L)	Conc. Média Corante Tecido (g/kg)
0,005	0,001075	0,03927
0,010	0,002180	0,07821
0,015	0,003320	0,11679
0,020	0,004735	0,15267
0,030	0,006990	0,23007
0,040	0,009355	0,30648

A equação 08, Isoterma de Langmuir, foi rearranjada para a forma da equação 12 (VALLDEPERAS MORELL, 2005). A seguir foram construídos gráficos de $1/C_f$ versus $1/C_b$ e foram obtidas as Figuras 51 e 52. Do ajuste da curva foram obtidas as equações 13 e 14. Os valores de R^2 estão descritos nas figuras correspondentes.

$$\frac{1}{C_f} = \frac{1}{C_\infty} + \frac{1}{C_\infty K_L C_b} \quad (12)$$

$$y = 0,0303x + 0,4175 \quad (13)$$

$$y = 0,0267x + 0,576 \quad (14)$$

As equações 13 e 14 foram comparadas com a equação 12 e foram obtidos os dados para K_L e C_∞ em cada temperatura de trabalho conforme Tabela 23.

Tabela 23 – Resultados para K_L e C_∞ .

	K_L (g/kg)⁻¹	C_∞ (g/kg)
Processo 60°C	13,7789	2,3952
Processo 80°C	21,5730	1,7361

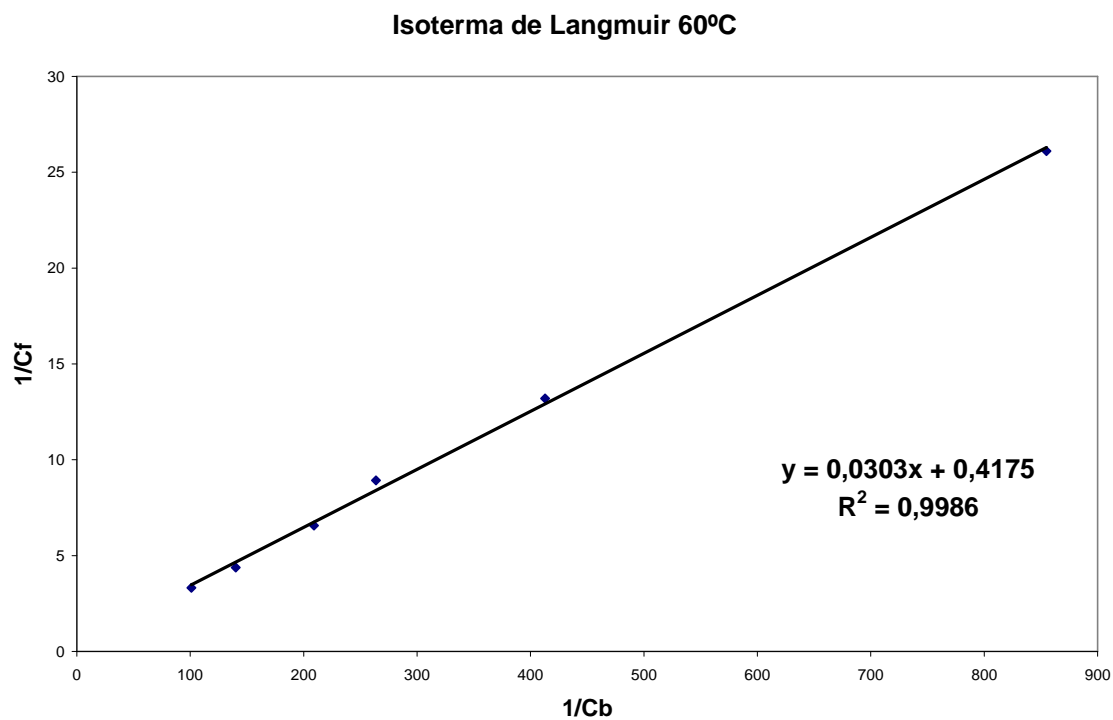


Figura 51 - Isoterma de Langmuir – 60°C.

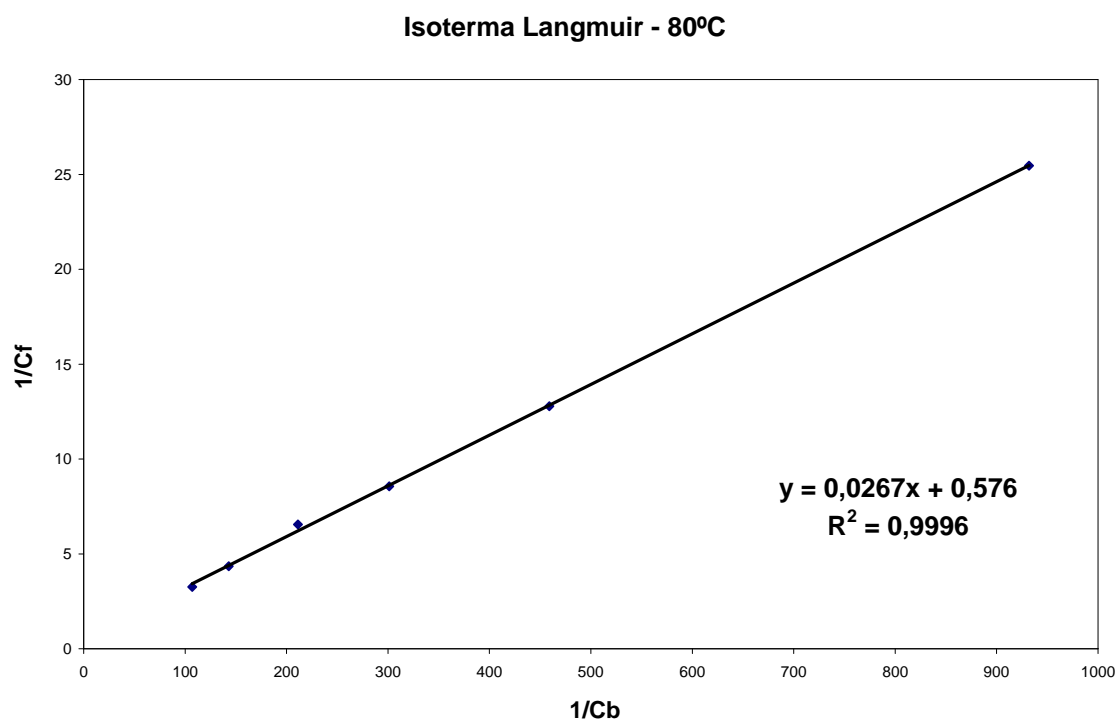


Figura 52 - Isoterma de Langmuir – 80°C.

Através dos dados obtidos na Tabela 23 validou-se o resultado onde foi indicada a temperatura de 60°C como mais eficiente para o patamar de tingimento do Corante de Urucum. Foram comparados os valores de C_{∞} e foi verificado que a 60°C a concentração máxima de corante na fibra é maior que a 80°C. Neste caso, um tingimento a 60°C teria capacidade de adsorver na fibra uma quantidade maior de corante que a 80°C.

Para a obtenção do valor da variação de entalpia do processo de tingimento com corante de Urucum, foi aplicada a função logaritmo neperiano na equação 09 e graficado $\ln K_L$ versus $1/T$. Com o valor do coeficiente angular da reta obtida foi calculada a variação de entalpia do processo. A Figura 53 ilustra o resultado obtido.

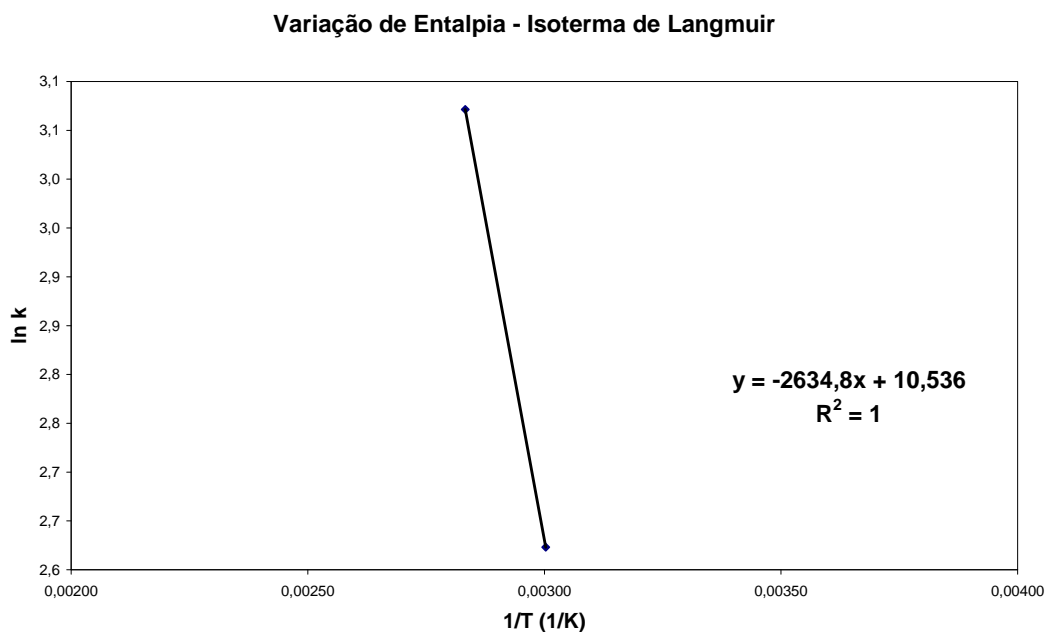


Figura 53 – Variação de Entalpia.

O valor da variação de entalpia para o processo de tingimento com Corante de Urucum foi de $\Delta H = 19,6$ kJ/mol, o que conforme TREYBAL (1980) caracteriza um processo de fisissorção, ou seja, as reações envolvidas são correspondentes a um fenômeno físico, tais como forças de Van der Waals e forças de atração.

Este resultado valida através de valores numéricos as informações obtidas na avaliação do comportamento tintorial onde se foi identificado que o Corante de Urucum possui comportamento semelhante aos de corantes diretos.

Para a verificação do tipo de isoterma foi utilizada a equação 10 e os dados foram listados na Tabela 24. A Tabela 24 foi comparada com a Tabela 11 e foi verificado que o processo de tingimento com Corante de Urucum possui uma isoterma de adsorção favorável, com valores de R_L dentro do intervalo entre 0 e 1.

Tabela 24 – Resultados para o parâmetro R_L .

Processo 60°C		Processo 80°C	
Concentração corante banho (g/L)	R_L	Concentração corante banho (g/L)	R_L
0,001170	0,984	0,001075	0,997
0,002420	0,968	0,002180	0,955
0,003795	0,950	0,003320	0,933
0,004785	0,938	0,004735	0,907
0,007135	0,910	0,006990	0,869
0,009900	0,880	0,009355	0,832

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo foi apresentada a síntese dos resultados deste estudo respondendo aos objetivos traçados inicialmente. Para cada objetivo específico foi feita menção dos resultados obtidos.

No estudo do comportamento tintorial foi identificada uma substantividade entre média e alta para os corantes estudados, o que juntamente com o bom esgotamento dos corantes e fixação destes na presença do eletrólito os caracterizaram com comportamento tintorial de corantes diretos. O formato da molécula destes corantes com uma boa linearidade e coplanaridade também contribuiu para este comportamento tintorial.

Com os testes realizados utilizando o álcali foi confirmada esta hipótese, onde foi verificado que somente o eletrólito já era suficiente para esgotar e fixar o corante na fibra de algodão. A presença do álcali não promoveu a reação do corante como no caso dos corantes reativos.

Embora os resultados de substantividade e percentual de fixação foram um pouco diferentes para o Corante de Alfafa e Urucum, ambos foram identificados como pertencentes a um mesmo grupo com características de comportamento tintorial semelhantes, como acontece também no caso dos corantes artificiais diretos. Uns são afetados de forma diferente que os outros na presença de eletrólitos ou com temperaturas de processo diferentes. Contudo, industrialmente é mais econômica a padronização dos processos e assim, foram definidos como parâmetros um tempo de processo de 20 minutos a um patamar de 60°C.

Uma vez determinado o comportamento tintorial, foi estudado o processo utilizando como base as condições de processo de tingimento – tempo e temperatura – normalmente utilizados na classe de corantes diretos.

Da análise de comportamento tintorial foi completada a definição dos parâmetros de processo onde foi evidenciado que a adição do corante e do sal deve ser feita em momentos distintos e de forma gradativa através de dosagens. A Figura 49 apresentada no capítulo de resultados ilustra o processo. As variáveis pH e quantidade de eletrólito não foram objeto do presente estudo, sendo que estes foram mantidos constantes. A avaliação destes parâmetros é sugerida como continuidade deste estudo.

Utilizando o processo proposto foi identificado através de testes de solidez em amostras que o Corante de Alfafa não atendeu as exigências para a solidez à água clorada e solidez à luz. Porém, a aplicação de Sulfato de cobre II como mordente resolveu o problema da solidez à água clorada e melhorou em 1 ½ pontos a solidez à luz. Este fato positivo abre precedentes para a continuação deste estudo visando resolver o problema da baixa solidez estudando a variação de concentração de aplicação do mordente bem como parâmetros para este processo.

Contudo, o Sulfato de cobre possui alguma toxicidade e isto deverá ser levado em conta. Há ainda a opção da utilização da combinação de Ácido tânico + Sulfato ferroso amoniacal, onde estas propriedades também foram melhoradas.

Muitos dos corantes diretos atualmente em uso possuem restrições quanto à solidez à luz. Assim, se o Corante de Alfafa for utilizado em produtos direcionados com uso sem grandes exposições à luz e secagem à sombra, este possui bom potencial para aplicação industrial.

Quanto ao Corante de Urucum, os resultados de solidez em sua maioria não atingiram os resultados desejados utilizando o processo de tingimento proposto. Contudo, foi observado que a utilização de mordentes em todos os testes influenciou negativamente os resultados de solidez à luz.

Assim, desta forma, a utilização industrial deste corante fica restrita a produtos onde não haja mistura de cores em uma mesma peça e não seja utilizado como roupa esportiva ou uniforme. O processo de lavagem e secagem deve ser o mais brando possível, com limite de temperatura de 40°C. Como sugestão o tingimento com este corante poderia ser utilizado para roupas de bebê, onde o apelo de produto natural converge com as necessidades nesta faixa etária.

Através do estudo de aplicação de mordentes foi identificada uma variação nas cores obtidas, o que não permitiu uma comparação de rendimento de cor entre os testes. Entretanto, este fato pode ser utilizado como um recurso a fim de se obter cores diferenciadas com um mesmo corante.

Há também o fato de que apenas o ácido tânico e o sulfato ferroso amoniacal são substâncias isentas de toxicidade. A utilização de determinados tipos de mordentes provoca uma contradição entre o apelo ecológico e não tóxico dos corantes naturais e a utilização de um sal mordente poluente ou tóxico ao ser humano e com forte impacto na poluição ambiental.

Com relação ao tratamento prévio ao tingimento foi observada apenas uma pequena variação no resultados de cor, onde a cor tingida em substrato pré-alvejado apresentou-se mais limpa, tanto para o Corante de Alfafa como para o Corante de Urucum. A decisão sobre a necessidade de um pré-alvejamento depende da imposição de parâmetros de qualidade industrial, já que este é um processo com maior custo e com utilização de produtos químicos mais agressivos.

Foi calculada ainda a variação de entalpia do processo de tingimento com Corante de Urucum em malha 100% algodão, utilizando uma relação de banho de 1:10 e somente eletrólito e detergente como auxiliares de processo. O valor encontrado foi de $\Delta H = 19,6$ kJ/mol, caracterizando um processo físico, ou de fisissorção, corroborando através de valores numéricos o resultado obtido para a avaliação do comportamento tintorial do Corante de Urucum. Assim, foi concluído que as reações envolvidas são interações fracas como forças de Van der Waals e forças de atração. Foi avaliado o parâmetro de equilíbrio R_L onde foi possível verificar que a isoterma de adsorção é favorável.

Quanto ao aspecto das propriedades fitoterápicas dos princípios ativos utilizados no tingimento, foi identificado na revisão bibliográfica que elas existem e são utilizadas pela cultura popular. Fica a lacuna para um próximo estudo, a determinação da real possibilidade de absorção destes compostos pela pele e os benefícios que possam ser alcançados.

Outro ponto a ser estudado é a possibilidade de redução de carga poluente com a utilização de corantes naturais e auxiliares compatíveis. O processo que foi estabelecido neste estudo demonstra a possibilidade de utilização de condições amenas de processo – temperaturas baixas de 60°C e tempos curtos de 20 minutos. Também a utilização de quantidade reduzida de eletrólito e a ausência do álcali contribuem para a redução da carga poluente. Há ainda a possibilidade desta carga ser menor devido ao descarte de um material corante com menor demanda química/bioquímica de oxigênio. Este ponto fica como sugestão para continuação em um próximo trabalho.

6 REFERÊNCIAS

ABRAPA – Associação Brasileira dos Produtores de Algodão. Disponível em: <http://www.abrapa.org.br>. Acessado em: 2006.

ALFIERI, Paulo. Apostila da Disciplina de Fibras Têxteis. Curso de Engenharia Têxtil da Faculdade de Engenharia Industrial – FEI, 1991.

ALFIERI, Paulo. Apostila de Tecnologia de Tingimento de Fios, 2000.

ALVES, Ricardo Wissmann. **Extração de Corantes de Urucum por Processos Adsorptivos Utilizando Argilas Comerciais e Colloidal Gas Aphrons**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, UFSC, 2005.

ALVES, Ricardo Wissmann *et al.* Recovery of norbixin from a raw extraction solution of annatto pigments using colloidal gas aphrons (CGAs). **Separation and Purification Technology**, v. 48, p. 208-213, 2006.

ARAÚJO, Mário de.; CASTRO, E.M.M. **Manual de Engenharia Têxtil**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986-87.

ARAÚJO, Maria Eduarda. Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos. DQB, FCUL, 2005.

BERGER-SCHUNN, A. Practical Color Measurement, Wiley, New York, 1994.

BURDETT, B. C. **Influência da estrutura da fibra na absorção de corantes** – Tradução para o curso de extensão “Química dos Corantes” – Centro de Tecnologia – UNICAMP.

CARDARELLI, Claudia R. Characterization of different annatto extracts based on antioxidant and colour properties. **LWT – Food Science and Technology** v. 41, p. 1689 – 1693, 2008.

CHEREM, Luiz Felipe Cabral. **Um Modelo para a Predição da Alteração Dimensional em Tecidos de Malha em Algodão**. Tese de Doutorado em Engenharia de Produção, UFSC, 2004.

COLLIER, B. J.; TORTORA, P.G. **Understanding Textile**. 11. Ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 2001.

D'AVENI, R. A. **Hipercompetição: estratégias para dominar a dinâmica do mercado**. Rio de Janeiro: Campus, 1985.

FABRIC LINK. **The Educational Resource for Fabrics, Apparel, Home Furnishing, and Care**. Disponível em: <http://www.fabriclink.com>. Acessado em: 2008.

FITOTERAPIA. **Ervas Medicinais**. Disponível em: <<http://www.flordecaldula.com.br/ervas.html#alfafa>>. Acessado: 2008

FRANCO, C.F.O. *et al.* **Etnobotânica e Taxonomia do Urucuzeiro**. Disponível em <http://www.infobibos.com/Artigos/2008_1/UrucumTaxon/index.htm>. Acessado em: 2008.

GARDNER, W.M. **The Natural Dye Sections of Wool Dyeing. Part II**. Philadelphia, E. A. POSSELT Publisher, 1998.

GIULIANO, Giovanni *et al.* To dye or not to dye: biochemistry of annatto unveiled. **Trends in Biotechnology** v. 21, n. 12, dezembro 2003.

HAMBY, D.S. **The American Cotton Handbook**. 3ª Edição. New York: Interscience Publishers, 1965.

HERBÁRIO. **Plantas Medicinais e Aromáticas**. Disponível em <<http://www.herbario.com.br/atual03/2311plantmed.htm>>. Acessado: 2008.

HERBÁRIO. **Uso de Plantas Medicinais na Cultura Popular ou por Tradição dos Imigrantes Vindos ao Brasil**. Disponível em <<http://www.herbario.com.br/dataherb13/diferetsespecie.htm>>. Acessado: 2008.

IEMI – INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL LTDA. **Relatório Setorial da Cadeia Têxtil Brasileira**. São Paulo, v.2, n. 2, 2001. Edição Especial.

IEMI – INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL LTDA. **Relatório Setorial da Cadeia Têxtil Brasileira**. São Paulo, v.3, n. 3, 2003. Edição Especial.

LANCASTER, Frank E.; LAWRENCE, James F. High-performance liquid chromatographic separation of carminic acid, α - and β -bixin, and α - and β -norbixin and the determination of carminic acid in foods. **Journal of Chromatography A**, v. 732, p.394-398, 1996.

MT COTTON MATO GROSSO COTTON. **Estatísticas Mundiais de Produção e Produtividade**. Disponível em: <http://www.mtcotton.com.br/estatisticas>. Acessado em: 2005.

ÖKO-TEX STANDARD 100. General and Special Conditions. Ausgabe, Edition 01/2008. Disponível em : http://www.oeko-tex.com/xdesk/ximages/470/16459_100def2007.pdf. Acessado em: 2008.

PETERS, R.H. **Textile Chemistry** – Volume III.

PIMENTEL, Alexandre. **Um Milagre Chamado Clorofila**. Disponível em:< http://www.pandavas.org.br/pag_comp/clorofila.htm>. Acessado: 2008

PLANTAS MEDICINAIS. Plantas Mediciniais Aromáticas e Condimentos. Disponível em <http://br.geocities.com/tarsisio_meloaraujo/plantasmedicinais.htm>. Acessado: 2008.

SALEM, V. **Curso de Tingimento Têxtil** – Módulo 1 – Golden Química do Brasil, 2000

SALEM, V. **Curso de Tingimento Têxtil** – Módulo 2 – Golden Química do Brasil, 2000

SALEM, V.; DE MARCHI, A.; MENEZES, F.G. **Apostila Chão de Fábrica** – 3ª Edição - Golden Química do Brasil, 2003

SANCHEZ, M.R. **Tintura de Fibras Textiles** – Volume III – Barcelona.

SCHUMPETER, J. A. **A teoria do desenvolvimento econômico**. Coleção Os economistas. São Paulo: Abril Cultural, 1982.

SENGE, P. M.; CARSTEDT, G.. Rumo à próxima revolução industrial. **HSM Management**. p.120-128, jul./ago. 2001.

SILVA, A. da. **A organização do trabalho na indústria do vestuário**: uma proposta para o setor da costura. 2002. p. 4-120. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SUNDARAM, V. **Handbook of Methods of Tests for Cotton Fibres, Yarns and Fabrics**. 2.ed. [Bombay]: Cotton Technological Research Laboratory. Indian Council of Agricultural Research, 1979.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 1980.

TROTMAN, E.R. **Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers**. 6. Ed. Charles Griffin & Company Limited, England, 1984.

VALLDEPERAS MORELL, Josep. Problemas de Tintoreria. Golden Química do Brasil, São Paulo, 2005.

ANEXO A

Fibras Têxteis

Cada fibra possui características e propriedades diferentes, sejam as dimensões de suas cadeias moleculares, cristalinidade, cores, massa específica, ponto de fusão ou transição vítrea, elasticidade, hidrofiliidade e muitas outras propriedades que irão conferir aos tecidos aplicações diversas. Daí a grande importância de se conhecer de forma profunda as fibras têxteis e seus aspectos técnicos a fim de selecionar a fibra e os processos adequados para se atingir os objetivos desejados.

Segundo ARAÚJO e CASTRO, 1986-87, as fibras têxteis podem ser classificadas segundo suas origens: origem natural - quando encontradas na natureza sob uma forma adequada ao processamento têxtil; ou de origem não-natural se são produzidas por processos industriais, quer a partir de polímeros naturais transformados por ação de reagentes químicos (fibras regeneradas ou artificiais) quer por polímeros obtidos por síntese química (fibras sintéticas).

As fibras têxteis também podem ser classificadas em fibras naturais e fibras químicas e estas se subdividem conforme as Figuras 54 e 55.

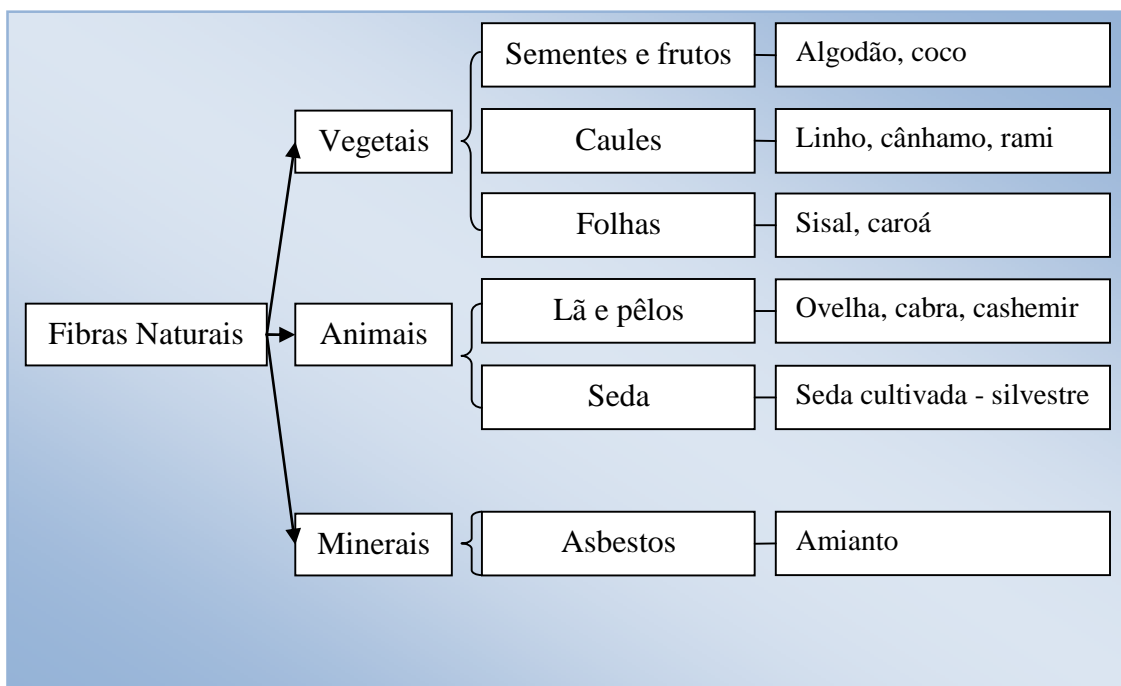


Figura 54 - Classificação das fibras naturais.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000).

O que confere a cada fibra têxtil uma qualidade diferenciada e única é a sua composição química. Além da composição química também é levada em conta a estrutura molecular. Quase sempre o elemento carbono está presente, ligado a outros elementos como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e elementos alógenos como flúor, cloro e iodo. A disposição na qual estes elementos se ligam, formando as cadeias de polímeros, afeta as características e propriedades das fibras.

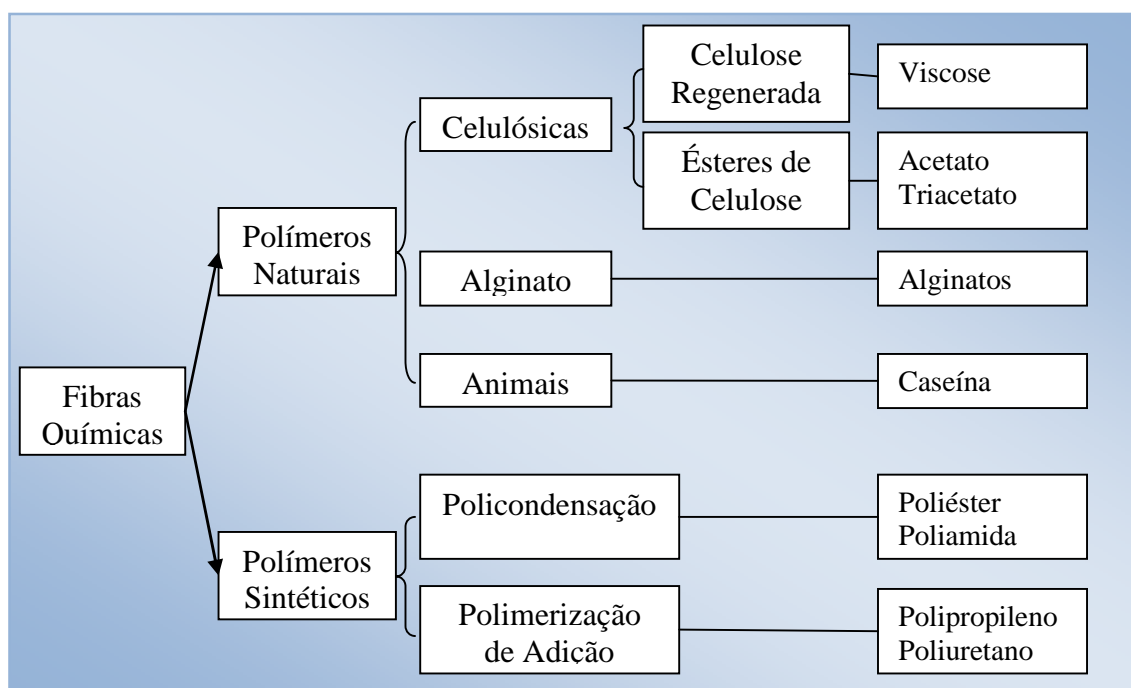


Figura 55 - Classificação das fibras químicas.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000).

1.Fibras Naturais

As fibras naturais têxteis vêm exercendo um papel fundamental na história da civilização. Desde o início dos tempos até o presente e certamente no futuro, as fibras naturais nunca deixarão de ter uma participação significativa na produção dos mais variados artigos industrializados. Pode-se encontrar estas fibras

nos segmentos de vestuário, cama, mesa, banho, bem como na indústria farmacêutica, aeroespacial, automotiva e outras.

Fibras naturais vegetais são baseadas na celulose, substância fibrosa originária da pasta da madeira ou do “*linter*” do algodão. A celulose é o composto orgânico mais comum encontrado na natureza e é sintetizada sob a influência do calor e da luz solar pela reação do dióxido de carbono com a água das plantas. A este processo se dá o nome de fotossíntese. Exemplos de fibras vegetais são: algodão, linho e a juta.

Fibras naturais animais são as fibras protéicas e os exemplos típicos são a lã, o “cashmere”, a seda e os pêlos de animais como o camelo. A fibra natural mineral mais utilizada é o asbesto, muito aplicado em produtos para combate a incêndio.

Na Tabela 25 estão relacionados os volumes de produção no Brasil das principais fibras naturais. O algodão representa cerca de 97% do total das fibras naturais e de 90% das produzidas no Brasil, seguido em ordem de importância pela lã, pela juta, pelo rami e pela seda (IEMI, 2003).

Tabela 25 – Produção de fibras naturais no Brasil (mil toneladas).

ANO	ALGODÃO	LÃ	RAMI	SEDA	LINHO	SISAL	JUTA	TOTAL
1997	757.174	7.022	11.715	991	5.253	13.974	19.001	815.130
1998	870.740	6.107	12.665	962	3.295	8.732	17.760	920.261
1999	988.168	9.455	14.349	3.486	3.809	9.451	10.271	1.038.989
2000	1.194.568	11.427	7.248	3.657	3.327	13.556	7.231	1.241.014
2001	1.052.227	9.531	7.552	4.013	3.092	15.483	8.469	1.100.367
2002	996.897	10.827	7.552	4.013	3.092	16.788	9.926	1.049.095

Fonte: IEMI (2003).

A história das fibras naturais pode ser resumida na Tabela 26.

Tabela 26 – História das fibras têxteis naturais.

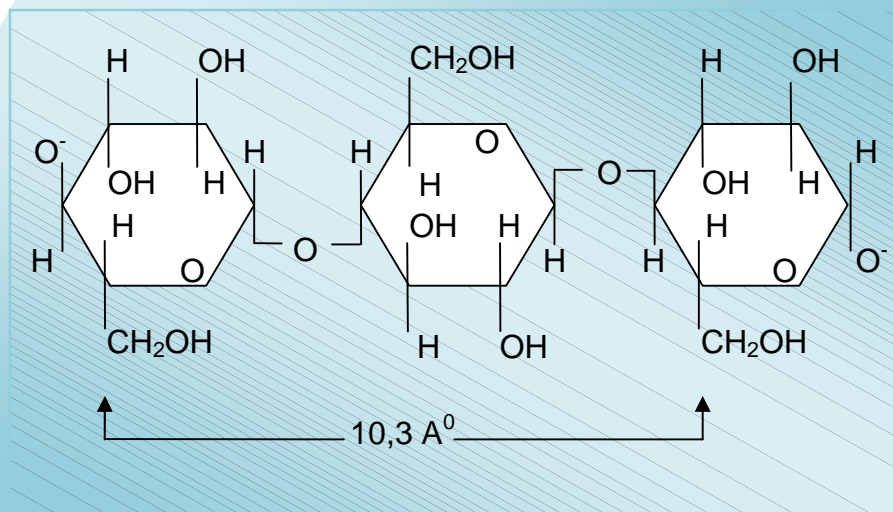
Data estimada	Fibra	Origem e Produção
5.000 a.C.	LINHO	<ul style="list-style-type: none"> • Geralmente considerada como a fibra natural mais antiga. • O linho foi utilizado como mortalha nos Faraós Egípcios. • Maiores produtores: Estados Soviéticos, Polônia, Alemanha, Bélgica e França
3.000 a.C.	ALGODÃO	<ul style="list-style-type: none"> • Uso estimado entre 3.000 e 5.000 a.C. • A invenção do engenho de Eli Whitney em 1793 revolucionou o processamento do algodão. • O desenvolvimento do tear mecânico em 1884 trouxe mais uma significativa evolução na indústria algodoeira. • Maiores produtores: Estados Unidos, Rússia, China e Índia
3.000 a.C.	LÃ	<ul style="list-style-type: none"> • Usado pelo ser humano na pré-história. • Existem mais de 40 tipos diferentes de animais que produzem aproximadamente 200 tipos de lã. • Maiores produtores: Austrália, Nova Zelândia, Rússia, China, África do Sul e Argentina.
2.600 a.C.	SEDA	<ul style="list-style-type: none"> • Acredita-se ter sido descoberta por uma princesa chinesa. • Seda é produzida através de dois filamentos contínuos unidos, provindo do casulo do bicho da seda. • A produção da seda começou por volta de 1.725 a.C., patrocinada pela esposa de um imperador chinês. • O cultivo e a fabricação da seda foram salvaguardados pelos chineses por mais de 3.000 anos. • O maior produtor atual da seda é o Japão.

Fonte: Fabric Link (2008)

A fibra de interesse deste estudo, o algodão, pertence à classe das fibras naturais vegetais. As fibras naturais vegetais constituídas essencialmente de celulose encontram-se na natureza em combinação com outras substâncias, sendo a mais comum a lignina. Contém também impurezas tais como gomas, resinas, gorduras, ceras e pigmentos.

A maioria das fibras possui estruturas cristalinas e áreas amorfas. As áreas amorfas, se comparadas com as estruturas cristalinas das fibras possuem baixa resistência à tração, e se as estruturas cristalinas forem orientadas, a resistência aumenta ainda mais. Contudo áreas amorfas contribuem com a absorção de umidade e de corantes, por terem maior espaço entre as moléculas. Além disto, fibras amorfas possuem maior elasticidade e alongamento se comparadas com fibras de cadeias cristalinas orientadas.

A análise de difração de raios X mostra que a celulose tem estrutura cristalina, sendo um polissacarídeo de cadeia longa e alto peso molecular, conforme Figura 56. Mas fibras de celulose possuem regiões amorfas e cadeias cristalinas orientadas para a direção das fibras. Nas regiões amorfas os corantes penetram pelas regiões



Fonte: [http://www.fiberjournal.com](#) (2000).

1.1.0 Algodão

Dentre as fibras celulósicas naturais, o algodão é a fibra de maior destaque e volume na indústria têxtil. A explicação para isto é bastante simples. No mercado, o algodão é a fibra têxtil preferida para o vestuário que tem contato com a pele do corpo. Comparativamente às fibras artificiais e sintéticas sua principal vantagem é o conforto dos itens confeccionados. Outro fator que contribui para esta demanda é o fato de que o algodão apresenta versatilidade nos processos de beneficiamento de tecidos permitindo a obtenção de uma vasta gama de cores e tons a baixos custos de produção. Além da aplicação na linha completa de vestuário, o algodão é utilizado em produtos de cama, mesa, banho, revestimentos e isolamentos acústicos, entre outros. Também o algodão é uma fibra ecologicamente correta atendendo às exigências do consumidor atual que possui consciência ecológica, preserva o ecossistema e busca um estilo de vida mais natural.

O algodão é uma fibra natural de origem vegetal e sua fibra apresenta um comprimento variando entre 24 e 38 mm. Esta fibra existe na natureza envolvendo sementes do fruto do algodoeiro, planta do gênero *Gossypium*. Esta planta de pequeno porte é um arbusto com cerca de 1,20m de altura. Após a floração, o ovário transforma-se numa cápsula que com a maturação estala, libertando um tufo de fibras geralmente brancas que são então colhidas (ALFIERI, 1991).

Na Figura 57 observa-se o algodoeiro e na Figura 58 observa-se o detalhe de como as fibras de algodão se apresentam na natureza.



Figura 57 – O algodoeiro.

Fonte: ABRAPA – Associação Brasileira dos Produtores de Algodão.



Figura 58 – Fibras de algodão presas ao capulho.

Fonte: ABRAPA – Associação Brasileira dos Produtores de Algodão.

A cultura do algodão tem sido realizada ao longo de mais de 5000 anos. Por isso existe hoje uma grande variedade de diferentes tipos de algodão. Estas variações implicam em diferentes características e aplicações, que se dão principalmente pelas diversas condições de solo, clima, fertilizantes e métodos de cultivo.

A qualidade da fibra do algodão não está determinada somente pela classificação de comprimento e variedade da fibra. Ela é dada também pela sua cor, finura, resistência, maturação, presença de sais e açúcares, bem como pela quantidade de folhas, terra e todo tipo de impureza provenientes da sua colheita. Além destas características, os pesticidas e desfolhantes utilizados no cultivo também deixam residuais de produtos químicos que interferem no processamento da fibra do algodão.

Existem órgãos reguladores que determinam limites e tolerâncias destas e outras propriedades da fibra de algodão a fim de classificá-la determinando o valor econômico na bolsa de valores do algodão. A maioria dos países ainda utiliza o julgamento visual e subjetivo do classificador para determinar o tipo de fibra, através do sistema manual *pulling*. Nos Estados Unidos toda a safra de algodão já é classificada pelo método HVI – *High Volume Instrument* para avaliar a qualidade da fibra. A grande vantagem para as indústrias de fiação e tecelagem é que elas recebem um conjunto amplo de informações úteis que lhes permitem adquirir cada fardo de algodão de acordo com o que é mais adequado ao tipo de fio ou tecido

que irá fabricar. Isto reduz consideravelmente o tempo gasto em ajustes de máquinas minimizando custos e desperdícios de qualquer outra natureza (IEMI, 2001).

Recentes pesquisas e desenvolvimentos nas áreas de engenharia genética tem tornado a fibra do algodão e os algodoeiros mais resistentes e isentos de pragas naturais. Foram também desenvolvidas técnicas de cultivo para algodão orgânico, onde não se aplicam pesticidas ou qualquer produto químico no controle das pragas e fibras de algodão coloridas naturalmente como mais uma opção para manufatura de tecidos ecologicamente corretos.

Encontram-se sinais de utilização de fibras de algodão em material têxtil desde cerca de 3000 AC. A invenção do engenho de Eli Whitney em 1793 revolucionou o processamento do algodão. Atualmente os maiores produtores são China, Estados Unidos, Índia e Paquistão.

O algodão é cultivado em mais de 60 países. Os dois maiores produtores, China e Estados Unidos, juntos produzem cerca de 40% do volume total mundial. A Índia, apesar de ter uma área plantada maior, ocupa a terceira posição devido ao baixo rendimento de suas lavouras (MT COTTON, 2005).

A composição química da fibra de algodão é dada na Tabela 27.

Tabela 27 – Composição da fibra de algodão.

Constituição	Proporção (%)
Celulose	94,0
Proteína	1,3
Cinzas	1,2
Substâncias pécticas	0,9
Ácidos orgânicos	0,8
Ceras	0,6
Açúcares	0,3
Outras substâncias	0,9

Fonte: Hamby, 1965.

O conhecimento da composição química da fibra é de fundamental importância, pois influencia nos processos de beneficiamento têxtil. Pela Tabela 27 observa-se que a celulose é o elemento principal e que comanda as propriedades físicas e químicas da fibra do algodão.

As ceras estão localizadas na superfície da fibra e agem como lubrificantes naturais. O coeficiente de atrito triplica quando as ceras são removidas. Sem elas não se consegue fiar adequadamente o algodão. Por outro lado, as ceras conferem hidrofobicidade às fibras, o que é indesejável para o bom aproveitamento dos processos de tingimento, estampagem e amaciamento. Todos estes processos utilizam a água como veículo, sendo as ceras um empecilho que necessariamente deve ser eliminado.

A preocupação com as cinzas está nos metais alcalinos, como o cálcio e magnésio que estão em quantidades apreciáveis no algodão e são igualmente indesejáveis. Outro elemento que deve ser eliminado é o ferro. Estes metais influenciam na qualidade do tingimento, sendo o efeito de complexação dos corantes o pior problema pelas conseqüências negativas na igualização, nuance de cor e às vezes na solidez à fricção. O ferro em particular, também leva à corrosão dos equipamentos e à degradação da fibra do algodão nos processos de alveamento químico.

A estrutura molecular do algodão é do tipo fibrilar. Este possui um alto grau de polimerização. Na Figura 56 foi possível observar que a celulose, principal componente da fibra do algodão, possui vários grupos hidroxila (-OH). O grupo hidroxila da cadeia é responsável por muitas das propriedades associadas ao algodão. Eles atraem água e corantes, fazendo com que o algodão seja reconhecidamente fácil de ser tinto e de alta absorção. Segundo COLLIER e TORTORA, 2001, o algodão possui em torno de 70% de cadeias cristalinas e 30% de regiões amorfas. Apesar do seu alto grau de cristalinidade, a orientação é baixa e forma ângulo com a fibra.

A estrutura da fibra do algodão pode ser observada na Figura 59, onde:

- (a) São as camadas de celulose externa conhecida como cutícula;
- (b) São as camadas centrais de celulose;
- (c) São as camadas internas conhecidas como lúmen;
- (d) São as camadas de cera;
- (e) São resíduos protoplasmáticos.

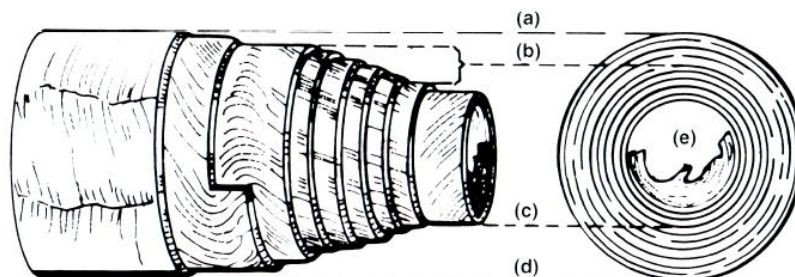


Figura 59 – Esquema celular da fibra do algodão.
Fonte: Collier e Tortora (2001).

As fibras do algodão, por se tratarem de fibras naturais, podem apresentar algumas situações de imperfeição quando o cultivo e a colheita não são realizados adequadamente. Elas podem ser verdes ou imaturas. Nesta condição, a fibra terá muitas torções e lúmen pronunciado. Isto se revelará no processo de tingimento, onde o tecido apresentará pontos esbranquiçados.

Conforme SUNDARAM, 1979, as principais propriedades associadas ao algodão podem ser listadas da seguinte forma:

- Resistência: o algodão pode ser considerado uma fibra moderadamente resistente se comparada com outras fibras têxteis tanto no quesito tensão como abrasão;
- Alongamento: o algodão não estica com facilidade, seu ponto de ruptura está entre 5 e 10% do seu comprimento total;
- Polaridade: a fibra do algodão é polar e possui carga negativa;
- Efeito de umidade: o algodão é uma fibra hidrófila, por isto é afetada significativamente em contato com a água. A fibra úmida incha e é 20% mais resistente nesta condição;
- Efeito do calor: o algodão tem excelente resistência à degradação por calor. Começa a amarelar após a sua exposição por algumas horas a temperaturas médias de 120 °C. Quanto maior a temperatura menor o tempo para iniciar o amarelecimento.

- Efeito da luz solar: o algodão perde gradualmente a sua resistência e apresenta amarelecimento quando exposto aos raios ultravioletas;
- Propriedades químicas: o algodão é muito resistente à maioria dos produtos químicos domésticos. Contudo é facilmente atacado por agentes oxidantes do tipo cloro e peróxidos de hidrogênio e por ácidos fortes, principalmente a quente;
- Propriedades tintoriais: o algodão pode ser tinto com corantes Diretos, Reativos, À tina, Sulfurosos e Naftóis.

1.1.1. Influência de Ações Químicas e Físicas sobre as Fibras de Algodão

1.1.1.1. A Ação dos Ácidos

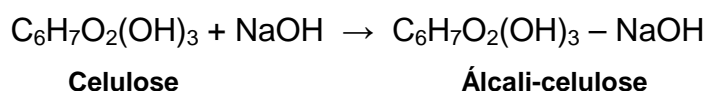
As fibras de algodão são sensíveis aos ácidos mesmo fracos. Em condições de pH menor que 4 e a quente ocorre a degradação das fibras que sofrem hidrólise das moléculas catalisadas pelo ácido. A hidrólise produz a ruptura molecular e é isto que cria na fibra rachaduras que enfraquecem a fibra.

Os ácidos inorgânicos diluídos a frio não atacam o algodão. Porém, se após a impregnação com estes ácidos, o substrato for seco este será danificado fortemente. O ácido sulfúrico concentrado e em ação prolongada transforma o algodão em compostos solúveis como a dextrina.

1.1.1.2. A Ação dos Álcalis

O algodão resiste muito bem aos álcalis fortes e concentrados. Entretanto, em meio alcalino as fibras do algodão são facilmente oxidadas mesmo pelo oxigênio do ar, se as temperaturas forem altas como, por exemplo, num processo de secagem. A ação oxidativa do ar amarela as fibras e as tornam menos hidrófilas de maneira irreversível. A fervura em banho alcalino na presença de ar pode enfraquecer a fibra pela formação de oxi-celulose.

As fibras de algodão, se tratadas a frio em uma solução de NaOH 30° Bé, tornam-se semitransparente, com estrutura arredondada quando vistas no microscópio e encolhem muito no sentido longitudinal. As fibras entram em combinação com o álcali formando o composto denominado álcali-celulose:



O álcali-celulose quando entra em contato com a água de lavagem, é decomposto formando celulose hidratada, diferindo da original nas características físicas e químicas. Esta reação, descoberta por John Mercer deu origem ao processo de mercerização, onde o algodão adquire um aspecto brilhante, um aumento de resistência a ruptura, maior afinidade para com os corantes, cobertura de fibras mortas, maior absorção de umidade e melhor estabilidade dimensional.

1.1.1.3.A Ação dos Oxidantes

Produtos oxidantes usados em branqueamentos atacam em maior ou menor grau o algodão. O peróxido de hidrogênio é amplamente aplicado, mas requer cuidados especiais com impurezas metálicas presentes na fibra ou na água utilizada no processo.

O amarelecimento das fibras pode ser entendido com algumas fórmulas e a ação oxidativa depende do estado em que estas se encontram. Se as fibras estão brancas tendem a amarelar, se as fibras estão amarelas tendem a branquear, pois se tem um ciclo com as mesmas ações oxidativas. A Figura 60 ilustra este fato tomando o grupo metilol da celulose do algodão.

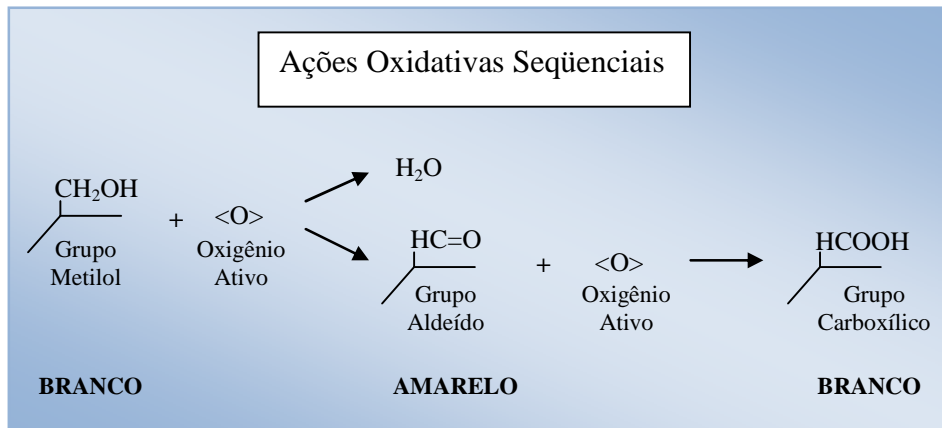


Figura 60 – Ações oxidativas sequenciais.

Fonte: ALFIERI, P. Apostila de Tecnologia de Tingimento de Fios, 2000.

1.1.1.4. Ação Térmica

Todas as fibras devem ser objeto de atenção nos processos que envolvem calor. Isto porque o excesso de calor pode provocar deterioração e amarelecimento. As conseqüências são similares àquelas da oxidação, citadas anteriormente.

1.1.1.5. Ação Mecânica

Freqüentemente, nos processos anteriores ao tingimento, tais como fiação, retorcimento e bobinagem e mesmo no processo de beneficiamento ocorrem ações mecânicas sem que haja o devido controle. O efeito, na maioria dos casos, se revela apenas no tingimento. Ações de atrito, de tensão e ações combinadas de atrito e calor provocam alterações nas fibras e fios causando barramentos e pilosidade nos tecidos.

ANEXO B

Substâncias Químicas Auxiliares para Processos de Tingimento de Algodão

1. Produtos Tensoativos

1.1. Tensão Superficial

Uma molécula no interior de um líquido sofre atrações iguais em todos os sentidos e a força resultante é nula. As moléculas que estão na superfície do líquido ou na sua interface, devido às forças não balanceadas de moléculas que estão abaixo delas, sofrem uma atração resultante para o interior do líquido. A força resultante dá origem à tensão superficial, conforme Figura 61. Devido à tensão superficial, os líquidos comportam-se como se tivessem a sua superfície revestida por uma membrana invisível causando uma resistência à penetração. A tensão superficial justifica a forma esférica das gotas dos líquidos, como também explica o fenômeno chamado capilaridade (SALEM, 2000).

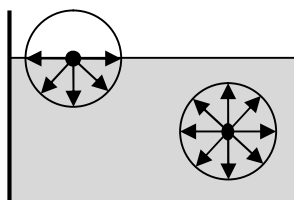


Figura 61 – Arranjo das forças moleculares em um líquido.
Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000)

1.2. Tensoativos

Dentro do grupo de produtos empregados no beneficiamento têxtil tem-se os tensoativos que participam nas mais diversas operações e são substâncias que agem sobre a tensão superficial. Devido a esta propriedade os tensoativos podem ser:

- Os sabões, detergentes e umectantes – fundamentais na lavagem, na fervura, na mercerização, etc.;
- Os dispersantes – servem para preparar “soluções” dos corantes insolúveis: à cuba, dispersos, pigmentos e também para manter em dispersão os íons de Ca^{++} e Mg^{++} nos banhos de preparação e tingimento;
- Os emulsionadores – estabilizam as emulsões, como no caso dos espessantes de emulsão na estamperia ou mantêm emulsionados os óleos removidos no processo de preparação;
- Os igualizantes – permitem a obtenção de tingimentos mais uniformes.

As moléculas dos produtos tensoativos, também denominados surfactantes, são constituídas por:

- Grupo lipofílico: um grupo químico solúvel em óleo;
- Grupo hidrofílico: um grupo químico solúvel em água.

Entende-se aqui por óleo qualquer líquido não miscível em água. O Grupo lipofílico é em geral constituído de cadeias geralmente longas de hidrocarbonetos ou estruturas derivadas. A parte hidrofílica contém grupos funcionais que caracterizam o carácter iônico. A solubilidade em água de um tensoativo diminui com o aumento da cadeia lipofílica. A Figura 62 representa de uma forma simplificada o grupo hidrofílico, também chamado Grupo Polar e o grupo lipofílico, também denominado Grupo Apolar.

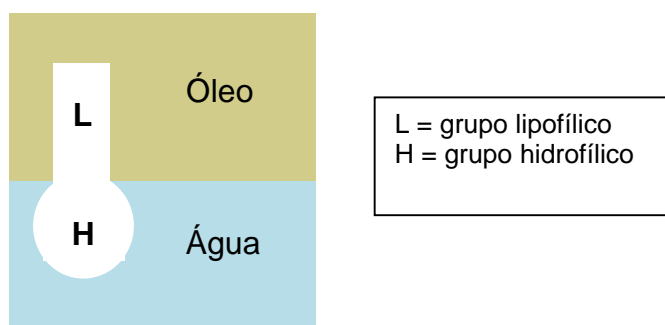


Figura 62 – Produto tensoativo.

Fonte: Salem, V – Curso de Tingimento Têxtil – Módulo 1 (2000)

O caráter iônico de um produto pode ser definido da seguinte forma: toma-se como exemplo uma substância que em meio aquoso se dissocie em partículas chamadas íons carregadas eletricamente, como por exemplo, o Cloreto de sódio (NaCl) que se dissociará em Na^+ , chamado cátion e Cl^- , chamado ânion. Quando se tem um produto cujas propriedades dependem de radicais aniônicos (carga negativa), a substância será chamada aniônica ou ânion-ativa. Os radicais aniônicos mais comuns são grupos carboxílicos, grupos sulfônicos e sulfatos que aparecem em detergentes, umectantes, dispersantes e emulsionantes. Quando se tem um produto cujas propriedades dependem do cátion, a substância é catiônica ou cátion-ativa. Os grupos catiônicos mais comuns são os grupos amínicos encontrados nos produtos amaciantes.

No caso do produto químico não ionizar, ele é chamado não-iônico. Certas substâncias assumem caráter aniônico ou catiônico dependendo do pH do meio. Neste caso o produto é chamado anfótero.

Segundo ARAÚJO E CASTRO, 1987, conforme o caráter iônico da parte hidrófila, os tensoativos podem ser classificados da seguinte forma:

- aniônicos: carga negativa;
- catiônicos: carga positiva;
- anfóteros: carga positiva e negativa;
- não-iônicos: carga neutra.

É essencial conhecer o caráter iônico dos produtos utilizados, de forma a não aplicar simultaneamente produtos incompatíveis evitando a formação de precipitados. Produtos catiônicos e produtos aniônicos são incompatíveis. Contudo, cada um deles em separado pode ser utilizado com produtos não-iônicos.

Conforme SALEM, 2000, os tensoativos também são classificados conforme o seu valor HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) dentro de uma escala de valores de 0 a 20, em que o zero representa um surfactante totalmente lipofílico e 20 um surfactante hidrofílico. Os valores menores que 10 indicam substâncias com maior caráter lipofílico (solúveis em óleo) e maiores que 10 caracterizam produtos com maior solubilidade em água (hidrófilos).

Há fórmulas para calcular o valor de HLB de um produto conforme a sua estrutura química. Na Tabela 28 tem-se correlacionadas as faixas para os valores HLB e suas aplicações.

Tabela 28 – Faixas de valores HLB e suas aplicações.

Valor HLB	Aplicação
3 - 6	Emulsionantes água em óleo (A/O)
7 - 9	Umectantes
8 - 18	Emulsionantes óleo em água (O/A)
11 - 15	Detergentes
15 - 18	Solventes (solubilizantes)

Fonte: Salem, 2000.

O conhecimento da química dos tensoativos nos permite sintetizar um surfactante prevendo seu valor HLB. Portanto, é possível projetar e fabricar um produto com desempenho ou função específica. Na Tabela 29 tem-se exemplos de grupos lipofílicos e grupos hidrofílicos.

Tabela 29 – Grupos hidrofílicos e lipofílicos.

Grupos Lipofílicos	Grupos Hidrofílicos
- (CH ₂) _x -	- SO ₃ Na
- CH ₃	- COOK
= CH ₂	- COONa
	- COOH
	- OH
	- O -
	- NH ₂
	= NH
	≡ N
	≡ N ⁺

Fonte: Salem, 2000.

1.2.1. Detergentes e Umectantes

O substrato têxtil cru composto de fibra de algodão contém gorduras ou óleos naturais ou colocados artificialmente na fiação que impedem a penetração da

água. Assim, quando colocado sobre a água o material não molha e fica sobrenadando. Aplicando tensoativos adequados, o substrato têxtil molha e afunda. Os produtos que tem a propriedade de molhar rapidamente os substratos têxteis são denominados umectantes. Estes são tensoativos de valor HLB baixo (entre 7 e 9) e portanto lipofílicos.

A adição de um umectante à água faz com que devido a afinidade destes surfactantes pelos óleos, a tensão superficial entre água e óleo seja reduzida e o substrato têxtil molhe por capilaridade.

Os detergentes são tensoativos que tem a propriedade de umectar os substratos têxteis, permitindo que pela quebra da tensão superficial da água a sujeira seja removida do material para a fase líquida. Além disso, mantém em suspensão as partículas removidas não permitindo que se reaglomerem e se re depositem na superfície do substrato. Assim, os detergentes têm também a propriedade de emulsionar as gorduras ou óleos presentes nos substratos têxteis.

Portanto, a ação dos detergentes é bastante ampla e pode ser regulada conforme seu valor HLB. A faixa para os detergentes é de 11 a 15, conforme especificado na Tabela 28. Quanto mais baixo o valor HLB de um detergente, maiores são suas propriedades de umectação e quanto mais alto, maior sua capacidade de emulsionar gorduras e óleos. Em resumo, os detergentes têm propriedades de umectação, remoção e dispersão da sujeira e emulsão de óleos e gorduras.

1.2.2.Dispersantes

Se o tamanho das partículas de uma substância for reduzido até a dimensão microscópica ou sub-microscópica e essas forem distribuídas uniformemente em uma segunda substância chama-se ao sistema resultante de Dispersão. Cada uma das fases da dispersão pode ser sólida, líquida ou gasosa.

Para se conseguir dispersões coloidais (diâmetro de partícula entre 1μ - $0,1\mu$) ou suspensão de sólidos em líquidos nos quais estes não são solúveis (diâmetro de partícula entre $0,1\mu$ - 10μ) se faz necessária a adição de produtos que impeçam a reaglomeração dos sólidos. Estes produtos são chamados dispersantes

e agem no processo de tingimento dispersando as partículas de corante e os íons de Ca^{++} e Mg^{++} nos banhos do processo de tingimento.

1.2.3.Emulgadores

Uma emulsão consiste na dispersão de um líquido em outro no qual ele não é miscível. E, dois líquidos não são miscíveis quando tem tensões superficiais diferentes. Como exemplo tem-se óleo e água, que mesmo sob forte agitação após um curto espaço de tempo se separam novamente. Porém, se **incorporar** ao sistema um tensoativo, chamado de emulgador ou emulsionante, haverá uma distribuição homogênea de um dos líquidos no outro. Assim **forma-se** uma emulsão. Isto ocorre nos processos de preparação para o tingimento em tecidos com elastano, onde os óleos de encimagem devem ser emulsionados para serem removidos.

O emulgador é um tensoativo que se localiza na interface entre os dois líquidos, reduzindo a tensão superficial entre esses e com isto impedindo que as gotículas se juntem novamente.

Segundo SALEM, 2000, as emulsões são divididas em:

- Emulsões de óleo em água (O/A): a fase dispersa é o óleo e a fase externa é a água. Neste caso o emulsionante deve ter um caráter mais hidrofílico e devido a isto, um valor HLB mais alto, entre 8 e 18.
- Emulsões de água em óleo (A/O): a fase dispersa é a água e a fase externa o óleo. Aqui o emulsionante deve ser lipofílico, com valores HLB entre 3 e 6.

1.3.Mordentes

Para melhorar a solidez à lavagem de alguns corantes pode-se introduzir um “mordente”, que é um elemento metálico que formará as ligações:

Fibra – corante

Corante – metal

Metal – fibra

Isto conduz a uma melhoria na solidez do tingimento. Esta técnica normalmente é aplicada com corantes ácidos em fibras protéicas. Contudo, corantes diretos possuem grupos químicos semelhantes aos corantes ácidos, permitindo a utilização desta técnica.

Corantes mordentes possuem na sua estrutura dois grupos próximos capazes de “mordentar” o metal. É importante notar que a presença do metal altera na maioria dos casos a tonalidade do corante.

De acordo com ARAÚJO E CASTRO, 1987, existem três formas para aplicação desta técnica:

- a) Mordentagem prévia: aplica-se primeiro o banho de mordentagem contendo o metal. Esvazia-se o banho e após inicia-se o tingimento com o corante. Trata-se de um processo longo e com utilização de mais de um banho.
- b) Mordentagem posterior: primeiro tinge-se com o corante e após aplica-se o mordente no mesmo banho. É um processo aconselhado para tonalidades escuras, dando boa solidez.
- c) Mordentagem simultânea: para corantes que formam com o metal um complexo solúvel, é possível aplicar simultaneamente o corante e o metal. Entretanto a solidez obtida é inferior.

1.4. Produtos Químicos Diversos

1.4.1. Ácidos

Para o processamento de fibras celulósicas utilizam-se ácidos orgânicos, sendo os mais comuns o ácido fórmico, o ácido acético e o ácido cítrico. Mais recentemente as indústrias que formulam auxiliares para tingimento estão oferecendo produtos que combinam uma mistura de ácidos orgânicos aproveitando os benefícios de cada componente potencializando a funcionalidade dos ácidos.

As principais funções dos ácidos são a neutralização e o acerto de pH nas diversas fases do processo, inclusive formando “tampão” para garantir faixas mais estreitas de variação de pH, como por exemplo, em processos enzimáticos. O

ácido cítrico também tem a função de seqüestrante de metais, principalmente o ferro, que por vezes está presente nas fibras celulósicas.

1.4.2.Bases

O hidróxido de sódio (soda cáustica) é o álcali forte mais utilizado na indústria têxtil, enquanto o carbonato de sódio (soda Solvay) é o álcali fraco mais comum. O hidróxido de sódio é utilizado em processos onde é necessário alcançar pHs altos, acima de 11, como em processos de purga, pré-alveamento, alveamento, mercerização, etc. O carbonato de sódio é utilizado em situações onde o pH necessário é abaixo de 11, como na fixação dos tingimentos de algumas classes de corantes ou quando se deseja uma curva de variação de pH menos acentuada. Os dois produtos ainda podem ser utilizados combinados quando a quantidade de carbonato de sódio necessária é muito grande ou para economia de tempo de processo nas etapas de dosagem.

Outro álcali que pode ser utilizado para os processos citados acima é o hidróxido de potássio, contudo é menos utilizado devido ao custo mais elevado.

O hidrogenocarbonato de sódio (bicarbonato de sódio) é empregado em alguns tingimentos quando se deseja uma curva de subida de pH mais lenta. O bicarbonato de sódio irá retardar a subida do pH tornando esta fase mais gradativa propiciando uma melhor igualização no tingimento de alguns corantes.

Atualmente os fornecedores de auxiliares têxteis oferecem álcalis líquidos que são uma combinação de álcalis cuja curva de subida de pH tende à linearidade, favorecendo o controle de processo na fase de fixação dos tingimentos. Além disto, se a empresa dispuser de uma cozinha automatizada para produtos químicos, o abastecimento das máquinas de tingir pode ser feito automaticamente, reduzindo necessidade de mão-de-obra e conseqüentemente de custos.

1.4.3.Sais

O tingimento de várias classes de corantes é realizado na presença de eletrólitos. Os mais comuns são o cloreto de sódio (sal comum) e o sulfato de sódio (sal de Glauber). Estes eletrólitos têm a função de melhorar o transporte do corante do banho para a fibra.

Sais de magnésio, alumínio, zinco, entre outros, apresentam em solução caráter ácido (ácidos de Lewis), sendo empregados como catalisadores na polimerização de resinas utilizadas no processo de acabamento.

O silicato de sódio é empregado como estabilizador da água oxigenada e os polifosfatos são utilizados para retirada de dureza da água.

1.4.4.Oxidantes

A principal utilização dos oxidantes é no branqueamento das fibras. Para este processo podem ser utilizados o hipoclorito de sódio, o clorito de sódio ou diversos peróxidos, sendo o mais comum o peróxido de hidrogênio (água oxigenada).

1.4.5.Redutores

O redutor mais utilizado na tinturaria é o ditionito de sódio, mais conhecido como hidrossulfito. Emprega-se para redução de corantes à cuba, para a eliminação de corantes dispersos que ficaram na superfície das fibras sintéticas (limpeza redutiva) e na desmontagem de tingimentos reativos.

ANEXO C

Tratamentos Prévios para Fibra de Algodão

1. Chamuscagem

A operação de chamuscagem (gasagem) é realizada por um equipamento chamado chamuscadeira, onde uma chama que incide no tecido elimina fibrilas que estão na superfície. Este procedimento elimina as fibras soltas dos tecidos por queima e tem como objetivos: melhorar o aspecto visual do tecido, proporcionar uma superfície limpa e lisa, reter menos sujeira no substrato e minimizar a formação de “*pilling*”.

É normalmente a primeira operação de beneficiamento após a tecelagem, pois necessita que o tecido esteja bem seco.

2. Desengomagem

É um processo de eliminação das gomas contidas nos fios do tecido plano. Estas devem ser removidas para permitir uma melhor umectação do tecido e conseqüentemente um tingimento mais uniforme. Além disto, podem ocorrer problemas em processos posteriores como: redução de corantes, perda de rendimento devido à reação corante/goma, piores valores de solidez e toque rígido.

Existem vários tipos de gomas para diferentes fibras: amido, acrilato, carboxi-metil-celulose (CMC), composições de duas ou mais gomas. Cada goma exige um tratamento específico de desengomagem e por isso deve-se conhecer exatamente o tipo de goma presente no material.

Para substratos de algodão, o amido é o tipo de goma mais utilizada. Ela pode ser retirada através de processos enzimáticos utilizando *alfa amilases* ou processos oxidativos com a utilização de água oxigenada e soda cáustica combinado com o processo de purga oxidativa, o que será tratado mais a frente. Contudo, o processo oxidativo é utilizado quando não é necessária a eliminação completa do amido.

Uma receita orientativa para desengomagem enzimática em processo descontínuo é dada por SALEM, DE MARCHI e MENEZES, 2003, conforme indicações abaixo:

- 0,2% de enzima *alfa amilase*;
- 0,3 g/L de umectante.

Prepara-se o meio acrescentando o umectante e ajusta-se o pH entre 6 e 7. Após acrescenta-se a enzima e deixa-se processar a reação por 30 a 60 minutos a temperatura de 80°C.

Conforme ARAÚJO E CASTRO, 1987, o processo enzimático é o mais eficiente, pois o amido possui uma estrutura química muito semelhante à da celulose. Assim, apenas a seletividade do processo enzimático permite a eliminação eficaz do amido sem degradar a celulose. É o único processo que permite reduzir o teor de amido, a menos de 0,1%, o que é fundamental para tingimento com corantes reativos e acabamento com resinas termoendurecíveis.

Após a retirada da goma é necessário verificar a eficácia da remoção. No caso de goma de amido goteja-se solução de iodo/iodeto de potássio sobre o material identificando residual de goma através da coloração resultante. Também se observa a hidrofiliidade do material.

3.Purga

A remoção das impurezas da fibra do algodão pode ser realizada através da operação de purga ou cozinhamento, que é um tratamento com solução alcalina a uma temperatura próxima da ebulição. Nestas condições dá-se a hidrólise das gorduras e ceras, facilitando a sua remoção. Como resultado de uma boa purga obtém-se algodão hidrófilo e a eliminação de parte das impurezas não fibrosas do substrato.

Para eliminar as ceras e as eventuais manchas de óleo de máquina que se encontram em volta das fibras no substrato, é necessário utilizar um bom detergente. Este detergente deverá retirar as ceras e óleos e mantê-los emulsionados na água. Os produtos mais ativos são os detergentes aniônicos,

contudo normalmente são mais sensíveis à dureza da água e dos metais da própria fibra. Os não-iônicos são menos sensíveis, porém menos eficazes. A escolha do produto deve ser feita dentro do critério custo/benefício e em função da estabilidade à temperatura e ao pH do processo.

É comum a utilização de produtos chamados sinérgicos, os quais são composições de detergentes aniônicos e não-iônicos. Se pela qualidade da água ou se pela presença de metais na fibra houver complexação do detergente aniônico, o complexo formado será eliminado pelo detergente não-iônico.

A concentração ótima de utilização deve ser determinada em função da natureza do detergente, da sujidade do substrato e particularmente da diluição dos produtos comerciais. É importante lembrar que acima de uma determinada concentração, um agente tensoativo não aumenta mais o poder de detergência.

A detergência é mais eficaz em meio alcalino, portanto em geral se opera com soda cáustica ou em mistura com soda Solvay, já que o algodão é bastante resistente ao meio alcalino.

Segundo ALFIERI, 1991, trabalhando entre 30 a 60 minutos (dependendo da sujidade do material e da limpeza desejada) com temperatura em torno dos 100°C, pode-se utilizar a receita abaixo como referencial para ser empregada em tecidos de algodão em processos descontínuos:

- 1 a 3 g/L de um seqüestrante e dispersante em função da presença de dureza e metais no algodão;
- 0,5 a 1,0 g/L de um emulgador para eliminação mais perfeita das ceras superficiais;
- 0,5 a 2,0 g/L de detergente;
- 2 a 4 ml/l de soda cáustica 36°Bé.

A utilização de um emulgador somente é necessária se o detergente não possuir esta função. Adicionar sempre primeiro o seqüestrante e o emulgador para que sua eficiência seja melhorada já que a ação da soda reduz drasticamente a ação do seqüestrante devido ao pH alcalino elevado. Após o tempo de cozinhamento deve-se trocar o banho, enxaguar se necessário e neutralizar deixando o pH ajustado ao tingimento conforme o corante a ser utilizado.

Caso o tecido não tenha sido desengomado e a goma seja amido, a purga permite eliminar parte da goma, o que é suficiente para determinados fins.

4.Pré-alveamento

A etapa de pré-alveamento também é conhecida como purga oxidativa ou branqueamento. Este processo é utilizado quando se deseja uma limpeza mais profunda, incluindo a retirada de parte do corante natural do algodão, bem como restos de cascas, obtendo-se conseqüentemente um grau de alvura no substrato tratado mais elevado. Esta condição permite tingimento de cores claras e pastéis, bem como tonalidades limpas e brilhantes.

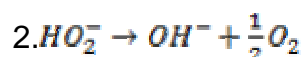
Este processo pode ser realizado utilizando diversos agentes oxidantes tais como hipoclorito de sódio, clorito de sódio e peróxido de hidrogênio, entre outros.

O branqueamento utilizando hipoclorito de sódio remonta aos finais do século XVIII. As soluções de cloro em soda cáustica constituem a lixívia de cloro, poderoso oxidante que branqueia o algodão. No entanto, a celulose também é oxidada, o que provoca um abaixamento do grau de polimerização e conseqüentemente perda de resistência mecânica. Convém então encontrar uma situação de equilíbrio, onde a perda de resistência não seja tão intensa e o grau de alvura seja satisfatório. Devido à perda de resistência da fibra este produto tem sido pouco utilizado.

O processo utilizando clorito de sódio provoca uma menor degradação da fibra e é excelente para fibras sintéticas, o que o torna uma boa opção para misturas de fibras. Entretanto, ocorre liberação de dióxido de cloro, gás tóxico e muito corrosivo, que limita sua utilização.

O produto mais comum é o peróxido de hidrogênio. Sua utilização no branqueamento do algodão data do final dos anos 30. As soluções de peróxidos são comercializadas em uma concentração de cerca de 130 volumes, o que corresponde a 35% em massa.

Neste processo o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é catalisado pela soda cáustica (NaOH) e juntos alvejam o tecido eliminando sua coloração amarelada. As reações que envolvem a decomposição do peróxido são dadas por:



A estabilidade das soluções de peróxido de hidrogênio é limitada, e tanto menor quanto maior for a alcalinidade. Assim, durante o processo é importante controlar a velocidade da reação evitando uma decomposição acelerada do peróxido. Pode-se aumentar a estabilidade destas soluções adicionando-se silicato de sódio ou ainda fosfato trissódico. Outra forma de evitar a perda do peróxido pela decomposição acelerada é controlar a adição da soda, realizando dosagem gradativa do álcali a temperatura controlada onde já se inicia a oxidação das impurezas.

Ao final da purga oxidativa é indispensável verificar se há residual de peróxido a ser destruído. Esta verificação pode ser feita com solução de cloreto de titânio que adicionada ao banho e/ou ao substrato, resulta em uma cor amarelada quando ainda existe residual de peróxido de hidrogênio.

Para realizar o branqueamento com peróxido de hidrogênio, conforme ALFIERI, 1991, pode-se utilizar a receita abaixo como base em processos descontínuos:

- 1 a 2 g/L de um seqüestrante;
- 0,5 a 1,0 g/L de um estabilizador de peróxido com efeito regulador da ação oxidativa;
- 1 g/L de um emulgador;
- 3 a 5 ml/l de peróxido de hidrogênio 35%;
- 0,5 a 1,0 g/L de um seqüestrante;
- Soda cáustica suficiente para atingir um pH entre 11,5 e 12.

Os parâmetros de processo como os de temperatura e tempo podem ser determinados conforme os recursos de máquina disponíveis e o grau de alvura desejado, ficando geralmente entre 100°C e 110 °C durante 20 a 40 minutos.

A remoção do residual de peróxido de hidrogênio pode ser feita com um redutor leve como o bissulfito de sódio ou mesmo com hidrossulfito de sódio.

Atualmente, tem-se a alternativa de utilizar enzimas peroxidases para esta função. As enzimas são de custo mais elevado, porém não interferem nos processos posteriores, o que ocorre em algumas situações com os redutores citados anteriormente.

Quando se deseja a cor branca é necessário realizar um branqueamento químico, contudo mais agressivo para se alcançar um grau de alvura maior, seguido de um branqueamento ótico.

ANEXO D

Os Princípios Ativos

1.ALCALÓIDES

Os alcalóides são compostos nitrogenados complexos, de natureza básica, capazes de produzir geralmente poderosos efeitos fisiológicos. São na maior parte dos casos, venenos vegetais muito ativos, dotados de uma ação específica. Segundo a sua composição química e, sobretudo, a sua estrutura molecular, os alcalóides podem ser divididos em vários grupos. A seguir alguns alcalóides são relacionados com suas respectivas fontes nos vegetais, (HERBÁRIO, 2008).

- Fenilalaninas: capscina da pimenta, colquicina do cólquico;
- Alcalóides isoquinoleicos: morfina, etilmorfina, codeína e papaverina contidas no ópio da dormideira; e alcalóides indólicos: ergometrina, ergotamina, ergotoxina da cravagem dos cereais;
- Alcalóides quinoleicos: caule folhoso da arruda comum;
- Alcalóides piridínicos e piperidínicos: ricinina do rícino, trigonelina do feno-grego, conina (veneno violento) da cicuta;
- Alcalóides derivados do tropano: escopolamina e atropina da beladona;
- Alcalóides esteróides: raiz do veratro, doce-amarga, aconito (aconitina).

Atuam no sistema nervoso central. Alguns podem ser cancerígenos e outros antitumorais. Ex.: Cafeína do café e guaraná, teobromina do cacau, pilocarpina do jaborandi, etc.

2.FENÓIS

Apresentam potente atividade antimicrobiana, são bastante encontrados nos óleos essenciais. Exemplos:

- salicilatos - propriedades antiinflamatórias;

- ácidos fenólicos - propriedades antioxidantes, anti-sépticas, anti-radicais livres, calmantes e suavizantes (viola tricolor, carvalho).

3.FLAVONÓIDES

Compostos aromáticos, responsáveis pela maioria dos corantes amarelos, vermelhos e azuis naturais. Tem propriedades estimulantes da circulação e agem na redução da fragilidade dos capilares. Antiinflamatório, fortalece os vasos capilares, antiesclerótico, anti-dematoso, dilatador de coronárias, espasmolítico, antihepatotóxico, colerético e antimicrobiano.

4.MUCILAGENS

Substâncias macromoleculares de natureza glicídica. Em presença de água incham e tomam aspectos viscosos, são encontrados em plantas terrestres e marinhas (exemplo: celulose, pectina, alginatos). Agem como inativadores de algumas toxinas, diminuem a irritabilidade da pele, calmante e suavizante.

5.SAIS MINERAIS

Apresentam uma variedade grande de funções. Exemplos:

- silício - constituinte de certas macromoléculas essenciais para a formação de colágeno e elastina, é um elemento estrutural nas cadeias de proteínas e polissacarídeos;
- iodo - propriedades antiinflamatórias;
- zinco - necessário na síntese do DNA, atua na nutrição celular; a deficiência de Zn influencia na queda do cabelo;
- ferro - importante no transporte do oxigênio;
- magnésio - ação protetora para a vitamina E;
- cobre - ação antiinflamatória;

- manganês - estimula o metabolismo celular.

6.SAPONINAS

São grupos de glicosídeos descritos como triterpenos. São tensoativos naturais produzem uma solução coloidal em água que faz muita espuma quando agitado. Aumenta a absorção e utilização de certos minerais, inclusive o silício. São muito usados na limpeza do corpo e cabelo.

As saponinas irritam as mucosas, provocam um relaxamento intestinal, aumentam as secreções mucosas dos brônquios (são expectorantes). São também usadas como diuréticos e desinfetantes das vias urinárias (caule folhoso da herniária, folha de bétula, raiz de resta-boi). A raiz de ginseng (*Panax ginseng*) é rica em saponinas.

7.TANINOS

Tem ação adstringente, que contrai os tecidos e vasos sanguíneos, diminuindo a secreção da mucosa, e antimicrobianos (antidiarréico). Precipitam proteínas (plantas das famílias: ericácea, rosácea alicaceae) (PLANTAS MEDICINAIS, 2008).

Estas substâncias de composição química variável apresentam uma característica comum: a capacidade de coagular as albuminas, os metais pesados e os alcalóides. São hidrossolúveis. O seu interesse medicinal reside essencialmente na sua natureza adstringente: possuem a propriedade de coagular as albuminas das mucosas e dos tecidos, criando assim uma camada de coagulação isoladora e protetora, cujo efeito é reduzir a irritabilidade e a dor, deter os pequenos derrames de sangue.

As decocções e as outras preparações à base de drogas ricas em taninos são usadas, na maior parte dos casos, externamente contra as inflamações da cavidade bucal, os catarros, a bronquite, as hemorragias locais, as queimaduras e as frieiras, as feridas, as inflamações dérmicas, as hemorróidas e a transpiração excessiva.

No uso interno, são úteis em caso de catarro intestinal, diarreia, afecções da vesícula, assim como antídoto nos envenenamentos por alcalóides vegetais.

O ácido tânico, tirado das galhas do carvalho, é freqüentemente usado em farmácia. Emprega-se igualmente a casca de carvalho (carvalho de Inverno ou carvalho de Verão), as folhas de noqueira, as folhas e os frutos de mirtilo, as folhas de framboeseiro, de espinheiro, as cimeiras de acrimônia, a raiz da sete-em-rama, a raiz de bistorta, de pimpinela, etc.

8.TERPENOS E ÓLEOS ESSÊNCIAIS

Os óleos essenciais compõem-se, sobretudo de terpenos, produtos voláteis freqüentemente misturados com outras substâncias. A tanchagem contém uma elevada percentagem de terpeno. Exemplos:

- monoterpenos - limoneno, canfeno, gerânio, mentol;
- sesquiterpenos - propriedades anti-inflamatórias e suavizantes (camomila);
- tetraterpenos - carotenos, de propriedades absorventes de radiação U.V. e anti-radicais-livres .

O uso farmacêutico dos óleos essenciais fundamenta-se nas suas propriedades fisiológicas: o perfume e o gosto (corrigentia); o efeito irritante sobre a pele e as mucosas (derivantia); as propriedades desinfetantes e a ação bactericida. A essência de anis, de funcho, etc. (Oleum anisi, Oleum foeniculi) são muitas vezes usadas como expectorantes, pois são eliminadas pelos pulmões e desinfetam assim diretamente as vias respiratórias, libertando as mucosidades. São usadas também em gargarejos, inalações e gotas nasais. A sua absorção facilita os processos digestivos; atuam como estomacais, colagogos e carminativos. A maior parte das plantas com essências são usadas como aromatizantes (chicória, funcho, anis, manjerona, tomilho, serpão, orégão).

O efeito de irritar a pele é aproveitado através de aplicações externas anti-reumáticas. Os linimentos contêm quer substâncias extraídas dos óleos essenciais (mentol, cânfora), quer essências de menta, de alecrim, de lavanda e de terebintina, verificando-se, na maior parte dos casos, uma mistura de todos estes produtos.

9.VITAMINAS

As mais encontradas no reino vegetal são A, C, E.

- vitamina A : encontrada na forma de alfa e beta caroteno;
- vitamina C: encontrada em frutas cítricas, rosa mosqueta;
- vitamina E: encontrada na forma de tocoferol em muitos óleos vegetais, tem ação antioxidante e anti-radicais livres.

10.GLICOSÍDEOS

Os glicosídeos são produtos do metabolismo secundário das plantas. Compõem-se de duas partes: uma contém açúcar (glicose) e é geralmente inativa, embora favoreça a solubilidade do glicosídeo, a sua absorção e o seu transporte para determinado órgão e a outra designada aglicono, mais ativa, responsável pelo efeito terapêutico. Segundo a composição química, distinguem-se vários grupos de glicosídeos:

- Tioglucosídeos: contêm enxofre organicamente ligado e são característicos, por exemplo, da família das brassicáceas. Nestas plantas é acompanhada de uma enzima, a mirosinase, cuja ação os decompõe em glicose e em isotiocianatos (rábano silvestre, grãos de mostarda branca ou mostarda preta, sementes de capuchinha).
- Glicosídeos derivados do ácido cianídrico: formados por um composto cianídrico ligado a um açúcar. A ação enzimática decompõe-os (muitas vezes na saliva humana) em ácido cianídrico livre, que é um veneno (amêndoas amargas, flor de sabugueiro e de abrunheiro-bravo, folhas de cerejeira e de ginjeira garrafal).
- Glicosídeos antraquinônicos: geralmente pigmentos cristalinos bastante lábeis. Têm uma ação laxativa 6 a 8 horas após a sua absorção (rizoma do ruibarbo, casca do amieiro).
- Cardioglicosídeos: substâncias muito importantes que regulam a atividade cardíaca em doses infinitesimais. Conforme a sua estrutura

química é dividida em cardenólidos (digitais, adônis, junquilha) e em bufadienóis (raiz de heléboro).

- Glicosídeos fenólicos: pertence a um grupo de substâncias com efeitos e freqüentemente também um aroma muito característico. São por isso classificadas entre as substâncias aromáticas (derivados salicílicos da casca de salgueiro, da ulmária e dos brotos do choupo; arbutina e metilarbutina das folhas de medronheiro, de airela, de urze).

11.SUBSTÂNCIAS AROMÁTICAS

Faz parte deste grupo um certo número de substâncias, freqüentes nas drogas vegetais, de composição e ação por vezes muito variáveis. Podem estar associadas na planta a outras substâncias ativas. É neste grupo que encontramos, nomeadamente, os glucosídeos fenólicos de que já falamos, ou os derivados do fenilpropano, como as cumarinas de perfume característico. Os caules folhosos do meliloto, da aspérula odorífera, são ricos em cumarina.

As hidroxycumarinas apresentam igualmente interesse farmacêutico. A esculina, contida na casca do castanheiro-da-índia, tem os mesmos efeitos que a vitamina P, aumenta a resistência dos vasos sanguíneos e por isso é útil no tratamento das hemorróidas e das varizes (com a rutina). Além disso, absorve os raios ultravioletas (filtros solares, cremes protetores). A casca da brionia (*Cortex viburni*) contém igualmente hidroxycumarinas. A angélica oficial contém furocumarinas.

Um segundo grupo de substâncias aromáticas é constituído pelos produtos de condensação das moléculas de ácido acético ativado (acetogeninas). São a este grupo que pertencem os flavonóides, substâncias fenólicas, entre as quais a mais importante, do ponto de vista terapêutico, é a rutina, que exerce, como a esculina, uma ação favorável sobre as paredes dos capilares. A rutina é extraída da arruda, mas também do trigo mourisco e da sófora.

As folhas e flores do espinheiro alvar, assim como as bagas do mesmo arbusto, contêm flavonóides freqüentemente usados.

Outra droga importante, tanto para a medicina popular como para a medicina oficial, e contendo, a par das substâncias flavonóides, uma série de outros produtos, é a flor ou a baga do sabugueiro negro.

A flor da tília é outro remédio muito apreciado. Cita-se também o caule folhoso da milfurada, a perpétua-das-areias, a antenária. O cardo-leiteiro, rico em substâncias importantes do grupo das flavolignanes, eficazes contra as doenças do fígado e as hepatites, é objeto de estudos particularmente atentos desde há algum tempo. As substâncias ativas do cânhamo, as naftoquinonas das folhas de noqueira, os compostos contidos na drosera pertencem igualmente ao grupo das plantas aromáticas.

ANEXO E

Ação da Clorofila no Organismo Humano

Do ponto de vista químico, a clorofila tem quase todos os componentes do sangue. Foi o Dr. Richard Willstatter, um químico alemão, que descobriu a semelhança existente entre a molécula de clorofila e a de hemoglobina, substância vermelha do sangue, responsável pelo transporte do oxigênio para as células. Mais oxigênio e nutrientes para o sangue são sinônimos de mais disposição e vitalidade para o corpo (PIMENTEL, 2008).

A hemoglobina é composta por um átomo de carbono, um de hidrogênio, um de oxigênio e um de nitrogênio, agrupados num átomo simples de ferro. A clorofila possui os mesmos elementos, sendo que o átomo em torno do qual se agrupa é o de magnésio.

Uma das melhores maneiras de aumentar o sangue vermelho no corpo é usar a clorofila em forma concentrada, ou como sucos vegetais. Ela constitui uma grande riqueza nutricional na prevenção e terapêutica da anemia.

A clorofila está presente na maioria dos vegetais atingidos pelos raios solares. Assim como a luz solar controla o cálcio orgânico, as verduras também controlam o cálcio do corpo. Nenhum elemento tem acesso mais rápido à corrente sangüínea do que a clorofila. Ela é, pois, um fator nutricional importante e um dos maiores curadores da Natureza. A clorofila que vai para o corpo, no entanto, leva uma quantidade generosa de vitaminas – A, complexo B, C, E e K –, aminoácidos, minerais e enzimas. A oferta de vitamina K no suco de clorofila ajuda no processo de coagulação do sangue. Daí a função cicatrizante e reguladora do fluxo menstrual da bebida verde. Também facilita a absorção de cálcio pelo organismo e evita doenças como osteoporose.

A clorofila ajuda na eliminação de toxinas do sangue, fortalece o sistema imunológico, tem função antiinflamatória e controla o peso. O estresse e a deficiência na alimentação dificultam a eliminação de toxinas pelo corpo. Indicações Medicinais:

- Suco de Alfafa: indicado para pessoas em estado de estresse ou em grande atividade física ou mental. Utilizado na convalescença e na complementação alimentar como uma grande fonte de energia. Tem

ação desintoxicante e depurativa, fortalece o sistema circulatório e o músculo cardíaco. Ajuda a eliminar radicais livres, auxilia no tratamento da hipertensão arterial, previne anemias, regulariza a função intestinal, combate o mau hálito e protege a célula hepática.

- Suco de Dente de Leão: exerce grande atividade no fígado, vesícula biliar e nos rins. Com seus sais nutritivos naturais, purifica o sangue neutralizando todos os ácidos. É indicado no tratamento auxiliar de eczemas, dispepsias, diabetes, constipação crônica, distúrbios e hemorragias menstruais, cálculos vesicais e melhora do apetite dos convalescentes. Muito boa indicação para casos de gota e artrite.
- Suco de Couve: é remineralizante forte, laxante, vermífugo, tenífugo, estimulante do apetite, tônico para crianças em crescimento. É indicado nos casos de úlceras gástricas e duodenais, asma e bronquites, disenterias, problemas hepáticos, cálculos renais, hemorróidas, colite ulcerativa, menstruação difícil ou dolorosa, bócio exoftálmico e anemia.
- Suco de Salsa: por suas propriedades medicinais, é utilizado como estimulante, diurético, anti-séptico peitoral. É também indicado para regularizar a menstruação, para hidropisia, reumatismo, cálculos renais e problemas gástricos.

Os principais benefícios da clorofila são: estimula a limpeza do intestino, desintoxica o fígado, aumenta a produção de hemoglobina, auxilia na absorção de cálcio, retarda o envelhecimento, acelera o processo de cicatrização, eliminam odores do corpo, limpa dentes, gengivas e elimina o mau hálito, fortalece o sistema imunológico entre outras.

ANEXO F

Etnobotânica do Urucuzeiro

Sua disseminação em várias partes do mundo está relacionada com a procura do corante natural na utilização das indústrias de medicamentos, cosméticos, têxtil e, principalmente alimentos.

O urucuzeiro pertence à família Bixaceae e ao gênero *Bixa*. Quanto à espécie, apesar de existirem várias, a mais freqüente em nosso meio é a *Bixa orellana*, em homenagem a Francisco Orellana, primeiro europeu a navegar o Amazonas. Embora haja dúvidas quanto à denominação entre urucum e açafraão, já que ambas são fornecedoras de materiais corantes, a primeira pertence à família Bixaceae, produtora do corante natural bixina, enquanto a segunda, Zingiberaceae, usualmente, cultivada na Índia, Malásia e China, é produtora do corante natural conhecido por curcumina.

O urucuzeiro é um arbusto que pode alcançar de 2 a 9 m de altura. É planta ornamental, pela beleza e colorido de suas flores e utilíssima como fornecedora de sementes condimentares, estomáticas, laxativas, cardiotônico, hipotensor expectorante e antibiótico, agindo como antiinflamatório para as contusões e feridas, apresentando, ainda, emprego interno na cura das bronquites e externo nas queimaduras. Dela se extrai também o óleo industrial. A infusão das folhas tem ação contra as bronquites, faringite e inflamação dos olhos. A polpa que envolve a semente é reputada refrigerante e febrífuga, obtendo-se valiosas matérias tintoriais amarela (orelina) e vermelha (bixina), esta última, constituindo um princípio cristalizável.

Segundo FRANCO *et al.*, 2008, as matérias corantes são fixas, inalteráveis pelos ácidos e pelo alume, inofensivas e têm largo emprego na arteculinária como condimento e na indústria têxtil para colorir tecidos. Na indústria de alimentos são utilizadas para dar cor em manteiga, margarina, maionese, molhos, mostarda, salsichas, sopa, sucos, sorvetes, produtos de panificação, macarrão e queijo, comumente chamado "do reino", procedente da Holanda. Também é bastante empregado na indústria da impressão e na tintura. Muitos aborígenes serviam-se do corante, naturalmente obtido em mistura, para colorir os objetos de cerâmica e outros vasos de uso doméstico. A maioria dos índios coloria a sua pele

para embelezarem-se durante os rituais religiosos e, principalmente, por uma necessidade de protegerem-se dos raios ultravioletas do sol e das picadas dos pernilongos que infestavam as matas. O líber fornece fibras para cordoalha grosseira. Diz-se que o lenho incendeia-se pelo atrito; é tintorial e de pouca utilidade, sendo mesmo fraco combustível.

As sementes, grosseiramente arredondadas, revestidas por uma polpa mole de coloração avermelhada, as quais se tornam secas, duras e de coloração escura com o amadurecimento fornecem o corante. Apresentam comprimento e diâmetro médios de 0,55 e 0,4 cm, respectivamente. A bixina é o pigmento presente em maior concentração nas sementes, representando mais de 80% dos carotenóides totais, sendo lipossolúveis e sujeitos à extração com alguns solventes orgânicos. Esta extração está limitada pela utilização de um solvente que seja compatível com o emprego do produto final.

Quando da utilização de soluções alcalinas para a extração de pigmentos, transforma a bixina em norbixato, que nessa forma é solúvel em água e pode ser comercializado em forma de pó ou através da secagem do extrato alcalino obtido. O conteúdo de bixina na semente está relacionado diretamente com as condições ambientais e genéticas, podendo variar entre 1,0 a 6,0 %.



Figura 63 – Corte longitudinal de uma cápsula de Urucum.

Fonte: ALVES, R.W. – Extração de Corantes Urucum por Processos Adsorptivos Utilizando Argilas Comerciais e Colloidal Gas Aprons. 2005

ANEXO G

Carotenóides

Os carotenóides compreendem uma família de pigmentos naturais de coloração amarela e vermelha, dos quais mais de 600 variantes estruturais estão reportadas e caracterizadas, a partir de bactérias, algas, fungos e plantas superiores. A produção natural mundial é estimada em 100 milhões de toneladas por ano, e é encabeçada pela fucoxantina das algas fotossintéticas marrons. Os mamíferos não estão bioquimicamente capacitados para a biossíntese de carotenóides, mas podem acumular e/ou converter precursores que obtêm da dieta (e.g., conversão de b-caroteno em vitamina A). No plasma humana predominam o b-caroteno e o licopeno.

Os carotenóides mais comumente encontrados nos alimentos vegetais são o b-caroteno (cenoura; *Daucus carota*), licopeno (tomate; *Lycopersicon esculentum*), várias xantofilas (zeaxantina, luteína e outras estruturas oxigenadas do milho, *Zea mays*; da manga, *Mango indica*; do mamão, *Carica papaya* e da gema de ovo) e a bixina (aditivo culinário e corante dérmico usado por indígenas amazônicos, obtido do urucum - *Bixa orellana*). Outras ocorrências naturais de uso culinário são a capsaxantina e capsorubina (páprica, *Capsicum annum*) e a crocina (açafraão, *Crocus sativus*), excepcionalmente solúvel em água e um dos raros glicosídeos diterpênicos encontrados em plantas.

Segundo ALVES, 2005, são classificados por sua estrutura química em:

- Carotenos: constituídos por carbono e hidrogênio;
- Oxicarotenóides ou xantofilas: constituídos por carbono, hidrogênio e oxigênio.

Os carotenóides executam várias funções biológicas, tendo um importante papel na proteção das células com ação antioxidante contra radicais livres.

Após serem ingeridos, são absorvidos e transformados em Vitamina A, essencial para a manutenção epitelial, secreção das mucosas e reprodução. Os carotenóides são metabolizados por uma ruptura oxidativa a retinal, ácido retinóico e pequenas quantidades de produto de quebra. Eles são transportados por

lipoproteínas plasmáticas e protegem os animais de pequenas inflamações induzidas por radiação UV ou certos tipos de câncer (ALVES, 2005).

Pesquisas têm mostrado que os carotenóides tem fornecido benefícios contra doenças relacionadas com idade, alguns tipos de câncer, em especial de pulmão, catarata, entre outros.

Segundo CARDARELLI (2008), carotenóides estão sendo investigados devido às suas atuações de prevenção contra doenças cancerígenas, proteção contra doenças cardio-vasculares, redução do risco de catarata, entre outros. Alguns destes benefícios são relacionados às propriedades antioxidantes do urucum.