



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTABILIDADE À RADIAÇÃO UV EM ESTAMPARIA DO
CORANTE NATURAL DE URUCUM ADSORVIDO EM
ARGILA CAULIM**

Munique Dias

Orientador: Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Co-orientadora: Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Florianópolis, Março de 2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTABILIDADE À RADIAÇÃO UV EM ESTAMPARIA DO
CORANTE NATURAL DE URUCUM ADSORVIDO EM
ARGILA CAULIM**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Química do centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

MunIQUE Dias

Orientador: Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Co-orientadora: Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Florianópolis, Março de 2010

Folhas de assinatura

Aos meus pais, irmã, e minha
querida avó, pelo apoio em
todos os momentos.

Ao meu noivo, pela paciência e
dedicação de todas as horas.

"O único homem que está isento de erros,
é aquele que não arrisca acertar."

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sem ele nada somos.

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

Às companheiras, Andressa Regina Vasques, Cristiane Hildebrand, Adriana Dervanoski da Luz, Ana Paula da Silva Faria e Josiane Maria Muneron de Melo, pela amizade e apoio.

À mestranda e amiga Juçara Pereira Hobold pelo apoio em todas as horas.

Ao bolsista Ricardo Luiz Franciscatto Busatto pelo apoio.

À minha irmã por todas as horas de dedicação.

A CAPES, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina por todo o suporte físico para a realização deste trabalho.

E a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os corantes naturais são comumente encontrados na fauna e na flora e sendo seguros por não serem tóxicos e nem carcinogênicos. Como a tendência mundial por produtos provenientes de processos limpos é crescente, os corantes naturais voltam a ter grande demanda em diversos segmentos do mercado. Apesar de estes corantes serem superiores aos corantes sintéticos em relação à segurança, a sua estabilidade, em muitos casos, não é satisfatória para o seu uso comercial. Várias técnicas vêm sendo utilizadas visando à estabilização de corantes naturais como a microencapsulação, complexação, adsorção, entre outras. Neste trabalho foi utilizado como método de estabilização o processo de adsorção do corante natural de urucum, extraído das sementes do urucum, em argila caulim como adsorvente. Foram determinados os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo de adsorção, sendo verificadas as melhores condições de adsorção através da influência da granulometria do adsorvente, velocidade de agitação, temperatura e adição de eletrólitos (sulfato de sódio e cloreto de sódio). Os modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Prausnitz foram utilizados para ajustar os dados experimentais, apresentando bons coeficientes de correlação. O processo de adsorção apresentou comportamento exotérmico, $\Delta H^\circ = -115,829 \text{ KJmol}^{-1}$ havendo um decréscimo na capacidade adsorptiva da argila com o aumento da temperatura. Através das cinéticas de adsorção e as isotermas de equilíbrio, foram obtidas as melhores condições para adsorção do corante de urucum, com a adição de 1% de sulfato de sódio na temperatura de 25°C, com uma capacidade máxima de adsorção de 59,88 mg/g. A estabilização do corante adsorvido em argila com relação ao corante “livre” em solução foi verificada através de testes de exposição à luz ultravioleta, em diferentes intervalos de tempo. As amostras estampadas com argila apresentaram um aumento de 43,98% na proteção da cor, em comparação às amostras estampadas utilizando o corante sem ser adsorvido. A alteração da cor foi verificada através dos parâmetros a^* , b^* , L^* , C^* e ΔE_{cmc} , segundo o sistema CIELab de medição de cor. Também foram utilizados mordentes como benzofenona, dióxido de titânio e ácido tânico a fim de verificar a influência destes nas cores das estampas e na estabilização da cor. O ácido tânico adicionado a pasta de estamperia foi o mordente que apresentou os melhores resultados em todos os parâmetros testados. A utilização do corante natural do urucum adsorvido em argila para estamperia apresentou ótimos resultados em relação à degradação da

cor, quando as amostras foram expostas à luz ultravioleta, podendo esta técnica ser empregada para estabilização desse corante natural em outras aplicações.

Palavras chaves: Corantes naturais, Estabilização, Estamparia, Adsorção.

ABSTRACT

Natural dyes are derived from the fauna and flora and it is believed to be safe because they normally are not toxic and not carcinogenic. As the global trend moves towards the use of "ecosystem friends", the demand for this type of dyes increases daily. Although these dyes are superior to synthetic colorants in relation to security, its stability is not satisfactory for its commercial use. Many techniques have been used in order to stabilize natural dyes such as microencapsulation, complexation, adsorption, and so on. In this work, as a stabilizing method it was used the adsorption process of the natural dye extracted from the seeds of the annatto on kaolin clay as adsorbent. The best adsorption conditions due the influence of particle size of adsorbent, agitation velocity, temperature and electrolytes addition (sodium sulfate and sodium chloride) in the solution at different concentrations were verified. The Langmuir, Freundlich and Radke-Prausnitz models were used to fit the experimental data, and resulted in high correlation coefficients. The adsorption process has shown to be exothermic; there is a decrease in the adsorptive capacity of clay with the increase of the temperature. Through the adsorption kinetics and the equilibrium isotherms, the best conditions for adsorption of dye were obtained, with the addition of 1% of sodium sulphate at the temperature of 25 °C with a maximum adsorption capacity of 59.88 mg/g. The stabilization of the dye adsorbed on clay in relation to dye "free" in solution was verified through tests of exposure to ultraviolet light at different time intervals, where the printing with clay showed 43.98% of efficiency in the color protection in comparison to printing using the dye in solution. The color change was measured by the parameters a^* , b^* , L^* , C^* and ΔE_{cmc} , according to the CIELab system of color measurement. Mordants like benzophenone, titanium dioxide and tannic acid were also used in order to evaluate their influence on the colors of the prints and the color stabilization. The tannic acid added to the printing paste was the mordant that showed better results in all tested parameters. The use of natural annatto dye adsorbed on clay for printing had excellent results with respect to color degradation when samples were exposed to ultraviolet light, which allows this technique to be used for stabilization of this natural dye in other applications.

Keywords: Natural dyes, Stabilization, Printing, Adsorption

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	28
2. OBJETIVOS.....	30
2.1 Objetivo Geral.....	30
2.2 Objetivos Específicos.....	30
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
3.1 Corantes naturais	32
3.1.1 Estabilidade dos corantes naturais.....	34
3.1.2 Urucum.....	35
3.1.2.1 Pigmento do urucum	35
3.1.2.2 Métodos de extração dos pigmentos do urucum.....	36
3.1.2.3 Estabilidade do corante de urucum	37
3.2 Argilas.....	38
3.2.1 Propriedades gerais das argilas.....	39
3.2.2 Uso das argilas como adsorvente	39
3.2.3 Caulim	40
3.3 Processo de adsorção	42
3.3.1 Isotermas de adsorção	43
3.3.1.1 Isoterma de Langmuir	44
3.3.1.2 Isoterma de Freundlich	45
3.3.1.3 Isoterma de Radke-Prausnitz	46
3.3.2 Cinéticas de adsorção	46
3.3.2.1 Cinéticas pseudo-primeira ordem	46
3.3.2.2 Cinéticas pseudo-segunda ordem.....	47
3.3.2.3 Cinética de difusão intrapartícula	48
3.4 Estamparia	48
3.4.1 Pasta para estamparia	49
3.4.2 Cor na estamparia têxtil.....	50
3.4.3 Mordentes.....	51
3.4.3.1 Ácido tânico.....	52
3.4.3.2 Fotoprotetores	52

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
4.1. Corante	54
4.2 Preparação das soluções padrão do corante.....	54
4.3 Argila.....	54
4.4 Pasta para estamperia	55
4.5 Material têxtil.....	56
4.6 Mordentes.....	56
4.7 Reagentes adicionais.....	57
4.8 Caracterização físico-química do adsorvente.....	57
4.8.1 Área superficial e volume de poros	57
4.8.2 Microscopia de varredura eletrônica	57
4.8.3 Difractometria de Raios-X	58
4.9 Procedimento experimental	58
4.9.1 Extração do corante	58
4.9.2 Teor de bixina.....	59
4.9.3 Purificação da argila	60
4.9.4 Medida da cor das soluções.....	61
4.9.5 Cinéticas de adsorção	61
4.9.5.1 Quantificação do corante adsorvido na cinética.....	62
4.9.6 Construção das isothermas de adsorção em batelada.	63
4.9.7 Estamperia	63
4.9.7.1 Método de preparação da pasta para estamperia	64
4.9.7.2 Processo de estamperia	64
4.9.7.3 Ensaios de exposição à luz ultravioleta.....	65
4.9.7.4 Determinação da alteração de cor	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 Extração do corante.....	68
5.2 Caracterização físico-química da argila	68
5.2.1 Área superficial e volume de poros	68
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura	69
5.2.3 Difractometria de raios-X.....	73
5.2.3 Purificação do adsorvente.....	74

5.2.4 Ensaios adsortivos	74
5.2.4.1 Ensaios cinéticos.....	74
5.2.4.2 Estudo cinético.....	79
5.2.4.3 Isotermas de equilíbrio.....	87
5.2.5 Ensaios de estamperia	92
5.2.5.1 Influência do corante adsorvido em argila na degradação da cor das estamparias.	92
5.2.5.2 Influência dos mordentes nas estamparias PCA e PCS	99
5.2.5.3 Influência dos mordentes na cromacidade, tonalidade e luminosidade das cores nas estamparias expostas à luz UV, utilizando PCA.....	106
6. CONCLUSÃO	114
6.1 Ensaios de adsorção.....	114
6.2 Ensaios de estamperia	115
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos corantes naturais isolados de plantas brasileiras. (1) bixina,(2) andirobina, (3) genipina, (4) brazilina, (5) brazileína e (6) morina	33
Figura 2. Estrutura química da bixina e norbixina	36
Figura 3. Estrutura química da caulinita	41
Figura 4. Isotermas de adsorção segundo a classificação de Brunauer <i>et al.</i> (1940).....	43
Figura 5. Estamparia utilizando blocos de madeira com motivos gravados	49
Figura 6. Extrator soxhlet utilizado para extração do óleo das sementes do urucum.....	58
Figura 7. Processo de sedimentação da argila (a) logo após agitação (b) após quatro minutos	60
Figura 8. Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240.....	61
Figura 9. Quadro de estampagem e processo de estamparia.....	65
Figura 10. Câmara Ultravioleta utilizada para a exposição das amostras a luz UV	65
Figura 11. Esquema de coordenadas retangulares do sistema CIELab .	66
Figura 12. Microscopia de varredura eletrônica para as amostras (a) purificada, (b) sem purificação, (c) purificada e com corante das sementes do urucum adsorvido, (d) purificada e ampliada 5000X.....	70
Figura 13. Análise qualitativa das amostras de caulim, (a) purificada, (b) sem purificação (c) purificada e com corante das sementes do urucum adsorvida.....	72
Figura 14. Difractograma da amostra de argila caulim.....	73
Figura 15. Gráfico da altura da argila sedimentada versus tempo de sedimentação para purificação da argila caulim utilizada como adsorvente.....	74
Figura 16. Cinéticas comparativas entre os três tamanhos de partículas estudadas.....	75

Figura 17. Cinética comparativa para adsorção sem agitação e com agitação.....	76
Figura 18. Cinéticas comparativas conduzidas em três temperaturas diferentes	77
Figura 19. Cinéticas comparativas na presença de cloreto de sódio e sulfato de sódio em quatro concentrações diferentes.....	78
Figura 20. Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para o bixato de amônio nas temperaturas de 25, 40 e 60°C	79
Figura 21. Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para o bixato de amônio, com adição de sulfato de sódio e cloreto de sódio em diferentes concentrações.....	80
Figura 22. Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o corante bixato de amônio nas temperaturas de 25, 40 e 60° C	82
Figura 23. Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o corante bixato de amônio nas temperaturas de 25, 40 e 60° C	83
Figura 24. Cinética de difusão intrapartícula para o corante bixato de amônio para a temperatura de 25°C	86
Figura 25. Isoterma de adsorção para o corante de urucum com adição de 1% de sulfato de sódio, a 25°C, ajustada pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Praunsnitz	89
Figura 26. Argila caulim a) antes da adsorção b) após adição com 1% sulfato de sódio a 25°C	90
Figura 27. Isoterma de adsorção para o corante do urucum na ausência de sal a 25°C, ajustada pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Praunsnitz	90
Figura 28. Isoterma de adsorção para o corante bixato de amônio com adição de 2% de sulfato de sódio, a 25°C, ajustada pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Praunsnitz	91
Figura 29. Análise do parâmetro ΔE_{cmc} para PCA e PCS em diferentes intervalos de tempo	93
Figura 30. Análise do parâmetro L^* (luminosidade) para PCA e PCS, em diferentes intervalos de tempo	94

Figura 31. Variação no valor do parâmetro a^* nos diferentes intervalos de tempo.....	96
Figura 32. Avaliação do parâmetro b^* em intervalos de tempos diferentes	97
Figura 33. Variação do grau de saturação da cor, em intervalos de tempos diferentes.....	98
Figura 34. Avaliação do ΔE_{cmc} para as estamparias com PCS e PCA nos diferentes intervalos de tempo utilizando mordente ácido tânico.....	101
Figura 35. Avaliação do ΔE_{cmc} para as estamparias com PCS e PCA nos diferentes intervalos de tempo utilizando mordente benzofenona.....	102
Figura 36. Análise gráfica para as estamparias PCA e PCS mordentadas com 3% e 5% de dióxido de titânio em diferentes intervalos de tempo de exposição a luz UV	103
Figura 37. Amostras estampadas com PCS utilizando diferentes e expostas a luz ultravioleta em diferentes intervalos de tempo	104
Figura 38. Amostras estampadas com PCS utilizando diferentes e expostas a luz ultravioleta em diferentes intervalos de tempo	105
Figura 39. Análise da alteração da luminosidade das amostras, com adição de diferentes mordentes, em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz UV	108
Figura 40. Análise do parâmetro a^* em relação a adições de diferentes mordentes em cinco intervalos de tempos de exposição das amostras a luz UV	109
Figura 41. Análise do parâmetro b^* para as amostras mordentadas em diferentes intervalos de tempo	111
Figura 42. Influência dos mordentes na saturação da cor das amostras estampadas e expostas a luz UV em diferentes intervalos de tempo	112

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1. Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio	45
Tabela 2. Principais aditivos utilizados nas pastas para estamperia.....	51
Tabela 3. Características da argila caulim cedida pela empresa Paraná Mineração Ltda	55
Tabela 4. Composição da pasta Clear utilizada nos ensaios de estamperia	56
Tabela 5. Mordentes utilizados nos ensaios de estamperia	56
Tabela 6. Reagentes utilizados nos ensaios de adsorção, extração e quantificação do corante bixina	57
Tabela 7. Condições em que foram realizadas as isotermas	63
Tabela 8. Valores de área superficial, volume total de poros e diâmetro médio dos poros	69
Tabela 9. Valores para área superficial encontrados na literatura do adsorvente Caulim.....	69
Tabela 10. Quantificação dos elementos das amostras analisadas	72
Tabela 11. Fases encontradas através da análise de raio-X do adsorvente.....	73
Tabela 12. Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem para o corante bixato de amônio nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sulfato de sódio e cloreto de sódio	81
Tabela 13. Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-segunda ordem para o corante bixato de amônio nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sulfato de sódio e cloreto de sódio	84
Tabela 14. Constantes do modelo cinético de difusão intrapartícula para os ensaios adsortivos nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e para cloreto de sódio e sulfato de sódio em diferentes concentrações.....	86

Tabela 15. Valores dos parâmetros de ajustes para os modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Praunsnitz para o corante nas temperaturas de 25, 40 e 60°C, e para o sulfato de sódio e cloreto de sódio nas diferentes concentrações.....	88
Tabela 16. Valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante de urucum em argila Caulim.....	91
Tabela 17. Valores dos parâmetros de medida de cor para PCA e PCS em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz UV	92
Tabela 18. Variação do parâmetro L* em porcentagens nos diferentes intervalos de tempo de exposição das amostras, em comparação ao valor desse parâmetro nas estamparias no tempo zero, ou seja, sem exposição à luz UV, para a PCA e PCS.....	95
Tabela 19. Variações nos valores do parâmetro a*, em porcentagem, para a estamparia contendo PCS e PCA	96
Tabela 20. Variação nos valores do parâmetro b*, para a PCA e PCS em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz UV ..	97
Tabela 21. Variação nos valores do parâmetro C*, para a PCA e PCS em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz UV ..	99
Tabela 22. Valores de ΔE_{cmc} para as amostras estampadas sem argila e com argila na ausência e presença de mordentes	100
Tabela 23. Parâmetros de medidas de cor para amostras contendo PCA, sem mordentes e expostas a diferentes intervalos de tempo a luz UV	106
Tabela 24. Parâmetros de medidas de cor para amostras contendo PCA, com mordentes e expostas a diferentes intervalos de tempo a luz UV	107

SIMBOLOS E ABREVIATURAS

Ce	Concentração de corante na solução em equilíbrio	(mg/L)
q _e	Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio	(mg/L)
q _{max}	Quantidade máxima de corante adsorvida por unidade do adsorvente	(mg/g)
K _L	Constante de equilíbrio de Langmuir	(L/g)
ΔG°	Energia livre Gibb`s	(KJmol ⁻¹)
ΔS°	Entropia de adsorção	(Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
ΔH°	Entalpia de adsorção	(KJmol ⁻¹)
R	Constante do gases ideais	(atm.L/mol.K)
T	Temperatura	(K)
R _L	Parâmetro de equilíbrio de Langmuir	(mg/g)
K _F	Constante de Freundlich	
n	Constante de Freundlich característica do sistema, indicador da intensidade de adsorção.	
q _t	Quantidade adsorvida de corante no tempo t por unidade de massa de adsorvente	(mg/g)
t	Tempo no equilíbrio	(min.)
K ₁	Constante na velocidade de adsorção cinética pseudo-primeira ordem	(L.h ⁻¹)
K ₂	Constante na velocidade de adsorção cinética pseudo-segunda ordem	(g/mg.h)
h	Velocidade de adsorção inicial	(mg/g.h)
K _{in}	Coefficiente de transferência de massa que engloba difusão efetiva, dimensões e características físicas da partícula	(mg/g.(h ^{1/2}))
UV	Ultravioleta	(g)
X	% de bixina por extrato seco	(mL)
m	Massa do extrato seco	
V	Volume	
d _i	Volume da alíquota para diluição	(mL)
A	Absorbância no comprimento de onda (471 nm)	
E _{1cm} ^{1%}	Coefficiente de absorvidade	
d _c	Caminho ótico	(cm)
PCA	Pasta com argila	
PCS	Pasta com solução	

1. INTRODUÇÃO

O interesse pelo uso de corantes naturais tem sido crescente como resultado das rigorosas normas ambientais impostas por muitos países, e em função de reações tóxicas e alérgicas relacionadas com os corantes sintéticos. Os corantes naturais são mais amigáveis para o ambiente do que os corantes sintéticos. Eles apresentam melhor biodegradabilidade e são produzidos por processos limpos.

Apesar do aumento da demanda pelos corantes naturais em diversos setores do mercado a instabilidade desses corantes torna o seu uso restrito para áreas onde a segurança é fundamental, como a indústria de cosméticos, alimentos, têxteis entre outras. (KAMEL *et al.*, 2009).

As indústrias de corantes naturais têm investido em estudos e pesquisas para melhorar a estabilidade à luz, calor e outros fatores que têm limitada as possibilidades de aplicações dos corantes naturais. Varias técnicas vem sendo utilizadas para a estabilização dos corantes naturais como microencapsulação (STULZER *et al.*, 2009) complexação (LYNG *et al.*, 2005), adsorção (NGO & ZHAO, 2009) entre outras.

As argilas são utilizadas como adsorventes em diversos processos industriais, possuindo elevada estabilidade, propriedades de superfície que podem ser modificadas por tratamentos adequados, diâmetro de partículas pequenos, baixo custo e abundância. Apresentam poder adsorvente, podem ser empregadas como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração e, como adsorventes de óleos em água (SANTOS, 2002).

Um dos processos de grande importância na indústria têxtil é o desenvolvimento de cores apropriadas para estampar um determinado tecido, sendo a utilização de corantes naturais um grande desafio para este setor (FARINA, 1990). Por muitos anos, a melhoria da qualidade das estampas coloridas foi o objetivo principal da indústria. Ultimamente, economia, preservação do meio ambiente e as considerações toxicológicas tornaram-se preocupações importantes deste setor (MOLLA & SCHNEIDER, 2006).

Este trabalho tem como motivação principal o estudo da estabilização do corante natural de urucum através de adsorção em argila caulim. A estabilidade desse corante adsorvido foi avaliada através da exposição das amostras estampadas à luz ultravioleta, em diferentes intervalos de tempo, sendo a mudança de cor avaliada através dos parâmetros seguindo o sistema CIELab.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo o estudo da estabilidade do corante natural de urucum adsorvido em argila caulim à radiação UV, em amostras estampadas em tecidos felpudos de algodão.

2.2 Objetivos Específicos

- Selecionar a melhor granulometria do adsorvente, argila caulim, utilizado;
- Extrair o corante do urucum através de uma solução alcoólica amoniaca e quantificá-lo;
- Estudar os parâmetros cinéticos de adsorção para o adsorvente utilizando a corante do urucum;
- Construir isotermas de adsorção em batelada para o corante do urucum;
- Avaliar a influência de eletrólitos no processo de adsorção,
- Preparar pasta para estampa com a solução do corante e com o corante adsorvido em argila;
- Estampar amostras com os dois tipos de pastas coloridas;
- Estudar o efeito de mordente e fotoprotetores na estampa,
- Expor as amostras estampadas à radiação ultravioleta em diferentes intervalos de tempo;
- Analisar os resultados de descoloração das amostras estampadas para os dois tipos de pasta através dos parâmetros do sistema CIELab.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes naturais

Os corantes naturais são utilizados pelo homem desde a pré-história, para decoração de seus corpos, para tingimento de peles e couros, e na decoração de cavernas (CHRISTIE, 2001). Corantes naturais, como bixina (1), genipina (2) e andirobina (3), eram utilizados para fins estéticos, religiosos e de proteção. A história do Brasil está intimamente ligada ao comércio de produtos naturais (as especiarias), os quais determinaram as várias disputas de posse da nova terra e, por fim, a colonização portuguesa. Do pau-brasil (*Cesalpinia echinata*) era obtido um corante de cor vermelha, muito utilizado para tingimento de roupas e como tinta de escrever, que já era conhecido e utilizado nas Índias Orientais desde a Idade Média. Do lenho do pau-brasil era extraída a brazilina (4), um derivado catecólico que facilmente oxidava à brazileína (5), um fenoldienônico identificado como corante. Muitos outros produtos despertaram interesse por parte dos europeus. A morina (6), obtida de *Chlorophora tinctoria*, foi outro corante natural exportado para a Europa, permanecendo em destaque no comércio até o desenvolvimento da química das anilinas na Alemanha e, até hoje, é utilizada como indicador de açúcares em cromatografia em camada delgada (CCD) (VIEGAS *et al.*, 2006).

As substâncias corantes eram obtidas a partir de flores, sementes, frutos, cascas, madeiras e raízes de plantas através de diversos processos físico-químicos cujo objetivo era a obtenção de uma substância que fosse solúvel no meio líquido onde era mergulhado o material a tingir (SERRANO *et al.*, 2007).

O uso dos corantes naturais caiu rapidamente após a descoberta dos corantes sintéticos em 1856. A maior parte dos corantes naturais tem pouca ou moderada solidez a luz, enquanto os corantes sintéticos representam propriedades de solidez à luz de ruim a excelente.

A análise dos corantes naturais listados no Color Index revela que quase 50% dos todos os corantes naturais são compostos flavonoídicos. O restante faz parte de três classes químicas, as antraquinonas, naftoquinonas e indigóides. Apesar dos compostos flavonóides não serem muito resistentes à luz, as antraquinonas e os indigóides são conhecidos por sua excelente solidez à luz. Contudo, a solidez a luz das antraquinonas diminui, com o aumento de grupos hidroxila (CHRISTIE, 2001).

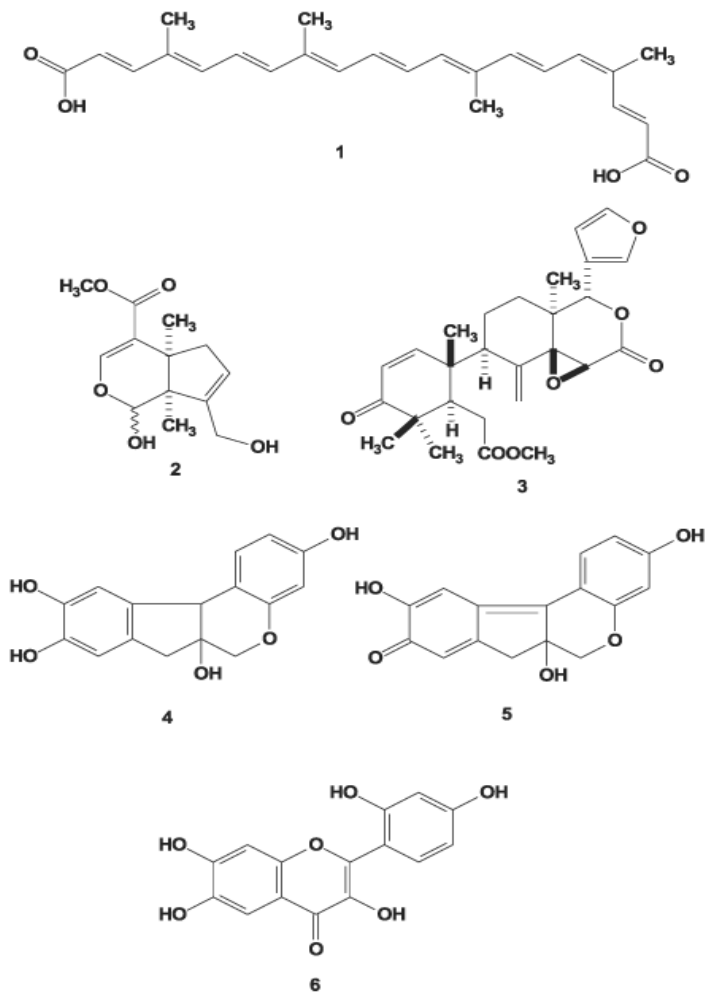


Figura 1. Estrutura dos corantes naturais isolados de plantas brasileiras. (1) bixina, (2) andirobina, (3) genipina, (4) brazilina, (5) brazileína e (6) morina

3.1.1 Estabilidade dos corantes naturais

Os corantes naturais embora, superiores em relação à proteção em comparação aos corantes sintéticos, são menos estáveis. A perda da coloração desses compostos é explicada por um processo conhecido como foto-oxidação, que é irreversível e envolve diretamente os pigmentos receptores de luz, os quais, ao absorverem a luz ficam muito tempo excitados e interagem com o O₂ produzindo radicais livres, podendo destruir os pigmentos (TAIZ *et al.*, 2005).

Se a estabilidade dos corantes naturais fosse melhorada, eles poderiam ser usados mais amplamente como corantes (KOHNO *et al.*, 2009). Varias são as pesquisas encontradas na literatura para estabilização dos corantes naturais.

Kohno *et al.* (2009) estudaram a estabilização de antocianinas naturais através de intercalação dentro de montimorilonita. O complexo motimorilonita-antocianina mantém a cor original em condições básicas de pH 11. A estabilidade da antocianina intercalada em montimorilonita à radiação de luz visível é maior quando comparada a antocianina somente em solução.

Kohno *et al.* (2008) verificaram a estabilização do complexo flavílio-zeólita a diferentes temperaturas e pH. A dispersão aquosa flavílio-complexo conseguiu manter a sua cor original mesmo a 353K ou em pH 9, que são as condições em que a solução aquosa de flavílio perde sua cor imediatamente.

Ngo e Zhao (2009) estudaram a estabilização de antocianinas vermelhas na superfície de peras processadas termicamente através da complexação com íons metálicos e polimerização. As peras frescas e em conserva são brevemente tratadas em solução de íon estanhoso, formaldeído, ácido clorídrico e ácido tânico antes do processo de vaporização e conservação. A polimerização foi acompanhada através da opacidade da solução. O pré-tratamento com as soluções formuladas, juntamente com o aquecimento por vaporização, resultou em um pigmento vermelho estável, tanto para as peras frescas, quanto para as peras em conserva. Os autores acreditam que os novos pigmentos estabilizados são complexos formados entre estanho e as antocianinas.

Matioli e Narang (2003) avaliaram a estabilização do licopeno através de microencapsulação utilizando ciclodextrinas como substâncias encapsulantes. Foi investigada a microencapsulação desse corante utilizando três diferentes ciclodextrinas α , β e γ . O complexo - licopeno- γ -ciclodextrina mostrou-se dispersível em água mantendo a cor

vermelha do licopeno. A estabilidade a luz mostrou-se excelente tendo 100% de retenção em 40 dias de monitoramento a temperatura ambiente

3.1.2 Urucum

Urucum, annato ou *Bixa orellana* é uma árvore pequena da família das *Bixaceae*, é nativa da América central e do sul e muito difundida nos trópicos. Seu nome popular tem origem na palavra tupi “uru-ku”, que significa “vermelho” (CORLETT *et al.*, 2007).

O menor custo de produção e a baixa toxicidade fazem do urucum um pigmento muito atraente e conveniente em substituição aos corantes sintéticos (AGNER *et al.*, 2004).

O urucum se destaca entre os principais corantes naturais pela sua diversificação na coloração dos produtos tingidos, indo do amarelo ao vermelho. No Brasil a utilização do corante no tingimento de substratos têxteis é muito promissora, face ao grande poder tintorial, além da grande demanda dos países desenvolvidos e pela preservação ambiental. Ressalta-se, entretanto, sua baixa solidez à luz.

3.1.2.1 Pigmento do urucum

O pigmento vermelho-amarelado obtido das sementes de urucum é uma mistura de carotenoides como bixina, norbixina, β -caroteno, crisptoxantina, luteína, zeaxantina e metilbixina (OUYANG *et al.*, 2008). Mais de 80% dos carotenoides contidos nas cascas das sementes do urucum é a *cis*-bixina (BALASWAMY *et al.*, 2006).

A bixina foi isolada pela primeira vez das sementes de *bixa orellana* em 1875, somente em 1961 a sua estrutura completa e estereoquímica foram estabelecidas, através de estudos de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono 13. Ela pertence à pequena classe dos apocarotenóides naturais cuja formação ocorre pela degradação oxidativa do carotenoide C₄₀ (FILHO, 2006)

A bixina é um carotenoide com dois grupos carboxílicos, um dos quais é um mono-éster. Através de hidrólise alcalina pode ser obtida a norbixina, sua molécula solúvel em água, ao passo que a bixina é solúvel em óleo. (KIOKIAS & GORDO, 2003). A figura 2 ilustra as fórmulas estruturais da bixina e norbixina.

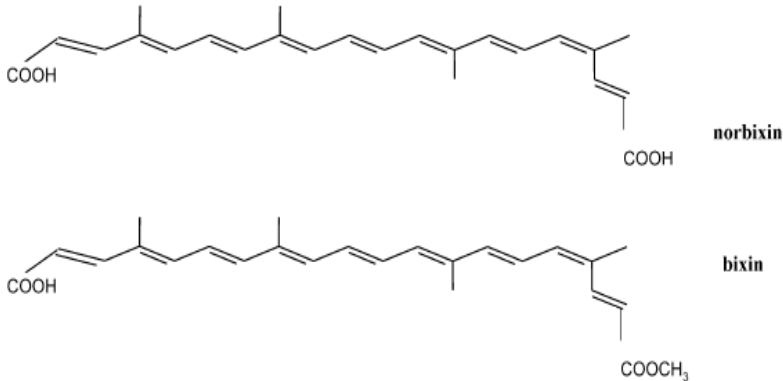


Figura 2. Estrutura química da bixina e norbixina

Fonte: KIOKIAS & GORDO (2003).

3.1.2.2 Métodos de extração dos pigmentos do urucum

Três métodos básicos são utilizados para extrair os pigmentos das sementes do urucum (COLLINS, 1995): a) Extração alcalina que resulta na conversão da bixina lipossolúvel, em norbixina hidrossolúvel, b) Extração com óleo, c) Extração com solventes.

BATISTA (1994) analisou a extração dos pigmentos do urucum utilizando uma solução de hidróxido de sódio em diferentes concentrações e a diferentes proporções de massa de semente/volume de solução. Os resultados obtidos mostraram que a concentração da base que permitiu o mais alto rendimento de extração foi a de NaOH 0,1 N que possibilitou um teor de norbixina nos extratos cerca de 1,3 %.

Alves *et al.* (2006) propõem a utilização do método CGAs (*Colloidal Gas Aphrons*) para a separação da bixina dos outros componentes da mistura do corante bruto. Nesta técnica são produzidas micro-bolhas de ar, geradas por forte agitação da solução, que são estabilizadas por agentes surfactantes. Estas micro-bolhas possuem grande área superficial e elevada estabilidade relativa. O volume de CGA gerado pela utilização de agentes tensoativos catiônicos é misturado com a solução contendo o corante bruto de urucum. A bixina interage com a fase CGA e esta fase é deslocada para o topo da coluna, por ter menor densidade. A fase CGA é separada e desestabilizada, recuperando-se a bixina purificada.

Alves *et al.* (2008) utilizaram uma metodologia de extração por agitação mecânica. As sementes do urucum foram agitadas à 540 rpm com dois solventes diferentes, água e etanol. Alves observou a influência do tempo de agitação em relação ao rendimento da extração, sendo maior para um tempo elevado de agitação. A extração por agitação utilizando etanol como fase líquida mostrou-se mais eficiente com 79,18% de rendimento em comparação a água com 49,85 %

3.1.2.3 Estabilidade do corante de urucum

Embora menor (C_{23}) em relação aos outros carotenoides (C_{40}), a bixina também é formada por um sistema de duplas ligações conjugadas, as quais conferem coloração particular. Infelizmente essa série de duplas ligações conjugadas é também a causa da suscetibilidade da bixina ao oxigênio, à luz e à temperatura (CONSTANT *et al.*, 2002). A perda da cor ocorre depois de prolongada exposição à luz e/ou elevada temperaturas (LYNG *et al.*, 2005). A bixina é sensível às variações de pH, tendo a coloração alterada do amarelo-alaranjado para o rosa fraco. Entretanto, em pH reduzido apresenta estabilidade térmica satisfatória em temperaturas abaixo de 100°C (CONSTANT *et al.*, 2002).

Hernandez e Rusig (1999), estudaram o efeito da luz na estabilidade apresentada por um extrato de bixina microencapsulado com hidróxi-estearato de glicerina-polietileno glicol, hidromiscível, comparando-o com outro extrato purificado, medindo a perda de absorvância ao longo do tempo à 470 nm. Para medir a estabilidade à luz dos extratos obtidos, foi utilizada uma formulação para o preparo de refresco comercial de tipo tangerina em pó, dissolvida em água, comparando o comportamento dos dois tipos de refresco: um preparado diretamente com o extrato-base de bixina, e o outro, utilizando o extrato microencapsulado hidromiscível de bixina. Os extratos foram submetidos à luminosidade de uma lâmpada fluorescente de 15 W a 15 cm das amostras durante 30 dias. A bixina presente no extrato microencapsulado apresentou-se mais estável à luz em relação ao extrato purificado com taxas de degradação de 0,0459% / dia e 0,1072% /dia respectivamente.

Balaswamy *et al.* (2006) verificaram a estabilidade da bixina no corante em pó do urucum e da oleoresina do urucum, armazenados durante 360 dias em diferentes condições: refrigerado à temperatura de 5-8°C, no escuro, coberto com papel alumínio e armazenado a

temperatura ambiente e exposto à luz ambiente e à temperatura ambiente. A oleoresina do urucum foi obtida a partir de extração das sementes em Soxhlet com acetona durante 8 horas sendo obtido material vermelho escuro, resinoso e pastoso. O corante do urucum em pó foi obtido por extração com dois solventes, primeiramente com um solvente não orgânico e logo em seguida com um solvente orgânico. As perdas foram muito altas no caso do corante do urucum em pó, quando comparado a oleoresina do urucum, em todas as condições de armazenamento. A perda de fração mássica de bixina para a oleoresina em condições de frio/escuro foram desprezíveis (0,011) em comparação ao corante em pó (0,229), enquanto que a perda para a condição de escuro/temperatura ambiente para a oleoresina e corante em pó foram de 0,082 e 0,542 respectivamente. Similarmente no caso de luz do dia/temperatura ambiente a perda de bixina para oleoresina e corante em pó foi de 0,136 e 0,600, respectivamente. Foi observado para a armazenamento das sementes uma perda de 0,154 do conteúdo de bixina durante o período dos testes (360 dias).

A estabilidade da bixina em relação à luz, ar ou a combinação dos dois fatores, foi estudada por Lyng *et al.* (2005). A bixina foi submetida à complexação com ciclodextrina utilizando coluna de percolação e sonificador. Este produto solúvel em água foi analisado por espectrometria e RMN de H^1 para confirmar a formação do complexo bem como a proteção desse carotenoide contra o efeito da luz, do ar ou de ambos. Também foi avaliada a capacidade da bixina livre e complexada de sequestrar radical livre, tal como, o DPPH (α - α -difênil - picrilhidrazida) e o tempo de degradação quando é exposto ao ozônio. Os resultados mostraram que o complexo formado com ciclodextrina e bixina mostrou-se mais resistente em relação a bixina livre aos danos causados pela luz, ar ou pela combinação dos dois. Também a solubilidade em água aumentou com a bixina complexada.

3.2 Argilas

As argilas são materiais terrosos, de granulação fina, que geralmente adquire certa plasticidade, quando umedecido com água (SANTOS, 1989). Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 μ m (SANTOS *et al.*, 2002)

Na determinação de sua composição química aparecem como elementos essenciais a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), além de óxidos de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e outros, como também quantidades variáveis de água de constituição (PEREIRA *et al.*, 2007).

3.2.1 Propriedades gerais das argilas

A maioria dos argilominerais são subdivididos em função de suas propriedades estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho desse material para as mais diversas aplicações (SANTOS *et al.*, 2002)

Segundo Santos (1989) não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades. Geralmente são os seguintes fatores que controlam as propriedades das argilas:

- 1) Composição mineralógica dos argilominerais qualitativamente e quantitativamente, e a distribuição granulométrica das partículas;
- 2) A composição mineralógica dos não-argilominerais, qualitativa e quantitativamente e a distribuição granulométrica das partículas;
- 3) Teor em eletrólitos quer dos cátions trocáveis quer dos sais solúveis, qualitativa e quantitativamente;
- 4) Natureza e teor de componentes orgânicos;
- 5) Características texturais da argila, tais como forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais, silicificação e outros.

3.2.2 Uso das argilas como adsorvente

As argilas têm sido empregadas por ser um adsorvente de baixo custo (DOGAN *et al.*, 2009), grande disponibilidade, boas propriedades adsorptivas, por não serem tóxicas e apresentarem um grande potencial de troca de íons (VIMOSSES *et al.*, 2009). Podem ser empregadas como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, etc. (SANTOS *et al.*, 2002).

O uso das argilas na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser utilizada (MELO *et al.*, 2000).

Eloussaief *et al.*, (2009) estudaram a influência da temperatura e do pH na adsorção de íons cobre em duas argilas da Tunísia. A ativação ácida das argilas foi estudada a fim de melhorar a capacidade adsorviva. A adsorção do íon cobre mostra-se dependente da temperatura, apresentando a capacidade máxima em pH 5.5, na temperatura de 20°C. Com o aumento da temperatura a quantidade de íons cobre adsorvido diminuiu, mostrando a natureza exotérmica do processo.

A influência do pH também foi avaliada na adsorção de íons Cu^{+2} em zeólitas, argila e diatomita por Šljivić *et al.*, (2009). A quantidade de Cu^{+2} adsorvida aumenta com o aumento do pH, atingindo quase 100% em pH >7. A maior capacidade de adsorção se deu na ordem zeólita (0,128mmol/g) > argila (0,096mmol/g) > diatomita (0,047mmol/g), mostrando também a influência do tipo de material na adsorção do Cu^{+2} .

Karim *et al.* (2009) também investigaram a influência do pH na adsorção do corante vermelho básico 46 utilizando argila como adsorvente. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção do corante aumenta com o aumento do pH.

3.2.3 Caulim

Caulim é geralmente conhecida como uma argila que é composta principalmente de caulinita e uma menor quantidade de minerais de solos e sedimentos (VIMOSSES *et al.*, 2009) É um silicato de alumina 1:1 compreendendo uma folha de sílica tetraédrica ligado a uma folha de alumina octaédrica através de átomos de oxigênio em comum, como pode ser observado na figura 3 (PINAR *et al.*, 2007). A folha tetraédrica carrega uma pequena carga negativa permanente devido à substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , deixando uma única carga negativa por cada substituição Tanto as folhas octaédricas como as arestas cristalinas possuem carga variáveis dependente do pH, causada por protonação e desprotonação dos grupos hidroxila de superfície (DOGAN *et al.*, 2009).

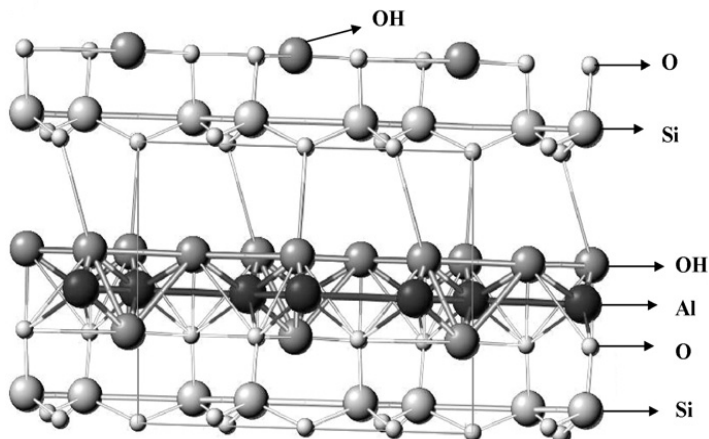


Figura 3. Estrutura química da caulinita

Fonte: NANDI *et al.* (2009)

A fórmula estrutural é $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição percentual é SiO_2 – 46,54%; Al_2O_3 - 39,50%; H_2O – 13,96%. Praticamente não existem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina (SANTOS *et al.*, 1989). A argila caulim recebeu um considerável reconhecimento como adsorvente por causa de sua alta capacidade adsorptiva (VIMOSSES *et al.*, 2009).

Peng *et al.* (2009) estudaram adsorção de endrina em montimorilonita e caulinita, investigando o efeito do pH e da força iônica. A intercalação de hidróxido de alumínio também foi utilizada para verificar a melhoria na capacidade de adsorção. O aumento da força iônica provocou um acréscimo na capacidade adsorptiva de ambos os adsorventes. Porém o pH teve influência somente até o valor de 7,2 e 5,4 para a montimorilonita e caulinita, respectivamente. A intercalação de hidróxido de alumínio provocou um decréscimo da adsorção da endrina tanto para a caulinita, quanto para a montimorilonita.

A adsorção de Cr^{+3} também foi investigada por Pinar *et al.* (2007) utilizando caulinita como adsorvente. A influência da temperatura, força iônica e pH foram estudados no processo de adsorção. A capacidade de adsorção do Cr^{+3} diminuiu com o aumento da força iônica e aumentou com o acréscimo do pH e da temperatura, o que mostra um processo endotérmico. Também foi possível neste estudo, calcular a entalpia do

processo de adsorção, que apresentou um valor baixo, característico de ligações físicas.

Nandi *et al.* (2009) estudaram a cinética e o equilíbrio de adsorção dos corantes catiônicos verde brilhante e violeta cristal em caulim comercial. Foram investigados o efeito do pH, da força iônica, tempo de contato da solução dos corantes com o adsorvente, tempo de agitação e temperatura. Os modelos cinéticos estudados foram o pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e intrapartícula, sendo que o modelo Pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou o processo cinético, para os dois corantes. Para as isotermas de equilíbrio, os corantes mostraram bons coeficientes de correlação quando ajustados ao modelo de Langmuir, apresentando valores de capacidade máxima de adsorção de 47,27 e 65,42 mg/g para o corante verde brilhante e violeta cristal, respectivamente.

3.3 Processo de adsorção

Adsorção é a técnica de separação com que componentes da fase fluída são adsorvidos na superfície de uma fase sólida. Desde o início dos anos 1950 essa técnica de separação ganhou tanto na importância quanto na popularidade. O desempenho dessa técnica depende da concentração de equilíbrio do adsorvente-adsorbato e da velocidade de transferência de massa (MANNARSWAMY *et al.*, 2009).

Segundo Nandi *et al.* (2009), o pH inicial da solução do corante é um importante parâmetro que controla o processo de adsorção, particularmente a capacidade de adsorção. O pH da solução pode mudar:

- A carga superficial do adsorvente;
- O grau de ionização da molécula do adsorbato;
- A extensão da dissociação dos grupos funcionais sobre o sítio ativo do adsorvente.

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A *adsorção física* é não específica, rápida e reversível. O *adsorbato* encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). A *adsorção química* é específica e envolve a formação de um composto bidimensional, como por exemplo, quando gases entram em contato com superfícies metálicas limpas.

O estudo de adsorção de corantes é uma área importante para o entendimento de processos tais como coloração de tecidos e remoção de cor de efluentes líquidos (LONGHINOTTI *et al.*, 1996).

3.3.1 Isotermas de adsorção

O conhecimento do equilíbrio de adsorção constitui a etapa inicial nas investigações do uso de um adsorvente em um processo de separação. As isotermas são úteis para descrever a capacidade de adsorção, selecionar o adsorvente mais adequado, bem como para estabelecer as quantidades requeridas numa determinada aplicação. Além disso, elas são importantes na construção de modelos para análise e descrição dos sistemas de adsorção, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas (LONGHINOTTI *et al.*, 1996).

Dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas, sendo que a maioria, pode ser agrupada em cinco tipos, que foram classificadas segundo Brunauer *et al.* (1940) como mostra a figura 4.

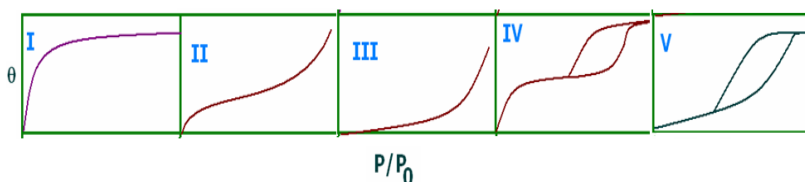


Figura 4. Isotermas de adsorção segundo a classificação de Brunauer *et al.* (1940)

A isoterma do tipo I pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Na isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados à mesoporos (RODELLA, 2001). Finalmente, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

Existem várias equações de isotermas disponíveis para analisar os parâmetros de adsorção experimentais de equilíbrio. Portanto os mais comuns são os modelos de Langmuir e Freundlich (NANDI *et al.*, 2009).

3.3.1.1 Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir é válida para adsorção em monocamadas, para superfícies completamente homogêneas com um número finito de sítios idênticos e com nenhuma interação entre a molécula do adsorvente e do adsorbato, é representada pela equação 1:

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

onde C_e (mg/L) e q_e (mg/g) são a concentração da fase líquida e a concentração da fase sólida do adsorbato no equilíbrio, respectivamente, e q_{max} (mg/g) e K_L (L/mg) são as constantes da isoterma de Langmuir (AKSU *et al.*, 2009).

A partir dos valores das constantes (K_L) do modelo de Langmuir, os parâmetros termodinâmicos como energia livre de Gibbs (ΔG°), entropia (ΔS°) e entalpia (ΔH°) para a adsorção podem ser determinados, através da equação de van't Hoff (equação 2).

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2)$$

onde K_L é a constante da isoterma de Langmuir, R é a constante dos gases ideais (8,3145 JK⁻¹mol⁻¹) e T é a temperatura de adsorção em Kelvin. A construção de um gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$ resulta em uma reta onde o valor de ΔH° (kJmol⁻¹) pode ser calculado através do coeficiente angular e ΔS° (kJmol⁻¹) pelo valor do coeficiente linear. O valor para ΔG° (kJmol⁻¹) é calculado a partir da entalpia e entropia de adsorção de acordo com a equação 3.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

Valores negativos de ΔH° indicam a natureza exotérmica do processo e valores negativos de ΔG° indicam processos espontâneos e

favoráveis termicamente e valores negativos para ΔS° indicam um decréscimo da energia livre do sistema (VIMONSES *et al.*, 2009)

A adsorção favorável ao modelo da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L , que pode ser calculado pela equação 4.

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

onde C_e (mg/L), é a concentração inicial e K_L (L/mg) é a constante do modelo de Langmuir (VIMONSES *et al.*, 2009).

Na Tabela 1 é apresentada a classificação do tipo de isoterma.

Tabela 1. Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio

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

3.3.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo da isoterma de Freundlich é uma equação exponencial que é aplicada para adsorções em superfícies heterogêneas com interação entre moléculas do adsorbato e não se restringe a formação de uma monocamada. Este modelo assume que, como a concentração do adsorbente aumenta, a concentração do adsorbente na superfície do adsorbato aumenta proporcionalmente e que a energia de adsorção diminui exponencialmente após todos os sítios ativos estarem ocupados. A equação de Freundlich encontra-se a baixo (equação 5):

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

onde K_f é a constante de Freundlich e relata a energia de ligação e n é o fator de heterogeneidade que mede o desvio da linearidade da adsorção (WAWRZKIEWICZ & HUBICKI, 2010).

3.3.1.3 Isoterma de Radke-Prausnitz

Uma equação empírica de três parâmetros foi proposta por Radke-Prausnitz (1972) para descrever os dados de equilíbrio em fase líquida para uma vasta gama de concentrações. A equação 6 apresenta o modelo proposto por Kumar *et al.* (2003); Piraján e Giraldo (2009).

$$qe = \frac{K_r C_e}{1 + \left(\frac{K_r}{F_r}\right) C_e^{1-N_r}} \quad (6)$$

onde K_r , F_r e N_r são constantes e $N_r < 0$.

Embora empírica, a equação de Radke e Prausnitz tem várias propriedades importantes que faz com que ela seja adequada para muitos sistemas de adsorção. Em baixas concentrações de soluto, é reduzida a isoterma linear. Em altas concentrações de soluto, torna-se a isoterma de Freundlich e, em um caso especial de $N=0$, torna-se a isoterma de Langmuir (LUZ, 2009).

3.3.2 Cinéticas de adsorção

As cinéticas de adsorção fornecem dados úteis sobre a eficiência de adsorção e viabilidade de escalas maiores de operação. Para avaliar a eficácia da adsorção, estudos cinéticos e de equilíbrio são necessários. Vários modelos cinéticos estão disponíveis para examinar o mecanismo de controle do processo, sendo as mais utilizadas a cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (DOGAN *et al.*, 2009).

3.3.2.1 Cinéticas pseudo-primeira ordem

Esse modelo assume que a taxa de adsorção do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença de concentração de saturação e a quantidade de sólido adsorvido com o tempo, a equação de pseudo-primeira-ordem é expressa pela equação 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

onde q_t e q_e são a quantidades adsorvidas (mg/g) no tempo t e no tempo de equilíbrio, respectivamente, t é o tempo de adsorção (h). K_1 é a constante da velocidade de adsorção ($L.h^{-1}$).

Através da integração da equação 7, aplicando-se as condições de contorno $t = 0, q_t = 0$; $t = t, q_t = q_t$, tem-se a equação 8 (NANDI *et al.*, 2009; EREN *et al.*, 2010).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (8)$$

Através do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t é possível calcular os valores de q_e e k_1

3.3.2.2 Cinéticas pseudo-segunda ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação de pseudo-segunda ordem pode ser expressa pela equação 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Integrando a equação 9 nos mesmos limites da equação 8 ela pode ser apresentada na forma da equação 10.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

onde q_t e q_e são a quantidades adsorvidas (mg/g) no tempo t e no tempo de equilíbrio, respectivamente, t é o tempo de adsorção (h), K_2 é a constante da velocidade de adsorção ($g \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) (NANDI *et al.*, 2009; EREN *et al.*, 2010). Graficando-se t/q_t versus t , é possível encontrar os valores de q_e e K_2 . A velocidade de adsorção inicial, h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) pode ser calculada pela equação 11.

$$h = K_2 q_e^2 \quad (11)$$

3.3.2.3 Cinética de difusão intrapartícula

O processo de difusão consiste em geral de três etapas consecutivas de transferência de massa, associadas com a adsorção do soluto pelo adsorvente (NANDI *et al.*, 2009). Qualquer uma das etapas pode ser o fator controlador da velocidade. A primeira etapa consiste na migração do soluto, para a superfície externa das partículas do adsorvente, é a adsorção instantânea. A segunda etapa é o movimento do soluto da superfície externa das partículas para os sítios internos por difusão intrapartícula. A terceira etapa consiste da adsorção nos sítios ativos do interior do adsorvente (QIN *et al.*, 2009). A cinética de difusão intrapartícula é expressa pela equação 12.

$$q_t = K_{in} t^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

A velocidade de difusão intrapartícula é obtida através do gráfico de q_t versus $t^{1/2}$. A equação 12 considera um transporte difusivo, e a fórmula linearizada é utilizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula (K_{in}) dado em $(\text{mg.g.}(\text{h}^{1/2})^{-1})$. Em todos os casos, a boa qualidade das retas é dada pelo coeficiente de correlação R^2 (VASQUES, 2009).

3.4 Estamparia

Estampar consiste em imprimir sobre substratos têxteis matérias corantes ou produtos químicos capazes de colorir ou descolorir áreas pré-determinadas. É uma das mais exigentes técnicas têxteis e também o que mais se aproxima da arte. A obtenção de desenhos coloridos no tecido data já de Antes de Cristo.

As primeiras estamparias surgiram antes da era cristã e foram feitas na Índia e Indonésia. Os egípcios criaram as estampas no período “Eóptic” nos séculos V e VI A.C. Tratava-se de uma combinação de reservas de pintura e estampagem com modelos, que eram blocos de madeira com motivos gravados (YAMANE, 2008).



Figura 5. Estamparia utilizando blocos de madeira com motivos gravados

Fonte: YAMANE (2008)

A estamparia começou a ter grande incremento na Europa no século XVIII. Era utilizada a técnica de gravura em alto relevo, inicialmente em plano e depois em rolos. A Perrotine, máquina surgida em 1834 representa uma mecanização desse processo. Por outro lado, desenvolveu-se no Japão a estamparia ao quadro, introduzida na Europa em Lyon em 1850, e como tal designada por estamparia à lionesa. Este processo foi posteriormente adaptado para o funcionamento em contínuo. A inovação mais recente é chamada estamparia por transferência (ARAÚJO E CASTRO, 1984). Hoje, cerca de 90% de todos os produtos têxteis impressos são produzidos com telas planas ou rotativas (FIJAN *et al.*, 2009)

O processo de impressão é uma sequência de várias operações, a fim de se obter a penetração e a fixação da molécula do corante no tecido. Durante a primeira etapa, a pasta de estamparia é depositada sobre o tecido através de uma tela rotativa e, em seguida, é seca. A segunda etapa consiste principalmente na fixação (fixação por vaporização) do corante e a terceira etapa, o acabamento do tecido (HALIN *et al.*, 2008).

3.4.1 Pasta para estamparia

Segundo Araújo e Castro (1984) a qualidade de um estampado, pode ser avaliada não só visualmente e pelo tato como também por testes efetuados em laboratório de controle de qualidade. A partir desses

testes, é possível modificar a composição e a concentração da pasta, de modo a melhorar os resultados.

Os principais critérios de qualidade são os seguintes:

- Nitidez e finura dos desenhos e contornos;
- Penetração;
- Uniformidade;
- Rendimento colorístico;
- Solidez das cores;
- Sincronização das cores;
- Toque do tecido.

Os principais aditivos utilizados nas pastas de estamparia encontram-se na tabela 2.

3.4.2 Cor na estamparia têxtil

A cor sempre foi objeto de fascínio do homem nos mais variados campos da ciência. Estuda-se cor nas Artes, na Psicologia, na Antropologia, na Medicina, entre outras.

Existe um grande interesse da indústria têxtil na reprodução fiel de cores, particularmente nas mudanças de coleções. Dá-se muita importância à aquisição de padrões de cores desejadas. Isto se deve, principalmente, porque a cor em um artigo manufaturado é, por muitas vezes, o primeiro fator que estimula o interesse do consumidor. Um dos setores diretamente envolvido com a questão cor na indústria têxtil é a estamparia. O principal objetivo deste setor é colorir um determinado tipo de tecido de acordo com amostras de cores. Isto é conseguido pela aplicação de tintas que agem absorvendo seletivamente todas as cores do espectro visível menos a cor desejada (LUO, 1992).

O processo de estamparia pode ser dividido nas seguintes etapas (ARAÚJO & CASTRO, 1984):

- tratamento prévio do tecido;
- preparação das pastas ou tintas para estampar;
- transferência da cor de um intermediário para o artigo têxtil;
- secagem;
- fixação; e
- tratamentos posteriores.

Tabela 2. Principais aditivos utilizados nas pastas para estamperia

Produto	Função	Base química
Espessante	Aumenta a viscosidade da tinta, impedindo à migração para outras regiões. Confere características reológicas à tinta.	Alginato, carboximetilcelulose, polímeros acrílicos, hidroxietilcelulose.
Corante ou pigmento	Conferem cor ao tecido estampado.	Várias.
Dispersante	Dispersam os pigmentos ou corantes insolúveis na tinta.	Nonilfenol etoxilado.
Emulsionante	Auxiliam a obtenção de altas viscosidades desde que se tenham solventes orgânicos na formulação.	Nonilfenol etoxilado.
Ligante	Proporciona a adesividade dos pigmentos (que não tem afinidade à fibra) por polimerização.	Polímeros estireno-butadieno.
Ag. Hidroscópico	Proporciona que a tinta tenha um mínimo de umidade durante a termofixação para que o corante tenha uma transferência da tinta para a fibra.	Ureia.
Ajustador de pH	Proporciona o pH ideal de reação do corante com a fibra, ou para polimerização do ligante, quando a estamperia com pigmentos.	Carbonato de sódio, hidróxido de amônio, trietanolamina.
Antiespumante	Evita a formação de espuma e bolhas na preparação da tinta e na estamperia.	Emulsões de silicones; hidrocarbonetos alifáticos.
Amaciantes	São usados para melhorar o toque final de estampas feitas com pigmentos.	Emulsões de silicones.

Fonte: ARAÚJO & CASTRO (1984).

3.4.3 Mordentes

Os mordentes são indispensáveis à indústria tintureira uma vez que muitos corantes, quando aplicados diretamente, não ficam fixados à fibra a não ser que se aplique um mordente. Esta situação dá-se tanto com as fibras de origem vegetal como com as de origem animal. O

mordente pode ser aplicado previamente, antes do corante, simultaneamente, ou após o tingimento. Os mordentes podem afetar a cor do corante fixado no substrato têxtil (ARAÚJO, 2005)

O pré-tratamento de fibras têxteis com um mordente (sais de vários metais ou taninos), a fim de alcançar a melhoria dos tingimentos, profundidade de cor ou cores diferentes, tem sido praticada desde tempos imemoriais (BURKINSHAW & KUMAR, 2009). Geralmente os mordentes são composto orgânicos que podem ser de origem vegetal ou mineral, como os óxidos orgânicos ou ainda sais metálicos e hidróxidos metálicos. Os metais complexam com os grupos polares das fibras, resultando em sítios mais polarizados, e estão aptos a uma interação mais forte com as moléculas do corante.

3.4.3.1 Ácido tânico

O ácido tânico foi utilizado como mordente por vários povos, desde os hindus, os gregos antigos, aos índios americanos. Antigamente era extraído da noz da galha, da raiz da ratânia, do pau Campeche, das folhas de hamamelis, das bagas de arando, entre outros. Hoje é obtido principalmente a partir do tanino vegetal extraído da acácia-negra, sendo aplicados nas indústrias de alimentos, cosméticos bebidas e de pigmentos (tintas) (ARAÚJO, 2005).

3.4.3.2 Fotoprotetores

O comprimento de luz ultravioleta compreende a faixa de 100 nm a 400 nm e é convencionalmente subdivida em três bandas de energia: UVA (320-400 nm), UVB (290-320 nm) e UVC (100-290 nm). A luz UV incidente na terra consiste somente das radiações UVA e UVB, já que a luz UVC é absorvida pela camada de ozônio (LIANG *et al.*, 2000).

Os absorventes de UV são aditivos utilizados para evitar a fotodegradação de materiais por radiação solar UV e luz artificial. Estes aditivos absorvem radiação UV e reemitem como radiação fluorescente ou infravermelha. A energia da molécula excitada que provoca fotodegradação é liberada como energia térmica.

Os absorventes de UV devem ter as seguintes características: alta absorvidade da radiação entre 290 nm e 400 nm, estabilidade em longo prazo à exposição à luz e inércia química para outros aditivos contidos no substrato. A maior classe de estabilizadores de radiação ultravioleta

incluem derivados de 2-hidroxibenzofenona, fenil ésteres, ácidos cinâmicos substituídos e quelatos de níquel (CRISTEA & VILAREM, 2006).

Dióxido de titânio (TiO_2) ocorre principalmente na forma dos minerais rutilo, anatásio, brookita e como o ferro, contendo mineral ilmenita. A principal fonte de dióxido de titânio é a ilmenita, enquanto que os pigmentos rutilo e anatásio são fabricados principalmente comercialmente (DUAN *et al.*, 2010). O dióxido de titânio é um pigmento importante e é comumente usado como um delustrante em fibras sintéticas, em especial para nylon. Ele pode ser usado como bloqueador UV, devido à suas boas propriedades reflexivas e capacidade de absorção de UV (ZHANG *et al.*, 2009).

A benzofenona tem a habilidade de absorver e dissipar a luz ultravioleta, conseqüentemente ela é utilizada como estabilizadores de UV em plástico, revestimentos de superfícies das embalagens de alimentos para evitar a degradação do polímero e a perda de qualidade dos produtos embalados, devido à radiação UV (SUZUKI *et al.*, 2005).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados para a realização dos ensaios de adsorção e estampania, assim como a metodologia empregada para avaliação da capacidade de adsorção do adsorvente utilizado e para os ensaios de estampania realizados.

4.1. Corante

O corante utilizado nos ensaios de adsorção e estampania foi o corante natural de urucum, extraído das sementes gentilmente cedidas pela empresa CHR Hansen Indústria e Comércio LTDA – Valinhos SP. Este corante foi escolhido devido a sua grande instabilidade, principalmente com relação à luz, a fim de satisfazer o objetivo do trabalho.

4.2 Preparação das soluções padrão do corante

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de 1000 mg/L a qual foi diluída para 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mg/L para obtenção das isotermas e para 200 mg/L para obtenção das cinéticas. Para cada ensaio realizado (isotermas e cinéticas) foi feita uma nova curva de calibração, devido a degradação do corante na solução estoque armazenada.

4.3 Argila

A argila Caulim utilizada como adsorbato foi cedida pela empresa Paraná Minerações Ltda., localizada em Tijucas do Sul - PR e possui as características apresentadas na tabela 3.

Tabela 3. Características da argila caulim cedida pela empresa Paraná Mineração Ltda

Características organolépticas	
Aspecto	Pó
Cor in natura (úmida)	Branca
Cor moída	Branca
Odor	Característico
Características Físicas	
Distribuição granulométrica média	Máx. 5,0 μm
Perda por dessecação máx.	4,50 %
Material orgânico máx.	1,50 %
Análise Química	
% SiO ₂	42,00 – 52,00
% Fe ₂ O ₃	Máx. 0,15
% CaO	Máx. 0,10
% Al ₂ O ₃	34,00 – 44,0
% Na ₂ O	Traços
% TiO ₂	Máx. 0,10
% MgO	Máx. 0,15
% K ₂ O	0,40 – 1,10
Análise Multi Resíduos de Agrotóxicos	Inferior ao limite de quantificação
Análise Microbiológica	
Contagem de bactérias	< 100 UFC/g
Contagem de bolores e leveduras	< 100 UFC/g
Pesquisa de coliformes totais	Ausência
Pesquisa de <i>Clostridium sp</i>	Ausência

4.4 Pasta para estamperia

A pasta Clear utilizada para estamperia foi gentilmente cedida pela empresa HERING, situada na região de Blumenau – SC e possui a composição apresentada na tabela 4.

Tabela 4. Composição da pasta Clear utilizada nos ensaios de estamparia

Composição	Quantidade (%)
Água	83,1
Ligante (resina acrílica)	13,0
Espessante	3,5
Estabilizador de pH (alcalino)	0,4

4.5 Material têxtil

O substrato têxtil utilizado para os ensaios de estamparia foi o tecido de algodão felpudo cedido pela empresa COTEMINAS, situada na região de Blumenau – SC possuindo as seguintes características:

- Tipo de fio: 16/1 Urdume de cima, 14/1 Urdume de baixo e 14/1 trama;
- Gramatura: 320 g/m²;
- Processo de alveijamento: É realizado a base de Soda Cáustica e Peróxido de Hidrogênio com repouso na caixa de DS (vaporizador) em torno de 10 minutos;
- Aplicação de branco óptico por fourladagem.

4.6 Mordentes

Como o objetivo do trabalho é a proteção do corante em relação à luz UV, os mordentes selecionados foram compostos reportados em artigos científicos como fotoprotetores e fixadores de cor. Os mordentes escolhidos, suas marcas e funções estão na tabela 5.

Tabela 5. Mordentes utilizados nos ensaios de estamparia

Mordente	Marca	Função
Ácido tânico	Nuclear	Fixador de cor (Burkinshaw e Kumar, 2009)
Benzofenona	Vetec	Fotoprotetor (Yang e Naarani, 2007)
Dióxido de titânio	Vetec	Fotoprotetor (Zhang, Millington e Wang, 2009)

4.7 Reagentes adicionais

Outros reagentes foram necessários para os ensaios de adsorção, extração e quantificação do corante, estes são mostrados na tabela 6:

Tabela 6. Reagentes utilizados nos ensaios de adsorção, extração e quantificação do corante bixina

Reagente	Marca	Finalidade
Sulfato de sódio anidro	Nuclear	Ensaio de adsorção do corante bixina em argila.
Cloreto de sódio P.A.	Vetec	
Álcool Etílico Absoluto P.A. 99%	Nuclear	Extração do corante de urucum das sementes de urucum.
Hidróxido de Amônio 25%	Neon	
Clorofórmio P.A.	Vetec	Quantificação do corante bixina.

4.8 Caracterização físico-química do adsorvente

4.8.1 Área superficial e volume de poros

A análise da área superficial e volume de poros da argila caulim foi realizada na central de análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, no equipamento de fisissorção, Quantachrome Autosorb – 1C. Os valores da área superficial foram calculados conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRAUNAUER *et al.*, 1938).

4.8.2 Microscopia de varredura eletrônica

A microscopia de varredura eletrônica é uma técnica que permite analisar as características morfológicas do caulim utilizado nesse trabalho, e também a caracterização quantitativa e qualitativa (EDS) dos compostos químicos presentes no adsorvente. Este ensaio foi realizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), UFSC, utilizando um microscópio de varredura modelo JEOL JSM-6390LV.

4.8.3 Difractometria de Raios-X

Através da difratometria de Raio-X foi possível conhecer as espécies minerais presentes na argila trabalhada. As medidas foram obtidas pelo método do pó, em um Difrator Philips X'Pert disponibilizado pelo Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) no Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC.

4.9 Procedimento experimental

4.9.1 Extração do corante

Com o objetivo de extrair o óleo da semente de urucum, visando um maior rendimento do corante bixina na extração, foram pesadas 150 g de sementes e adicionados 300 mL de hexano como solvente de arraste do óleo, e colocado em extrator soxhlet durante 5 horas, como mostra a figura 6.



Figura 6. Extrator soxhlet utilizado para extração do óleo das sementes do urucum

Para a extração do corante das sementes do urucum, foi utilizada uma solução alcoólica amoniacal anidra, conforme Oliveira (2005).

Para a preparação da solução, utilizaram-se 800 mL de etanol absoluto 99%, com 3% (v/v) de hidróxido de amônio 25% e sulfato de sódio anidro suficiente para retirada de água da solução. Filtrou-se a solução para remoção do sal. Em seguida, adicionou-se a solução filtrada, 300 g de semente do urucum, e agitou-se durante 20 minutos em temperatura ambiente. A finalidade dessa extração foi fazer com que o corante bixina, presente no arilo da semente fosse transferido para a solução sob forma de norbixato de amônio.

4.9.2 Teor de bixina

No presente trabalho as análises espectrofotométricas foram realizadas com a solução solubilizada em clorofórmio, como metodologia para análise de controle do teor de bixina, segundo Oliveira (2005). As leituras foram determinadas a 471 nm, na região do espectro onde o corante apresenta o seu pico máximo de absorção. Utilizou-se para análise da bixina, o valor do coeficiente de absorvidade molar de 3.230 (471nm), citado por Reith e Gielen, (1971), sendo assumido deste modo como estando o composto na forma de cis-bixina.

Com os dados de massa de extrato seco e o valor de absorbância determinou-se a concentração da amostra pela aplicação da Equação (13) que tem base na lei de Beer, a qual relaciona a influência da concentração de soluções coloridas sobre a transmissão de luz. A intensidade da radiação transmitida decresce exponencialmente quando a concentração do meio aumenta aritmeticamente, desde que a espessura do meio seja mantida constante.

$$X = \frac{A \cdot V}{E_{1\text{cm}}^{1\%} \cdot m} \cdot \frac{1}{d_c} \cdot \frac{v_1}{d_1} \quad (13)$$

onde:

X = % de bixina (g/ 100g de amostra)*;

m = massa do extrato seco (g);

V = volume inicial de extração (mL);

V_i = volume de diluição (mL);

d_i = volume da alíquota para a diluição; (mL);

A = absorbância lida no comprimento de onda de 471 nm;

$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = coeficiente de absorvidade (3230);

d_c = caminho ótico da célula (1,0 cm).

*Para converter o resultado obtido em percentual de bixina, multiplica-se pelo fator 1,076.

Para determinação da massa do extrato seco, coletou-se 10 mL da solução com pipeta volumétrica e em seguida transferiu-se essa solução para uma placa de Petri tarada, a qual posteriormente foi colocada na estufa a 60°C até total evaporação do solvente. Após a estabilização da temperatura, em dessecador, determinou-se a massa de extrato seco.

4.9.3 Purificação da argila

A purificação do argilomineiral caulim tornou-se necessária para reduzir as interferências dos contaminantes no processo de adsorção e estamparia.

A metodologia utilizada consistiu na preparação de uma suspensão de 1,5 % de sólido sob agitação durante cinco minutos. Logo em seguida a suspensão foi colocada em repouso para a sedimentação das partículas maiores conforme observado na figura 7 e, após quatro minutos, o sobrenadante foi separado por sifonação, colocado em um recipiente e seco a 60°C durante 24 hs.

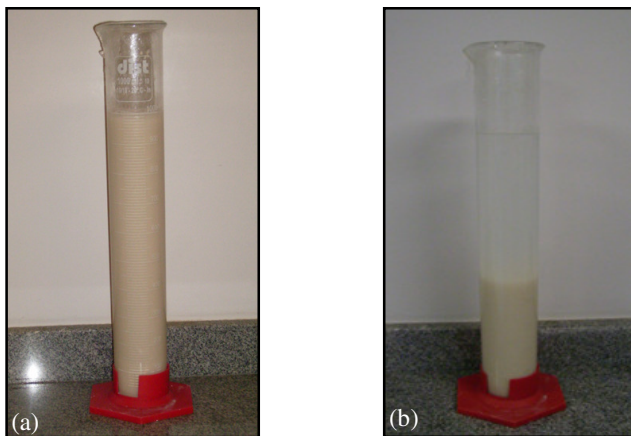


Figura 7. Processo de sedimentação da argila (a) logo após agitação (b) após quatro minutos

4.9.4 Medida da cor das soluções

Para medida da cor das soluções (cinéticas e isotermas), utilizou-se um espectrofotômetro, modelo UV mini 1240, da Shimadzu, conforme ilustrado na figura 8. As leituras da absorvância foram feitas no comprimento de onda de 458 nm, a qual é a absorvância máxima do corante utilizado em solução. Para tanto, fez-se necessário a construção de uma curva de calibração seguindo a lei de Lambert-Beer, ou seja, um gráfico de varias concentrações conhecidas *versus* suas absorvâncias medidas no espectrofotômetro. Dessa maneira, por meio da curva de calibração, pode-se conhecer a concentração de corante nas soluções após a adsorção.



Figura 8. Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240

4.9.5 Cinéticas de adsorção

A cinética de adsorção é um procedimento importante para análise do tempo em que o adsorvente atinge a completa saturação em uma determinada condição.

O adsorvente caulim, utilizado para a construção da cinética, foi previamente seco a 100⁰C em estufa marca Tecnal, modelo TE-393/1 até peso constante. Para a construção das cinéticas adicionou-se 1g do adsorvente a 100 mL de solução de bixato de amônia com concentração inicial de 200 mg/L (preparada a partir da solução padrão de 1000 mg/L)

em um erlemeyer de 250 mL. Observou-se também, a necessidade da preparação de um branco com a mesma concentração inicial (200 mg/L) a fim de se obter a quantidade de corante degradada com o tempo. Foram retiradas alíquotas em tempos regulares, centrifugadas por 3min. a 10.000 rpm, para então realizar a leitura em espectrofotômetro conforme procedimento citado na seção 4.9.3. Este procedimento foi realizado para diferentes parâmetros como: temperatura, granulometria do adsorvente, presença ou não de sal, e diferentes concentrações dos sais.

4.9.5.1 Quantificação do corante adsorvido na cinética.

Como o corante do urucum é muito instável, foi necessário fazer uma cinética para a quantificação do corante que sofre degradação com o tempo juntamente com a cinética de adsorção.

O cálculo para quantificação do corante adsorvido na argila foi realizado utilizando-se a equação 14, considerando que a quantidade de corante que sofre a degradação não fica disponível na solução para adsorção, ou seja, o corante degrada antes de ser adsorvido. Corrigir equação.

$$[m_i] = \{[C_A(t_2) - \varphi C_A(t_1)] - C_A(t_2)\} \cdot V \quad (14)$$

onde:

$[m_i]$ = massa de corante adsorvida no intervalo de tempo Δt ;

C_A = concentração do corante em solução na curva de adsorção;

φ = Coeficiente de degradação do corante

V = volume de solução do corante (0,1 L)

O coeficiente de degradação do corante é obtido pela equação 15:

$$\varphi = \frac{[C_1(t_1) - C_1(t_2)]}{C_1(t_1)} \quad (15)$$

onde C_1 é a concentração de corante em solução na curva de degradação.

A massa adsorvida até o instante t é calculada pela equação 16.

$$t = \sum_0^t [m_i] \quad (16)$$

4.9.6 Construção das isotermas de adsorção em batelada.

Com o objetivo de obter a capacidade máxima de adsorção da argila, foram construídas isotermas de adsorção onde, através do contato de uma quantidade de adsorvente pré-determinada com diferentes concentrações do adsorbato. Durante o tempo de equilíbrio determinado através das cinéticas, é possível obter a concentração da solução no equilíbrio C_e (mg/L) para cada concentração inicial. É possível também obter a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio por grama de adsorvente q_e (mg/g).

As isotermas foram conduzidas em diferentes condições de adsorção, como mostra a tabela 7.

Tabela 7. Condições em que foram realizadas as isotermas

Tipo de sal	Concentração de sal	Temperatura
NaCl	0, 1, 2 e 3%	25, 40 e 60°C
Na ₂ SO ₄	0, 1, 2 e 3%	25, 40 e 60°C

As isotermas de adsorção foram determinadas por meio de ensaios em batelada onde 100 mL da solução, na faixa de concentração de 150 a 500 mg/L e 1 g da argila caulim, foram adicionados à erlemeyers de 250 mL e colocados sob agitação em orbital modelo TE-0532 marca Tecnal à 100 rpm até tempo de equilíbrio, para cada condição já previamente estabelecidos pelas cinéticas. As medidas do pH foram realizadas em pHmetro modelo Q-400M2 e permaneceram na faixa de 9,0 – 10,0 (pH natural das soluções). Após o tempo de equilíbrio, foram retiradas alíquotas de cada concentração, centrifugadas durante 5 minutos na velocidade de 10.000 rpm e a leitura foi feita em espectrofotômetro UV-vis conforme já citado na seção 4.9.4. Os dados de equilíbrio q_e (mg/g) em função de C_e (mg/L) foram ajustados pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Radke-Praunitz.

4.9.7 Estamparia

Os testes de estamparia foram realizados com o corante adsorvido na argila e o corante somente em solução, a fim de avaliar a influência das duas condições na degradação da cor da estampa quando exposta à

luz UV. Nas duas condições estabelecidas (com e sem argila) foram utilizados os mordentes ácido tânico, dióxido de titânio e benzofenona, nas concentrações de 0%, 3% e 5% em relação ao peso da pasta. Para os dois tipos de ensaios foram utilizados 0,232 mg de corante por grama de pasta.

4.9.7.1 Método de preparação da pasta para estamperia

Para a mistura da pasta com o corante, dois métodos diferentes foram utilizados:

- ✓ Com corante em solução: Em 20 g de pasta foram misturados 1,5 mL da solução do corante (o que equivale a 4,65 mg de corante) em misturador automático marca Fisatom modelo 713-A.
- ✓ Com corante adsorvido na argila: Em 20 g de pasta foram misturadas 305,0 mg de argila (equivalente a 4,65 mg de corante adsorvido) em almofariz e misturado com um pistilo até completa dissolução da argila na pasta.

4.9.7.2 Processo de estamperia

O processo utilizado para realizar as estamparias foi a estampagem ao quadro plano. Este quadro é recoberto parcialmente por um verniz nas zonas onde a pasta não deve passar para o tecido. Foi utilizado um quadro plano com retângulos vazados de 13,5 x 4,0 cm.

Para estampagem o tecido de algodão felpudo foi colado em uma mesa, e o quadro de estampar colocado em cima do tecido. A pasta de estampar (6,66g de pasta para cada retângulo) foi espalhada em uma das bordas do retângulo vazado e espalhada em todo o desenho com o auxílio de uma “raspa”, como mostra a figura 9. Após o processo de estamperia, o quadro foi retirado e lavado com água e o tecido foi descolado da mesa e seco em temperatura ambiente, protegido da luz.

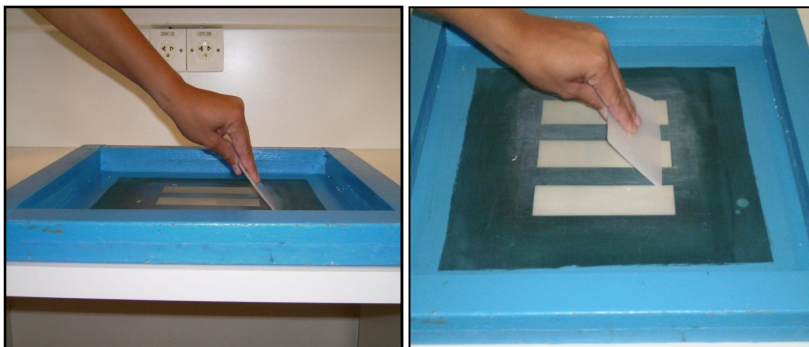


Figura 9. Quadro de estampagem e processo de estamparia

4.9.7.3 Ensaios de exposição à luz ultravioleta

Para os ensaios de degradação do corante na estamparia, as amostras estampadas foram recortadas em quadrados de tamanho 4x4 cm e expostas à luz UV, em triplicata, no comprimento de onda de 254 nm, em cinco intervalos de tempo diferentes (0, 30, 60, 180, 300 min.). A câmara utilizada foi um gabinete revelador cromatógráfico modelo GRC-03 marca Dist, como mostra a figura 10. As amostras ficaram a uma distância de 16 cm da luz ultravioleta. Logo após o tempo de exposição as amostras foram acondicionadas em sacos pretos, protegidas da luz.



Figura 10. Câmara Ultravioleta utilizada para a exposição das amostras a luz UV

4.9.7.4 Determinação da alteração de cor

Após os ensaios de exposição dos corpos de prova à radiação UV, todas as amostras, incluindo as não irradiadas, foram avaliadas pela leitura direta de reflectância do sistema de coordenadas retangulares empregando a escala de cor CIELab, como mostra a figura 11, obtendo-se os valores de: L^* (luminosidade), a^* (intensidade de vermelho ou verde) e b^* (intensidade de amarelo ou azul). Também foram calculados os valores de ΔE_{cmc} (diferença de cor em comparação a um padrão) e C^* (cromacidade).

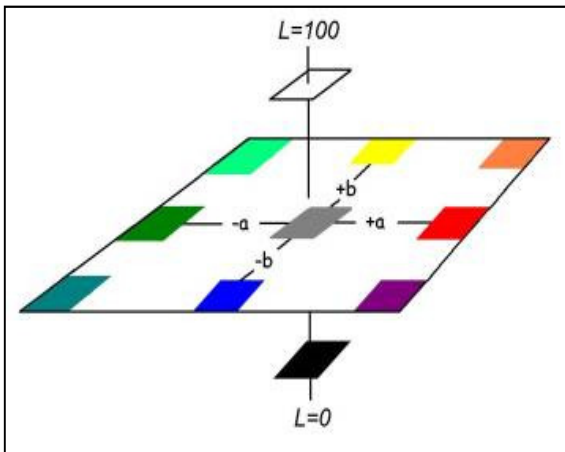


Figura 11. Esquema de coordenadas retangulares do sistema CIELab

Os testes foram realizados pelo laboratório LANTEVE – Laboratório de Análises Têxteis e do Vestuário, no SENAI localizado na região de Blumenau – SC. A determinação da cor foi feita em espectrofotômetro marca X-RITE modelo 8200.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos dos testes de adsorção com argila caulim purificada, utilizando o corante das sementes do urucum, bem como os resultados dos ensaios de degradação de cor das estamparias, utilizando corante em solução e corante adsorvido em argila.

Os ensaios adsorptivos foram realizados em diferentes condições como: granulometria do adsorvente, temperatura, adição de cloreto de sódio e sulfato de sódio em diferentes concentrações.

Os testes de estamparia foram conduzidos utilizando o corante em solução e adsorvido em argila para colorir a pasta de estampar, a fim de se verificar a influência da adsorção, na fotodegradação das amostras estampadas. Também foram utilizados diferentes mordentes conhecidos como fotoprotetores e fixadores de cor, para verificar a sua influência na proteção da cor.

5.1 Extração do corante

A extração do corante do urucum através de uma solução alcoólica amoniacal apresentou uma média de rendimento de 0,93 % em relação ao peso das sementes e de 32,77% em relação ao peso do extrato seco. Segundo Santana *et al.* (2008), para as sementes de urucum serem classificadas como tipo exportação, devem apresentar um teor de bixina de pelo menos 2,5 % em relação ao peso das sementes. Este rendimento foi considerado suficiente para os propósitos do trabalho, considerando-se a amostra em estoque.

5.2 Caracterização físico-química da argila

5.2.1 Área superficial e volume de poros

A tabela 8 apresenta os valores de área superficial, volume total dos poros e diâmetro médio dos poros da argila caulim purificada.

Tabela 8. Valores de área superficial, volume total de poros e diâmetro médio dos poros

Análise	Valores
Área superficial BET* (m ² /g)	9,036
Volume de poros (cm ³ /Å/g)	1,176E-06
Diâmetro médio dos poros (Å)	14,32

*BET: Brunauer-Emmett-Teller (1938)

A área superficial do adsorvente apresentou um valor um pouco menor em comparação aos valores citados na literatura, como pode ser visto na tabela 9. Porém, segundo Junior *et al.* (2007) a caulinita apresenta a sua área superficial predominantemente externa, variando de 5–40 m²/g.

Tabela 9. Valores para área superficial encontrados na literatura do adsorvente Caulim

Referência	Área superficial (m ² /g)
Peng <i>et al.</i> , 2009	17,7
Vimonses <i>et al.</i> , 2009	16,21
Nandi <i>et al.</i> , 2009	13,69
Gao <i>et al.</i> , 2009	20,00

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As análises da morfologia de superfície e composição do caulim foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens mostram flocos hexagonais sólidos das partículas da caulinita, que é o mineral presente em maior quantidade na argila caulim. Foram analisadas as amostras da argila sem purificação (sedimentação), purificada e purificada e com o corante adsorvido. As amostras das argilas ampliadas 1500 e 5000 vezes podem ser visualizadas na figura 12.

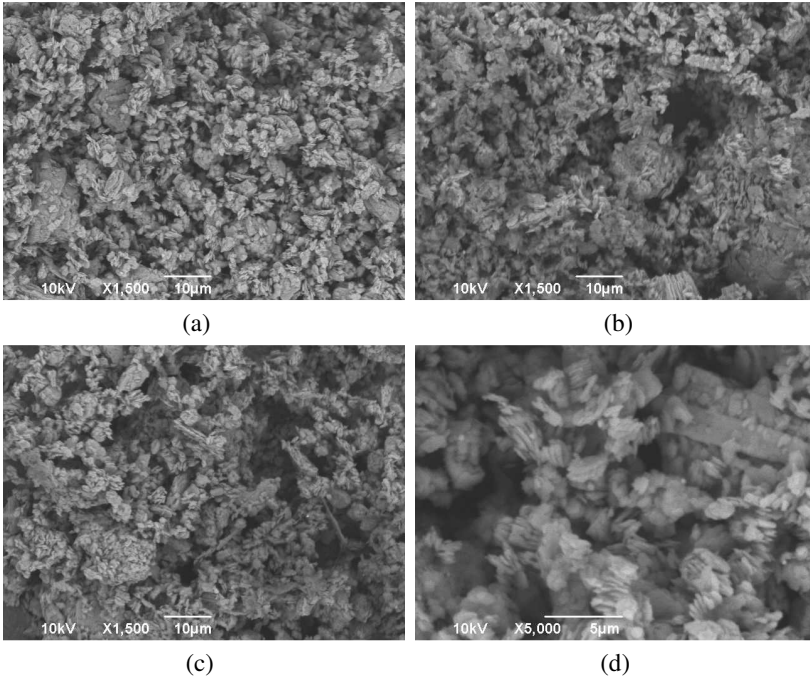
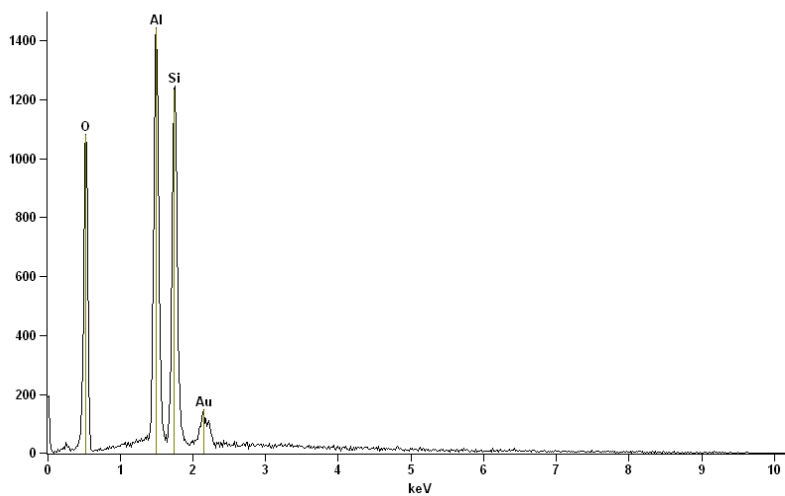


Figura 12. Microscopia de varredura eletrônica para as amostras (a) purificada, (b) sem purificação, (c) purificada e com corante das sementes do urucum adsorvido, (d) purificada e ampliada 5000X

Através da figura 12 é possível observar a forma do adsorvente parecendo “flocos espalhados, esses flocos apresentam uma estrutura lamelar (em camadas), não apresentando possuir superfície porosa. Visualmente não há diferença entre as amostras analisadas. A figura 13 apresenta a análise qualitativa, a qual identifica elementos químicos presentes nas amostras analisadas anteriormente pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

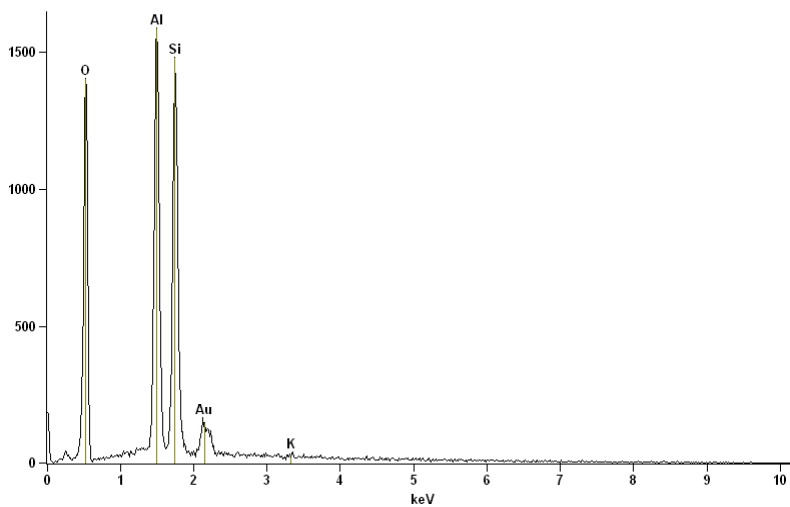
Os picos identificados em todas as amostras são característicos do mineral caulinita, que é o principal componente da argila caulim utilizada como adsorvente, que possui como principais elementos em sua fórmula química: alumínio, silício e oxigênio. O pico do elemento ouro está presente nos gráficos, por ter sido utilizado para a preparação das amostras para realização dessa análise.

Full scale counts: 1443



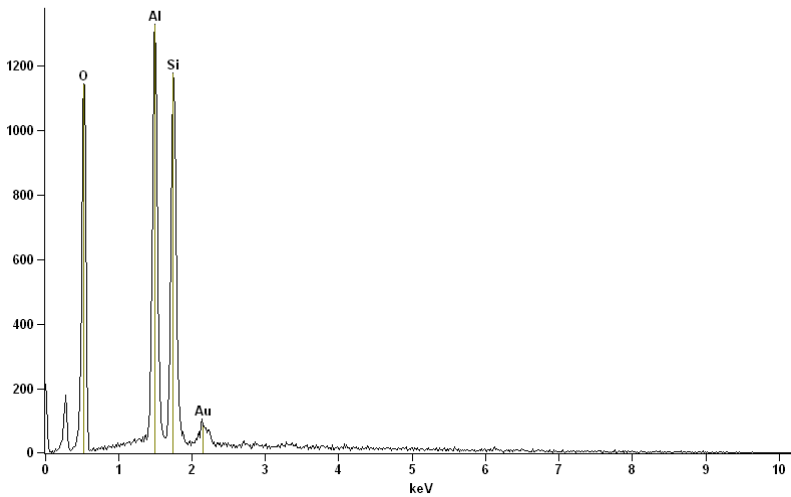
(a)

Full scale counts: 1586



(b)

Full scale counts: 1328



(c)

Figura 13. Análise qualitativa das amostras de caulim, (a) purificada, (b) sem purificação (c) purificada e com corante das sementes do urucum adsorvida

Na tabela 10 encontram-se os resultados da quantificação desses elementos.

Tabela 10. Quantificação dos elementos das amostras analisadas

Elemento	Amostras		
	a	b	c
% de peso			
Oxigênio	35,71	38,00	38,76
Alumínio	24,79	23,25	24,60
Silício	27,31	26,63	27,87
Potássio	-----	0,35	-----

Houve uma pequena variação na diferença em peso (%) do elemento oxigênio comparando-se as argilas analisadas. Na amostra a a quantidade é um pouco menor por se tratar da argila purificada, pois, através da sedimentação houve

A eliminação de alguns minerais contaminantes presentes no adsorvente. Também para o elemento potássio apareceu apenas na amostra b. Segundo Santos (1989), para que um feldspato se transforme em caulinita pela ação do intemperismo deve passar pela forma de mica muscovita, a qual possui como fórmula molecular ideal $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$, por esse motivo, o elemento potássio apareceu na amostra não purificada. Em geral, para os elementos alumínio e silício, não houve uma diferença de peso significativa.

5.2.3 Difratometria de raios-X

A identificação dos argilominerais através da difração de raio-X, pode ser feita a partir do valor medido para a distância interplanar basal do argilomineral por difratometria de raio-X (SANTOS, 1989).

Na figura 14 encontra-se o difratograma dessa análise realizada para o adsorvente caulim.

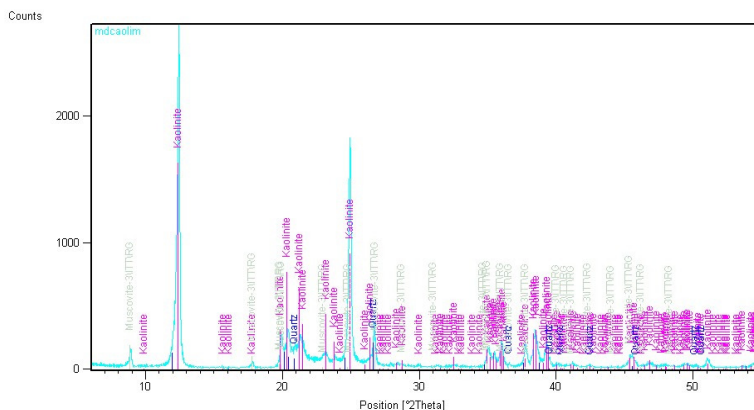


Figura 14. Difratograma da amostra de argila caulim

Na tabela 11 pode-se observar as fases encontradas através do difratograma de raio-X.

Tabela 11. Fases encontradas através da análise de raio-X do adsorvente

Nome do composto	Formula química
Caulinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
Quartzo	SiO_2
Muscovita	$(K, Na)(Al, Mg, Fe)_2(Si_3, Al_6)O_{10}(OH)_2$

Através dessa análise, é possível observar que o adsorvente utilizado é composto praticamente do argilomineral caulinita, com algum resquício dos minerais quartzo e muscovita.

5.2.3 Purificação do adsorvente

A sedimentação do argilomineral caulim foi realizada a fim de se obter a separação de alguns minerais contaminantes presentes no adsorvente que podem prejudicar os ensaios de adsorção e também para se obter a fração mais fina do adsorvente para os ensaios de estampa. O rendimento em massa da fração purificada obtida foi de 33,33%. Na figura 15, encontra-se o gráfico da altura da fração sedimentada em função do tempo, destacando-se a altura em que ocorre a separação das duas fases.

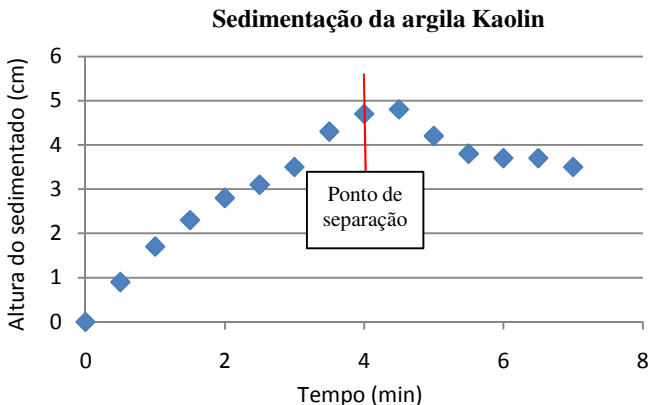


Figura 15. Gráfico da altura da argila sedimentada versus tempo de sedimentação para purificação da argila caulim utilizada como adsorvente

5.2.4 Ensaios adsortivos

5.2.4.1 Ensaios cinéticos

Todos os ensaios cinéticos foram realizados com a solução de corante na concentração inicial de 200 mg/L como descrito no item 4.9.4. do capítulo 4.

5.2.4.1.1 Influência da granulometria

A influência da granulometria do adsorvente foi verificada, utilizando-se o adsorvente sem classificação granulométrica (da maneira recebida pelo fornecedor), com granulometria menor do que 45 μm e argila purificada através de sedimentação. A figura 16 mostra as cinéticas de comparação entre os três tamanhos de partículas estudadas.

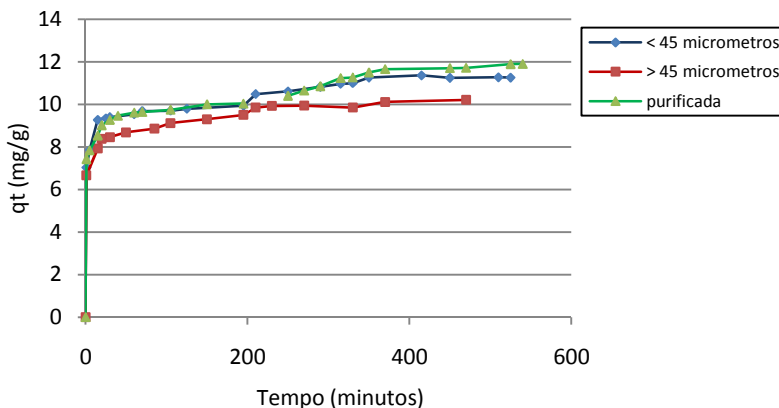


Figura 16. Cinéticas comparativas entre os três tamanhos de partículas estudadas

A quantidade de corante adsorvido para a argila purificada e sem purificação com granulometria menor do que 45 μm , não apresentou uma diferença significativa, quanto aos valores de massa de corante adsorvida que foram de 11,89 e 11,25 mg, respectivamente. Porém, optou-se trabalhar com a argila purificada pela menor quantidade de minerais contaminantes. Para o adsorvente com partículas maiores do que 45 μm , a quantidade de corante adsorvida foi de 10,2 mg.

5.2.4.1.2 Influência da agitação

A agitação é um parâmetro importante no fenômeno de adsorção influenciando na distribuição do soluto na solução e na formação camada limite externa (Nandi *et al.*, 2009). Foram realizados ensaios cinéticos a fim de se avaliar a influência da agitação no processo de adsorção do corante. As condições testadas foram adsorção sem

agitação, ou seja, solução em repouso e com agitação de 100 rpm. A figura 17 mostra a cinética comparativa entre as duas condições.

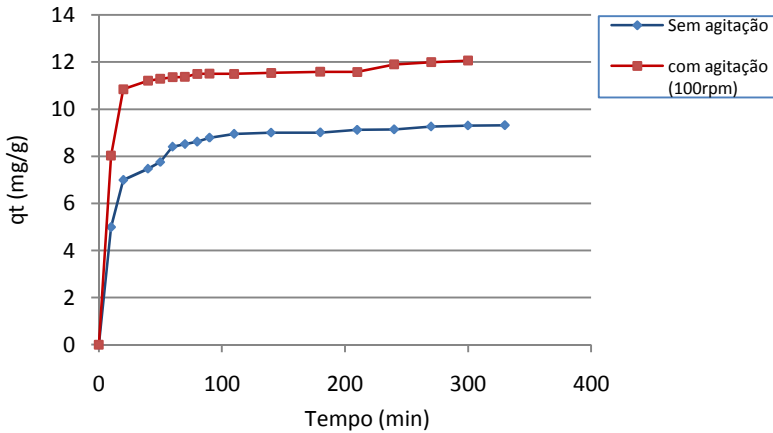


Figura 17. Cinética comparativa para adsorção sem agitação e com agitação

A adsorção com agitação teve uma eficiência de 22,41 % a mais em relação ao processo adsorptivo em repouso, após 5,5 horas de cinética. Resultados semelhantes obtiveram Nandi *et al.*, 2009 quando estudaram a adsorção do corante verde brilhante em caulim. Eles verificaram que, com o aumento da velocidade de agitação de 600 rpm para 1.000 rpm, houve um acréscimo na quantidade de corante adsorvida, a porcentagem de remoção aumentou de 78% para 87 %, em 90 minutos de operação.

5.2.4.1.3 Influência da temperatura

A figura 18 mostra as cinéticas comparativas da adsorção do corante bixato de amônio, conduzidas nas temperaturas de 25°C, 40°C e 60°C.

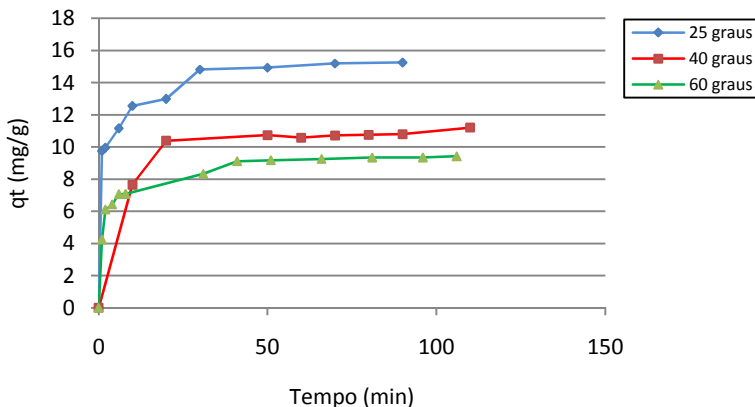


Figura 18. Cinéticas comparativas conduzidas em três temperaturas diferentes

Como pode ser observado através do gráfico, na temperatura de 25°C houve uma maior eficiência do adsorvente, 15,25 mg de corante foram adsorvidos, enquanto que para 40 e 60°C foram adsorvidos 11,27 e 9,42 mg de corante, respectivamente. Com o aumento da temperatura de 25°C para 60°C houve um decréscimo na capacidade de adsorção de 77,5% para 47,1%. Esse comportamento mostra a natureza exotérmica da adsorção, pois a capacidade adsorptiva decresce com o aumento da temperatura. Resultados semelhantes obtiveram Nandi *et al.* (2009), eles estudaram a remoção de corantes catiônicos por caulim. Os corantes utilizados no trabalho foram o cristal violeta e o verde brilhante, que apresentaram um decréscimo na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura de 94% para 88% e de 85% para 81 %, respectivamente.

5.2.4.1.2 Influência da adição de sal

Foram realizados ensaios cinéticos com os sais sulfato de sódio e cloreto de sódio, ambos nas concentrações de 0, 1, 2 e 3%. A figura 19 ilustra os resultados para essas cinéticas.

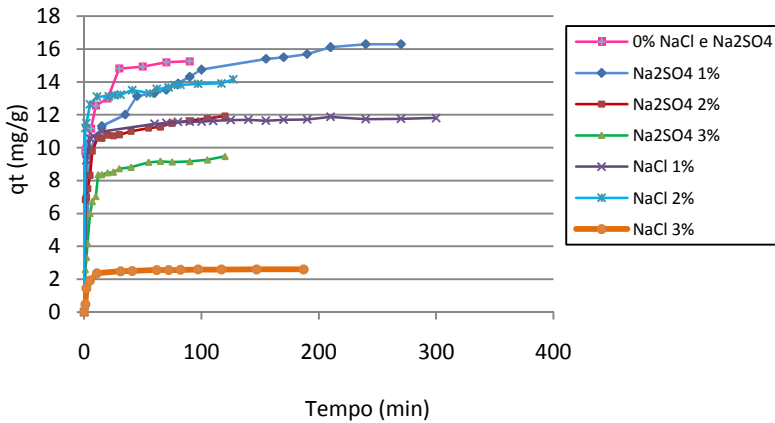


Figura 19. Cinéticas comparativas na presença de cloreto de sódio e sulfato de sódio em quatro concentrações diferentes

Através do gráfico se pode observar que a capacidade de adsorção tem o seu máximo com a adição de 1% de sulfato de sódio com 16,97 mg de corante adsorvido, 11,27 % a mais em comparação a adsorção sem adição de sal, porém, com o aumento da concentração desse sal a quantidade de corante adsorvida diminui para 9,47 mg, 44,19 % a menos em comparação a adsorção com 1%. Para o cloreto de sódio, a maior quantidade de corante adsorvido foi na concentração de 2%, com 14,51 mg adsorvidos, com o acréscimo da concentração para 3% a adsorção diminui para 2,60 mg .

Turan *et al.* (2007) estudaram a influência da força iônica na adsorção do Cr^{3+} em solução aquosa utilizando caulinita como adsorvente. Para os ensaios, foram utilizados concentrações de cloreto de sódio na faixa de 0-0,1 mol.L⁻¹. Os resultados mostraram que a adsorção do Cr^{3+} diminui com o aumento da força iônica. Eles justificam esse comportamento por causa do aumento da concentração de sal, há um efeito de redução do coeficiente de atividade dos íons na solução. Essa mudança resulta em uma divisão de íons entre a superfície do adsorvente e a solução. A força iônica entra no cálculo da dupla camada elétrica e afeta a interação eletrostática entre a superfície carregada e o íon adsorvido através do número de íons opostos na dupla camada difusa. Isso afeta ao desenvolvimento de cargas na superfície do adsorvente. Quando o íon positivo entra na região de potencial eletrostático negativo ele fica sujeito a forças atrativas, essa força

eletrostática pode diminuir com o aumento da força iônica. A teoria da dupla camada iônica prediz que o aumento da força iônica diminui o potencial da camada difusa, enfraquecendo a atração entre a superfície do adsorvente e o íon.

5.2.4.2 Estudo cinético

5.2.4.2.1 Cinética pseudo-primeira ordem

A figura 20, representa as cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem obtidas para o corante urucum nas temperaturas de 25, 40 e 60°C.

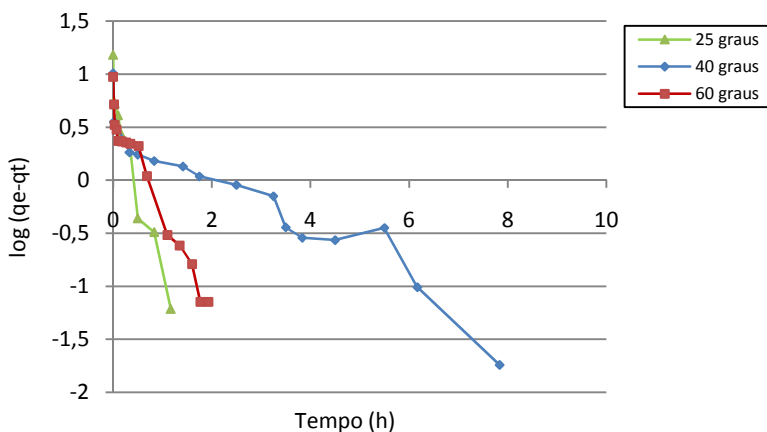


Figura 20. Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para o bixato de amônio nas temperaturas de 25, 40 e 60°C

Como pode ser observado na figura 20, a cinética de pseudo-primeira ordem, não apresentou um comportamento linear para as três temperaturas estudadas, resultando em baixos coeficientes de correlação apresentados na tabela 12. Nesta tabela são apresentados os valores das constantes do modelo pseudo-primeira ordem, para os ensaios de adsorção realizados em diferentes temperaturas e diferentes concentrações de sulfato de sódio e cloreto de sódio, bem como os valores dos coeficientes de correlação e a quantidade de corante adsorvida (q_e mg/g) em cada condição estudada. As cinéticas de

adsorção ajustadas ao modelo de pseudo-primeira ordem para os dois sais citados acima, em diferentes concentrações, estão apresentadas na figura 21.

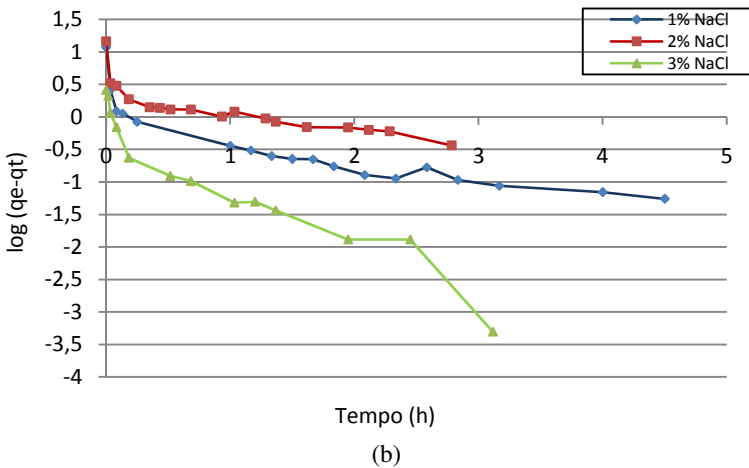
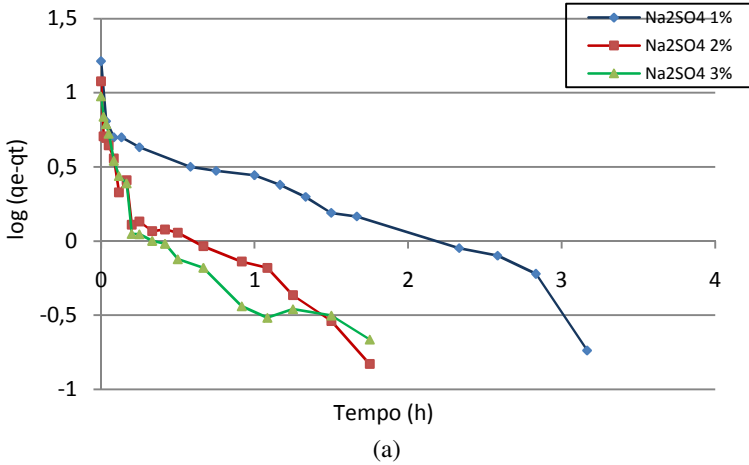


Figura 21. Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para o bixato de amônio, com adição de sulfato de sódio e cloreto de sódio em diferentes concentrações

Com a adição de cloreto de sódio e sulfato de sódio no processo de adsorção, pode-se verificar o mesmo comportamento não linear em relação ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentando baixos valores de coeficiente linear como pode ser observado na tabela 12.

Tabela 12. Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem para o corante bixato de amônio nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sulfato de sódio e cloreto de sódio

Constantes cinéticas do modelo de Pseudo-primeira ordem				
	q_e experimental (mg/g)	q_e teórico (mg/g)	K₁ (L.h)	R²
Temperatura (°C)				
25	15,256	6,974	4,103	0,940
40	10,205	3,921	10,205	0,903
60	9,417	6,974	2,1763	0,959
Concentração de NaCl (%)				
1	11,810	1,410	0,892	0,764
2	14,511	2,936	0,806	0,668
3	2,601	1,126	2,250	0,909
Concentração de Na₂SO₄ (%)				
1	16,297	7,014	0,967	0,910
2	11,924	3,700	1,840	0,843
3	9,472	3,476	1,937	0,788

Os valores obtidos teoricamente através do ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, para a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, apresentaram um grande afastamento em relação à quantidade de corante adsorvida experimentalmente, portanto, o modelo de pseudo-primeira ordem não representa os dados cinéticos experimentais.

5.2.4.2.1 Cinética pseudo-segunda ordem

A figura 22 mostra a cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o corante bixato de amônio nas temperaturas de 25, 40 e 60°C.

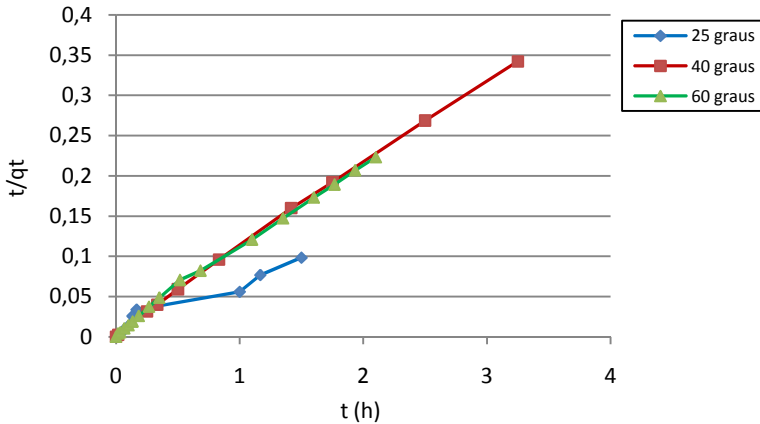


Figura 22. Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o corante bixato de amônio nas temperaturas de 25, 40 e 60°C

Por meio da figura 22 é possível observar, que para todas as temperaturas estudadas, a cinética de pseudo-segunda ordem apresentou boa linearidade, com altos coeficientes de correlação. Este mesmo comportamento também foi apresentado pelas cinéticas com adição dos sais sulfato de sódio e cloreto de sódio, como mostra a figura 23.

A tabela 13 apresenta as constantes do modelo cinético de Pseudo-segunda ordem para as cinéticas nas temperaturas de 25,40 e 60°C e para os sais sulfato de sódio e cloreto de sódio em diferentes concentrações.

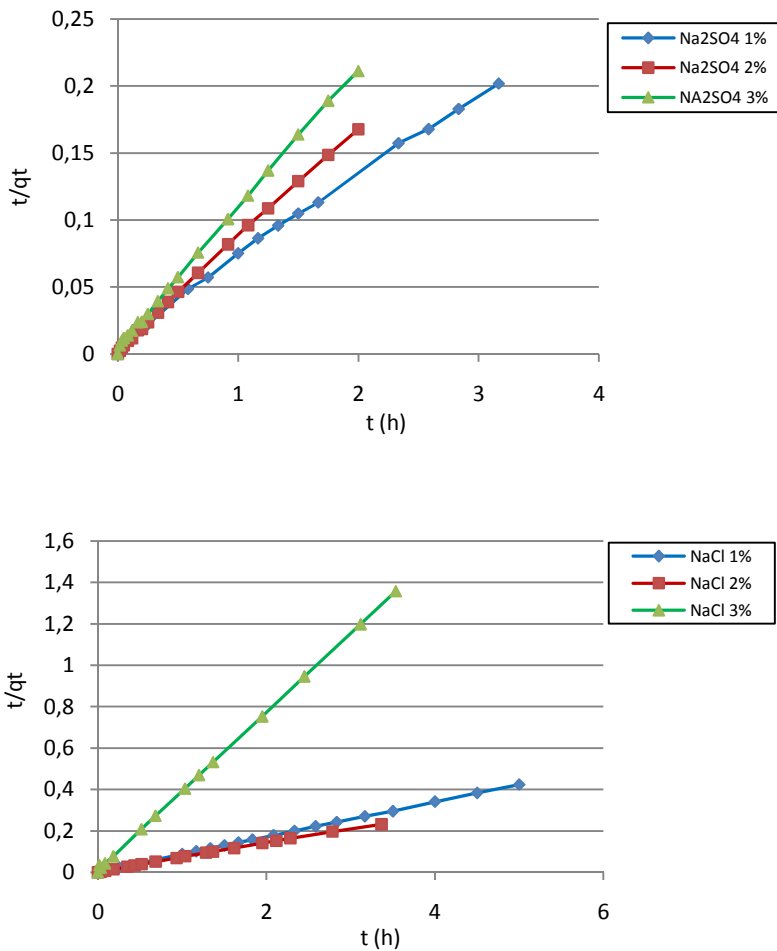


Figura 23. Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o corante bixato de amônio nas temperaturas de 25, 40 e 60° C

Tabela 13. Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-segunda ordem para o corante bixato de amônio nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sulfato de sódio e cloreto de sódio

Constantes cinéticas do modelo de Pseudo-segunda ordem					
	q^e experimental (mg/g)	q^e teórico (mg/g)	K₂ (L.h)	h₂ (mg.g/h)	R²
Temperatura (°C)					
25	15,256	15,550	1,968	476,19	0,999
40	10,205	10,309	0,784	83,33	0,999
60	9,417	9,615	1,802	166,67	0,997
Concentração de NaCl (%)					
1	11,810	11,830	3,570	50,00	0,999
2	14,510	14,304	0,121	24,875	0,999
3	2,602	2,626	12,185	82,514	0,999
Concentração de Na₂SO₄ (%)					
1	16,297	16,666	0,5142	142,85	0,996
2	11,924	11,904	2,5118	357,14	0,999
3	9,472	9,542	2,322	208,33	0,999

O modelo cinético se ajustou muito bem aos dados cinéticos obtidos para o corante bixato de amônio nas temperaturas de 25,40 e 60°C e para os sais sulfato de sódio e cloreto de sódio em diferentes concentrações. Segundo Kumar (2007), embora vários modelos cinéticos estejam disponíveis na literatura, nenhum outro modelo representa tão bem os dados experimentais das cinéticas para todo o tempo de adsorção da maioria dos sistemas. O excelente ajuste dos dados experimentais cinéticos para a adsorção torna este modelo amplamente utilizado por diversos pesquisadores para representar diferentes sistemas adsorvente/adsorbato.

Para os ensaios realizados em diferentes temperaturas, observa-se que a constante K₂ (g/mg.h) diminui com a aumento da temperatura para 40°C e depois aumenta quando a temperatura vai para 60°C, isso mostra a influência da temperatura na constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Com a adição de cloreto de sódio nos ensaios cinéticos, a constante K_2 aumenta com o acréscimo desse sal ao sistema, havendo, neste caso, uma inversão na concentração de 2%, comportamento também observado para o sal sulfato de sódio.

A constante K_2 representa a velocidade de adsorção da cinética, portanto quanto maior o valor dessa constante mais rápido ocorrerá a adsorção, logo para as três temperaturas estudadas, a que ocorre a adsorção com maior velocidade é a 25°C com valor de K_2 igual a 1,968 g/mg.h. Para o sal cloreto de sódio, a adsorção mais rápida acontece com a concentração de 3% em solução e para o sulfato de sódio acontece com 2%, com valores de k_2 iguais a 12,185 e 2,511 g/mg.h respectivamente.

5.2.4.2.2 Modelo de difusão intrapartícula

Este modelo assume que a adsorção é controlada por três estágios, o inicial que é atribuído a adsorção na superfície externa do adsorvente, o segundo estágio ilustra a adsorção gradual onde a difusão intra partícula é a taxa limitante, e o último estágio refere-se à fase final de equilíbrio, em que a difusão intrapartícula começa a diminuir devido a baixa concentração de corante na solução e um decréscimo no número de sítios ativos disponíveis.

A figura 24 representa a difusão intrapartícula para o corante bixato de amônio na temperatura de 25°C.

Através da figura 24, observa-se os três estágios, pelos quais a adsorção é controlada que são: adsorção instantânea, adsorção gradual e equilíbrio final. Todos os ensaios cinéticos realizados apresentaram a segunda etapa como predominante no processo, ou seja, a etapa de adsorção gradual, que foi a que apresentou melhores valores para os coeficientes de regressão linear.

A tabela 14 apresenta as constantes do modelo cinético de difusão intrapartícula para os ensaios adsorptivos nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e para cloreto de sódio e sulfato de sódio em diferentes concentrações.

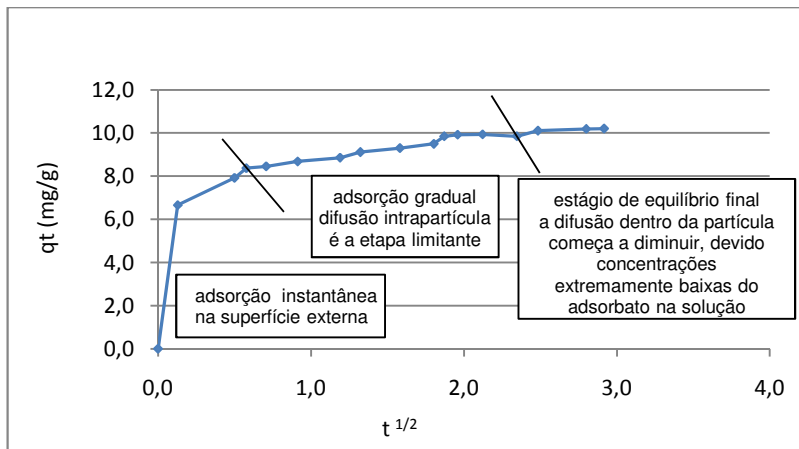


Figura 24. Cinética de difusão intrapartícula para o corante bixato de amônio para a temperatura de 25°C

Tabela 14. Constantes do modelo cinético de difusão intrapartícula para os ensaios adsorptivos nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e para cloreto de sódio e sulfato de sódio em diferentes concentrações

	K_{in} (mg/g.h ^{1/2})	R^2
Temperatura (°C)		
25	8,924	0,976
40	1,108	0,970
60	0,649	0,970
Concentração NaCl (%)		
1	0,340	0,859
2	1,57	0,970
3	0,201	0,959
Concentração Na₂SO₄ (%)		
1	4,97	0,976
2	1,50	0,986
3	1,57	0,983

Através da tabela 14, verifica-se uma boa correlação para os ensaios cinéticos realizados com coeficientes de regressão linear para a segunda etapa do processo, variando de 0,859-0,986.

Observando os valores da constante K_{in} apresentados na tabela 14, observa-se que há um decréscimo no valor dessa constante à medida que aumenta a temperatura do processo de adsorção. A presença de cloreto de sódio até a concentração de 2% desse sal na solução provocou um aumento no valor de K_{in} , enquanto que para 3% de concentração esse valor diminui significativamente. Para o sal sulfato de sódio, o aumento na concentração desse sal no processo adsorptivo, provocou um decréscimo no valor da constante do modelo de difusão intrapartícula K_{in} .

5.2.4.3 Isotermas de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio são importantes para descrever as interações entre o adsorvente e o adsorbato.

Todos os experimentos para a construção das isotermas foram realizados em batelada, em uma faixa de concentração do corante de 150 mg/L a 500 mg/L. O tempo de equilíbrio para cada isoterma foi previamente estabelecido através das cinéticas de adsorção, para o corante bixato de amônio em diferentes temperaturas e concentrações de sais e foram ajustadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Praunsnitz.

A obtenção dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, foram obtidos através de linearização das equações 1 e 5, citadas na sessão 3.3.1.1 e 3.3.1.2, respectivamente, já os parâmetros da equação de Radke-Praunsnitz (equação 6, sessão 3.3.1.3) foram obtidos através do Software ESTATISTICA 7.0 admitindo-se valores iniciais para os três parâmetros até que a convergência fosse alcançada.

Os valores dos parâmetros de ajustes para os modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Praunsnitz para o corante nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e para o sulfato de sódio e cloreto de sódio nas diferentes concentrações, são apresentados na tabela 15.

Tabela 15. Valores dos parâmetros de ajustes para os modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Praunsnitz para o corante nas temperaturas de 25, 40 e 60°C, e para o sulfato de sódio e cloreto de sódio nas diferentes concentrações

	Modelos cinéticos										
	Langmuir				Freundlich			Radke-Praunsnitz			
	Q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L * R ²	R ²	K _F	n _F	R ²	K _r	F _r	n _r	R ²
Temperatura (°C)											
25	40,000	0,0013	0,837	0,880	0,145	1,312	0,822	0,266	0,202	0,822	0,790
40	23,470	0,0082	0,448	0,950	1,639	2,433	0,972	0,552	2,904	0,330	0,997
60	12,936	0,0024	0,730	0,999	0,591	1,525	0,941	-----	-----	-----	-----
Concentração de NaCl (%)											
1	16,694	0,0797	0,077	0,846	5,991	5,763	0,768	0,306	3,373	0,379	0,643
2	35,336	0,00322	0,674	0,989	0,1933	1,237	0,943	0,627	2,320	0,379	0,926
3	13,02	0,00659	0,503	0,744	1,359	2,554	0,774	3,620	3,797	0,253	0,987
Concentração de Na₂SO₄ (%)											
1	59,880	0,0016	0,806	0,958	0,281	1,338	0,959	0,155	36,821	0,999	0,970
2	34,960	0,0035	0,655	0,934	0,621	1,913	0,914	0,173	7,798	0,216	0,964
3	25,839	0,0122	0,353	0,885	2,317	2,534	0,875	3,900	2,610	0,376	0,992

*Os valores de R_L mostrados na tabela, são para as concentrações iniciais utilizadas para construção das isotermas (150 mg/L)

Através da análise dos valores da tabela 15, é possível observar que para o modelo de Langmuir, o valor de q_{max} (mg/L) diminui a medida que aumenta a temperatura dos ensaios adsorptivos, este mesmo comportamento já foi observado através das cinéticas de adsorção (figura 18), o que mostra a natureza exotérmica do processo. Foram obtidos bons coeficientes de correlação linear para todos os modelos, com os valores variando de 0,744-0,999.

Quando é adicionado cloreto de sódio no processo de adsorção, a capacidade máxima aumenta até a concentração de 2% desse sal em solução, como já foi observado pelos ensaios cinéticos (figura 19).

Os valores de q_{max} (mg/g) para a adição de sulfato de sódio na solução mostram um decréscimo da capacidade de adsorção com o aumento da concentração do sal no processo adsorptivo.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado parâmetro de equilíbrio R_L , obtido pela equação 4 (sessão 3.3.1.1). Os valores desse parâmetro para a concentração inicial (150 mg/L) encontram-se na tabela 15, e apresentaram valores menores de 1, indicando que as isotermas são favoráveis.

Para todas os ensaios realizados nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e para os dois sais utilizados em diferentes concentrações, os parâmetros n_F (Freundlich) apresentaram valores entre 1 e 10, o que indica adsorção favorável para todos os ensaios.

A tabela 15 apresenta os valores de q_{max} para todas as condições testadas nesse trabalho, e através dela é possível determinar as melhores condições de adsorção para o corante urucum utilizando argila caulim como adsorvente. A adição de 1% de sulfato de sódio no processo de adsorção, favoreceu adsorção do corante estudado, apresentando o maior valor da capacidade máxima dentre todas as outras condições testadas, com um $q_{max} = 59,89$ mg/L. Valor semelhante, foi apresentado por Nandi *et al.* (2009), os quais estudaram a adsorção de corante verde brilhante em Caulim na temperatura de 26°C e obtiveram valor de q_{max} através do ajuste de Langmuir de 65,42 mg/L. A figura 25, mostra os dados experimentais ajustados as isotermas de Langmuir, Freundlich e Radke-Praunsnitz para a melhor condição de adsorção, que foi a adição de 1% de sulfato de sódio ao processo adsorptivo.

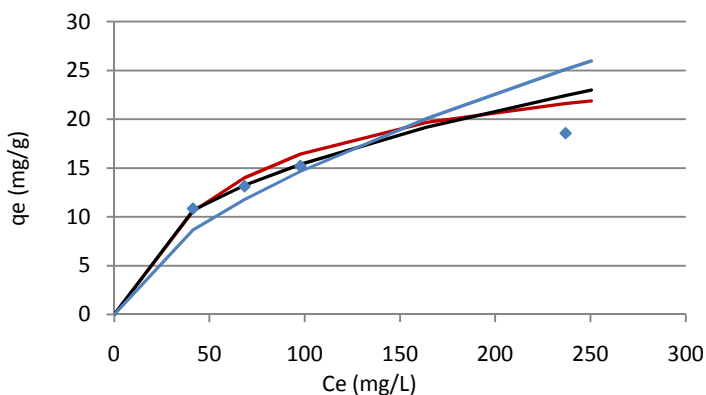


Figura 25. Isotherma de adsorção para o corante de urucum com adição de 1% de sulfato de sódio, a 25°C, ajustada pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Praunsnitz

A figura 26 mostra a cor adquirida pela argila após a adsorção a 25°C, com adição de 1% de sulfato de sódio.

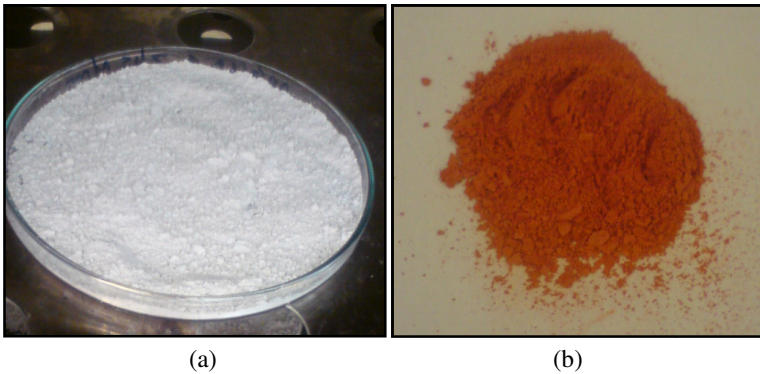


Figura 26. Argila caulim a) antes da adsorção b) após adição com 1% sulfato de sódio a 25°C

Para o estudo da temperatura, o valor máximo alcançado para a q_{\max} (mg/g) foi para 25°C. E para o processo na presença de cloreto de sódio, a adição de 2% desse sal resultou em uma adsorção maior em comparação as concentrações de 1% e 3% de NaCl. As figuras 27 e 28 mostram o ajuste dos dados experimentais das melhores condições na ausência de sal e presença de cloreto de sódio 2% para as os três modelos de isotermas estudados nesse trabalho.

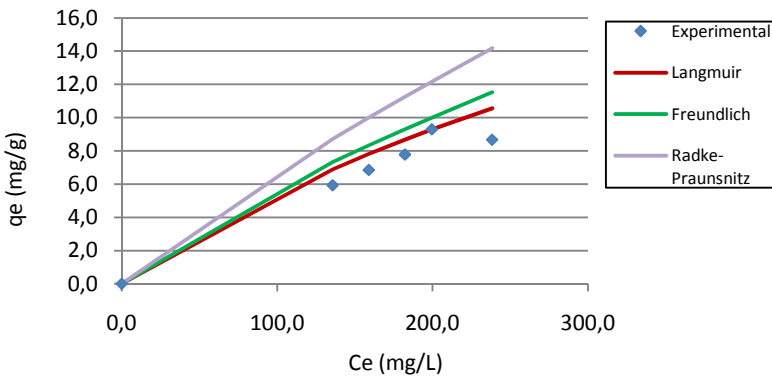


Figura 27. Isotherma de adsorção para o corante do urucum na ausência de sal a 25°C, ajustada pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Praunsnitz

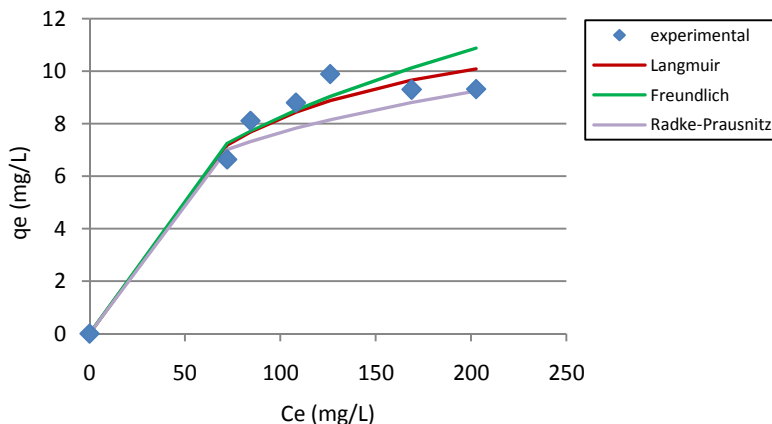


Figura 28. Isoterma de adsorção para o corante bixato de amônio com adição de 2% de sulfato de sódio, a 25°C, ajustada pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Prausnitz

5.2.4.3.1 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos como energia livre de Gibb's (ΔG°) entropia (ΔS°) e entalpia (ΔH°) para a adsorção do corante urucum em caulim foram determinados através das equações 2 e 3 (sessão 3.3.1.1) e encontram-se na tabela 16.

Tabela 16. Valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante de urucum em argila Caulim

	Parâmetros termodinâmicos		
	ΔG° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)
Caulim/urucum	-237,711	-408,999	-115,829

Através dos ensaios cinéticos (tabela 13) e das isotermas de equilíbrio (tabela 14) foi possível observar a natureza exotérmica do processo, pois a capacidade de adsorção da argila caulim diminui com o aumento da temperatura. Esse fato foi confirmado pelo valor negativo da entalpia de adsorção de $\Delta H^\circ = -115,829$ kJmol⁻¹. Também é possível concluir através desse valor que a adsorção acontece por ligações fracas, tratando-se de uma adsorção física ($\Delta H^\circ < 2000$ kJmol⁻¹, TREYBAL, 1980).

O valor negativo para ΔS° ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) sugere um decréscimo da energia disponível na interface sólido/solução sem que ocorram mudanças significativas na estrutura interna do adsorvente através da adsorção (ALKAN *et al.*, 2007).

A energia livre de Gibb's apresentou valor negativo o que indica que o processo de adsorção é espontâneo.

5.2.5 Ensaios de estamparia

5.2.5.1 Influência do corante adsorvido em argila na degradação da cor das estamparias.

Nos ensaios realizados foi verificada a influência do corante adsorvido em argila (PCA) em relação ao corante em solução (PCS), quando ambos são misturados a pasta para estampar. As amostras estampadas nessas duas condições são expostas a luz ultravioleta e a sua diferença de cor medida através de parâmetros de cor: tonalidade, cromaticidade e luminosidade, segundo o sistema CIELab.

Os valores dos parâmetros para a PCA e PCS estão apresentados na tabela 17.

Tabela 17. Valores dos parâmetros de medida de cor para PCA e PCS em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz UV

PCS					
Tempo (min.)	ΔE_{cmc}	L*	a*	b*	c*
0		70,49±1,10	32,15±0,26	46,98±1,27	56,93±1,13
30	7,68±1,30	74,31±0,52	26,85±0,57	31,79±1,82	41,61±1,77
60	10,05±0,97	74,86±0,60	26,41±0,38	28,15±0,76	38,60±0,60
120	12,61±0,64	76,02±0,27	24,83±0,39	23,76±1,02	34,37±0,96
180	13,65±0,33	77,22±1,09	23,85±0,49	21,87±0,65	32,37±0,09
300	14,91±0,62	78,71±1,01	22,33±0,62	19,42±0,65	29,60±0,64
PCA					
Tempo (min.)	ΔE_{cmc}	L*	a*	b*	c*
0		70,05±0,33	31,55±0,70	34,56±0,86	46,79±1,10
30	5,45±0,85	72,69±0,26	28,64±0,44	25,64±1,01	38,45±1,00
60	5,85±0,09	73,45±0,27	27,87±0,45	24,67±0,81	37,21±0,87
120	5,95±0,56	74,56±0,55	26,82±0,21	24,48±0,43	36,32±0,43
180	6,00±0,27	75,59±0,79	25,81±0,45	24,12±0,48	35,32±0,62
300	8,35±1,19	77,40±0,28	22,63±1,04	19,84±1,60	30,10±1,82

5.2.5.1.1 Análise do parâmetro ΔE_{cmc} .

O parâmetro ΔE_{cmc} , é a diferença de cor calculada pelo uso dos parâmetros L^* , a^* e b^* . Este parâmetro representa a diferença de cor lida pelo espectrofotômetro. Primeiramente é cadastrado o padrão, e depois cada amostra é medida sendo comparada com esse padrão. Esta diferença de cor fornece o valor de ΔE_{cmc} . O padrão definido para análise das amostras estampadas foi a estampa que não sofreu exposição à luz UV, e as amostras comparadas ao padrão, foram as amostras expostas em diferentes intervalos de tempos. Valores maiores de ΔE_{cmc} indicam um maior desbotamento (perda de cor) do tecido com relação ao padrão. A figura 29 mostra o gráfico da análise desse parâmetro para PCA e PCS.

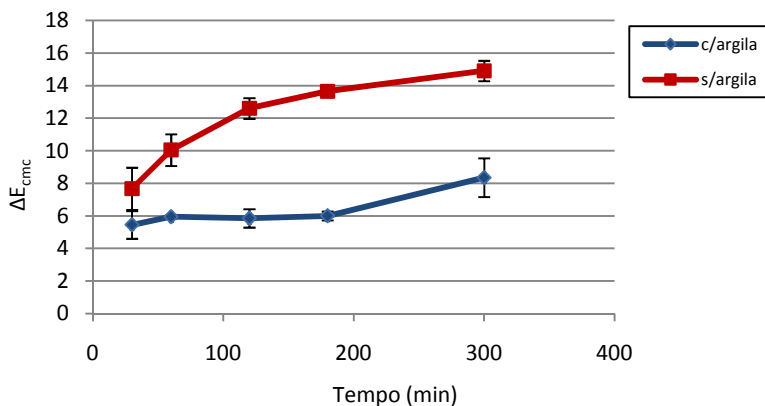


Figura 29. Análise do parâmetro ΔE_{cmc} para PCA e PCS em diferentes intervalos de tempo

Como pode ser observado na figura 29, o aumento no valor do ΔE_{cmc} para a PCS foi maior em comparação a PCA em todos os tempos de exposição das amostras a luz UV. Através da tabela 17, é possível observar que para os primeiros 30 minutos de exposição das amostras, a PCS apresentou um desbotamento 29,01 % a mais em comparação a PCA, chegando a um valor máximo de 56,04 % no tempo de 180 minutos e 43,98% no tempo máximo de exposição das amostras (300 minutos). Este comportamento indica a eficiência no processo de adsorção para estamparia em relação ao desbotamento da cor, pois a PCA apresentou menores variações de cor (ΔE_{cmc}) em todos os intervalos de tempos de exposição a luz testados, em comparação a PCS.

Kong *et al.* (2009), estudaram a estabilização de antocianinas dentro de hidrotalcita, e obtiveram ótimos resultados em relação a degradação da cor quando o complexo foi exposto a luz visível. Eles atribuem esses resultados às interações eletrostáticas e a proteção do corante contra o oxigênio atmosférico.

5.2.5.1.2 Análise gráfica do L*

A luminosidade do tecido é representada pelo parâmetro L*, e pode variar de 0 (zero) a 100, onde valores próximos de zero indicam a tendência da cor para o preto e valores próximos do cem a cor se aproxima do branco. Os valores iniciais de L* das amostras padrões foram de 70,493 para PCS, e 70,047 para a PCA, como pode ser observado na tabela 17. O aumento nesses valores indica o desbotamento da cor, ou seja, a cor se aproxima do branco. Através da figura 30, podemos observar que houve um aumento na luminosidade de cor para ambos os casos (PCS e PCA), porém para a PCS esse aumento foi maior em comparação a PCA, em todos os tempos de exposição estudados.

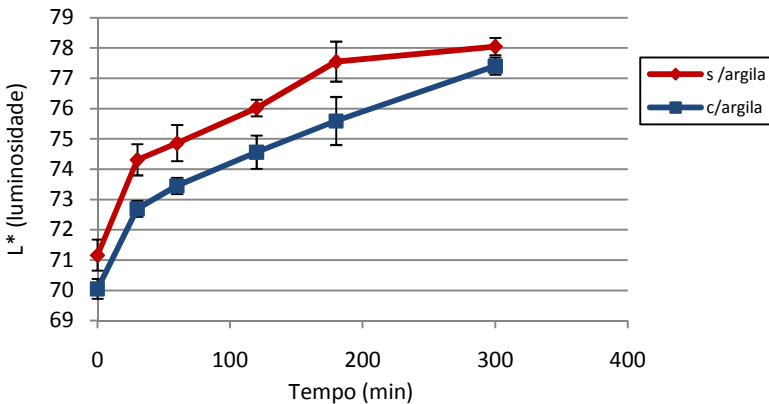


Figura 30. Análise do parâmetro L* (luminosidade) para PCA e PCS, em diferentes intervalos de tempo

A tabela 18 mostra a variação do parâmetro L* em porcentagens, nos diferentes intervalos de tempo de exposição das amostras, em comparação ao valor desse parâmetro nas estamparias no tempo zero, ou seja, sem exposição à luz UV, para a PCA e PCS.

Tabela 18. Variação do parâmetro L^* em porcentagens nos diferentes intervalos de tempo de exposição das amostras, em comparação ao valor desse parâmetro nas estamparias no tempo zero, ou seja, sem exposição à luz UV, para a PCA e PCS

Tempo	PCA (%)	PCS (%)
30	3,76	5,41
60	4,85	6,19
120	6,43	7,84
180	7,90	9,54
300	10,49	11,66

Como pode ser observado na tabela 18, em todos os intervalos de tempo de exposição das amostras a luz UV, a PCA apresentou uma menor variação no valor da luminosidade da cor, em comparação PCS, após 300 minutos de exposição a variação do L^* para a pasta com argila foi de 10,49% em comparação a mesma amostra não exposta, enquanto que para a pasta com solução essa variação foi de 11,66%. Esse resultado mostra que a estamparia contendo pasta com solução sofreu uma maior degradação da cor no parâmetro luminosidade, ou seja, a cor da estamparia apresentou-se mais clara após 300 minutos de exposição à luz ultravioleta em relação a pasta com corante adsorvido em argila.

5.2.5.1.3 Análise gráfica do parâmetro a^*

As amostras também foram analisadas em relação a sua alteração de cor no eixo vermelho/verde, que é representado pelo parâmetro a^* . Valores de $a^* > 0$ indicam que a cor tende para o vermelho e valores $a^* < 0$ indicam a tendência da cor para o verde. A figura 31 mostra a variação nos valores desse parâmetro para a PCS e PCA nos diferentes intervalos de tempo.

Os valores medidos para os padrões foram 31,55 para a PCA e 32,15 para a PCS. Esses valores indicam que as amostras tendem para a cor vermelha, pois se apresentam maiores do que zero. A queda dos valores de a^* indica a degradação da cor vermelha nas estamparias, passando do avermelhado para o alaranjado.

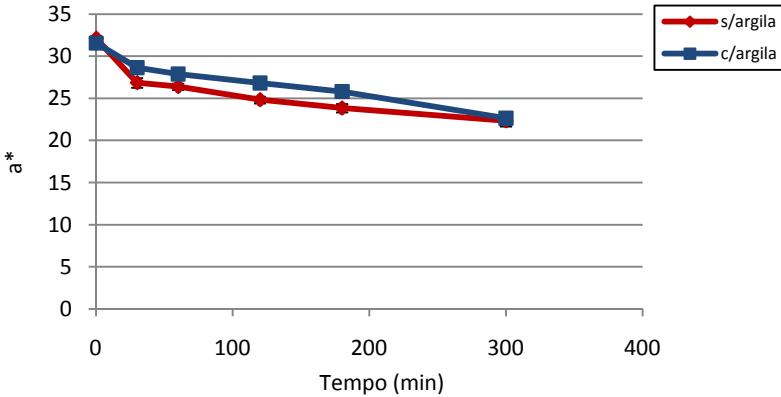


Figura 31. Variação no valor do parâmetro a^* nos diferentes intervalos de tempo

Analisando a figura 31, é possível observar uma melhoria na proteção da cor vermelha da estamperia, contendo o corante adsorvido em comparação a estamperia contendo o corante em solução. A tabela 19 mostra as variações nos valores do parâmetro a^* , em porcentagem, para a estamperia contendo PCS e PCA, ambas em relação à amostra no tempo zero de exposição à luz UV.

Tabela 19. Variações nos valores do parâmetro a^* , em porcentagem, para a estamperia contendo PCS e PCA

Tempo	PCA (%)	PCS (%)
30	9,22	16,48
60	11,66	21,73
120	14,99	22,76
180	18,19	25,81
300	28,27	30,54

Através da tabela 19, é possível observar a eficácia da estamperia contendo argila adsorvida em comparação à estamperia com corante em solução. Em todos os tempos de exposição a PCA apresentou uma menor variação no valor do parâmetro a^* , em comparação a PCS. Nos primeiros 30 minutos de exposição a variação para a PCA foi de 9,22 % enquanto que para a pasta com solução essa variação já foi de 16,48 % e após 300 minutos de exposição, que foi o tempo máximo estudado, essa variação foi de 28,27 % para a PCA e 30,54 para a PCS.

5.2.5.1.4 Análise gráfica do parâmetro b^*

O parâmetro b^* , também analisado neste trabalho, representa o eixo amarelo/azul, valores acima de zero indicam cor amarela e abaixo de zero indicam que amostra apresenta cor azul. A figura 32 mostra a variação do parâmetro b^* , para as amostras nos diferentes intervalos de tempo estudados.

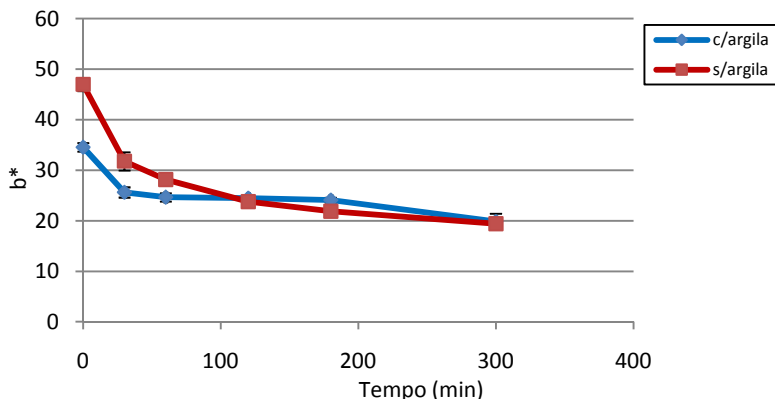


Figura 32. Avaliação do parâmetro b^* em intervalos de tempos diferentes

Os valores dos padrões das amostras avaliadas nessa análise são de 34,56 e 46,98 para a PCA e PCS, respectivamente, o que mostra que o corante adsorvido na argila caulim diminui em 26,43 % a influência da cor amarela na estampa. A tabela 20 mostra a variação no valor do parâmetro b^* , em porcentagem, para as estamparias com PCA e PCS, em comparação a essas amostras no tempo zero de exposição.

Tabela 20. Variação nos valores do parâmetro b^* , para a PCA e PCS em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz UV

Tempo	PCA (%)	PCS (%)
30	25,81	32,33
60	28,61	40,08
120	29,17	47,82
180	43,28	53,45
300	42,60	58,66

Analisando a tabela 20 é possível observar que a PCA apresentou menores variações nos valores do parâmetro b^* , em relação à PCS. Com 300 minutos de exposição das amostras a luz ultravioleta, a estamparia contendo pasta com argila apresentou um decaimento na influência da cor amarela da estampa de 42,60 % enquanto que para a estamparia contendo o corante em solução essa diferença foi de 58,66%, ambas em relação as amostras sem exposição a luz.

5.2.5.1.5 Análise gráfica do parâmetro C^*

O grau de saturação da cor é expresso pela letra C^* e representa o desvio a partir do ponto correspondente ao cinza no eixo da luminosidade, quanto mais distante do eixo mais saturada será a cor, ela varia de 0 a 60. A figura 33 mostra a variação desse parâmetro para os cinco tempos de exposição testados.

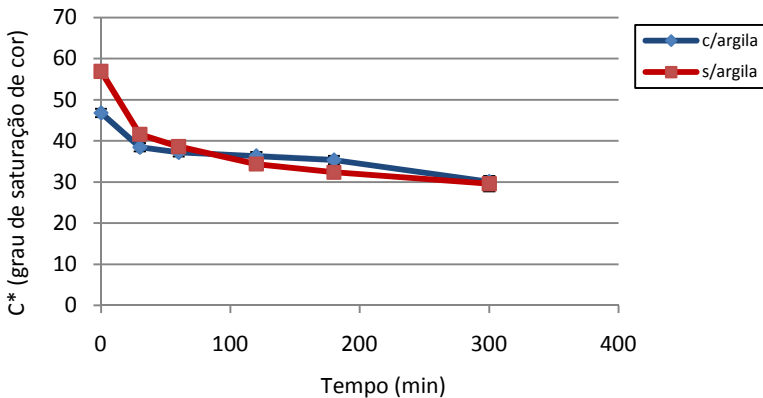


Figura 33. Variação do grau de saturação da cor, em intervalos de tempos diferentes

Os valores em relação ao grau de saturação para PCA e para PCS no tempo zero foram de 46,79 e 56,93, respectivamente, como mostra a tabela 17, o que indica novamente a interferência do corante adsorvido na cor da estamparia. A tabela 21 mostra as porcentagens de variação no valor do parâmetro C^* para a pasta com argila e pasta com solução, nos diferentes intervalos de tempo de exposição.

Tabela 21. Variação nos valores do parâmetro C*, para a PCA e PCS em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz UV

Tempo	PCA (%)	PCS (%)
30	17,82	26,91
60	20,47	32,10
120	28,82	39,63
180	24,51	43,15
300	35,67	48,54

Analisando as variações do parâmetro C* mostrada na tabela 21, é possível observar menores diferenças em relação ao tempo zero de exposição das amostras para a estampa com PCA em todos os intervalos de tempo. Após 300 minutos de exposição das amostras a luz ultravioleta, a estampa contendo pasta com argila apresentou uma variação de 35,57% no valor da saturação da cor em relação a amostra sem exposição, enquanto que para a amostra contendo corante em solução essa variação foi de 48,54 %, o que mostra uma maior proteção da cor, em relação a saturação, nas estampas contendo o corante adsorvido em argila.

5.2.5.2 Influência dos mordentes nas estamparias PCA e PCS

A degradação da cor das estamparias utilizando corante em solução e corante adsorvido em argila foi analisada através do parâmetro ΔE_{cmc} . Nas amostras contendo PCA foram adicionadas três diferentes mordentes, ácido tânico, benzofenona e dióxido de titânio nas concentrações de 3 e 5%, para análise da eficiência desses mordentes na variação da cor das amostras após exposição a luz ultravioleta em diferentes intervalos de tempo. A tabela 22 mostra os valores de ΔE_{cmc} . Para as amostras estampadas com e sem argila e com adição dos mordentes para as amostras estampadas com argila.

Tabela 22. Valores de ΔE_{cmc} para as amostras estampadas sem argila e com argila na ausência e presença de mordentes

Parâmetro ΔE_{cmc}							
PCA							
Tem po	s/ mor-dente	3% Ác. Tânico	5% Ác. Tânico	3% Benzo-fenona	5% Benzo-fenona	3% Dióxido titânio	5% Dióxido titânio
0							
30	5,450	0,493	0,727	6,107	5,327	0,583	3,033
60	5,853	1,043	0,817	6,223	6,733	0,670	3,283
120	5,947	1,053	0,993	7,673	8,677	0,670	3,530
180	6,000	1,170	1,017	8,120	9,397	0,673	3,810
300	8,353	1,237	1,023	8,943	11,290	1,823	5,533
PCA							
Tem po	s/ mor-dente	3% Ác. Tânico	5% Ác. Tânico	3% Benzo-fenona	5% Benzo-fenona	3% Dióxido titânio	5% Dióxido titânio
0							
30	7,67	0,39	0,60	5,920	9,380	10,323	7,343
60	10,05	0,67	0,90	7,930	10,980	10,213	7,323
120	12,61	1,64	1,44	8,633	11,413	10,113	8,150
180	13,65	2,07	1,55	10,493	12,107	10,177	8,223
300	14,91	2,21	1,95	11,820	13,737	9,687	9,350

5.2.5.2.1 Influência do ácido Tânico

O Mordente ácido tânico foi utilizado nas concentrações de 3% e 5% na PCA e na PCS. A figura 34 mostra a análise de alteração da cor nos diferentes intervalos de tempo.

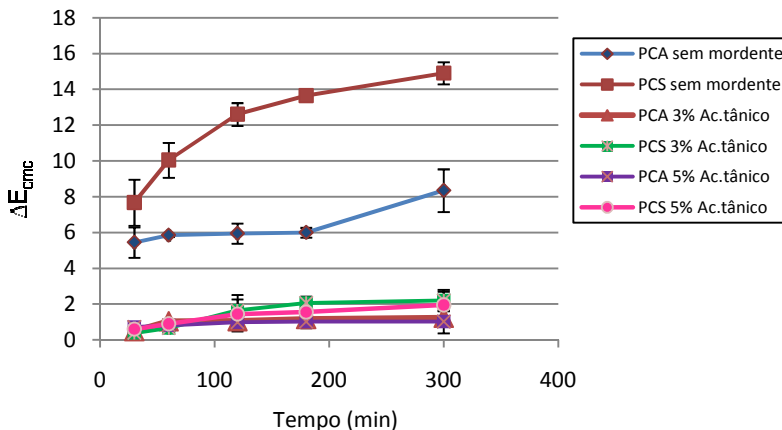


Figura 34. Avaliação do ΔE_{cmc} para as estamparias com PCS e PCA nos diferentes intervalos de tempo utilizando mordente ácido tânico

Através do gráfico, é possível observar uma significativa melhora na variação da alteração da cor com o uso do ácido tânico como mordente, tanto para a PCA quanto para a PCS. Porém, a PCA mordentada com ácido tânico apresentou uma variação do ΔE_{cmc} ainda menor em relação à PCS. Para a amostra contendo o corante adsorvido em argila caulim, o valor da variação da cor após 300 minutos de exposição à luz foi de 1,237 para a concentração de 3% e de 1,023 para 5% de ácido tânico, como mostra a tabela 22, enquanto que para a pasta contendo o corante em solução esses valores foram de 2,213 e 1,950 para 3% e 5% de concentração respectivamente. Ou seja, o aumento da concentração de ácido tânico melhora a estabilidade da cor nas estamparias, em ambos os casos, no entanto, para a concentração de 5% a PCA apresentou de 47,54 % a menos de variação de cor em relação à PCS contendo a mesma quantidade desse mordente após 300 minutos de exposição à luz UV. Resultados semelhantes em relação ao uso do ácido tânico para fixação da cor obtiveram Vankar *et al.* (2008), quando utilizaram um pré-tratamento com uma solução de 4% (m/m) de ácido tânico para tingimento de fibras de algodão utilizando extrato de *Acer pectinatum Wallich*. Segundo eles, o benefício desse pré-tratamento se dá pela criação de grupos ácidos carboxílicos nas fibras de algodão utilizadas para o tingimento.

5.2.5.2.2 Influência da Benzofenona

A figura 35 mostra a influência do mordente benzofenona em relação à mudança de cor da estamparia, quando exposta a luz UV em diferentes intervalos de tempo.

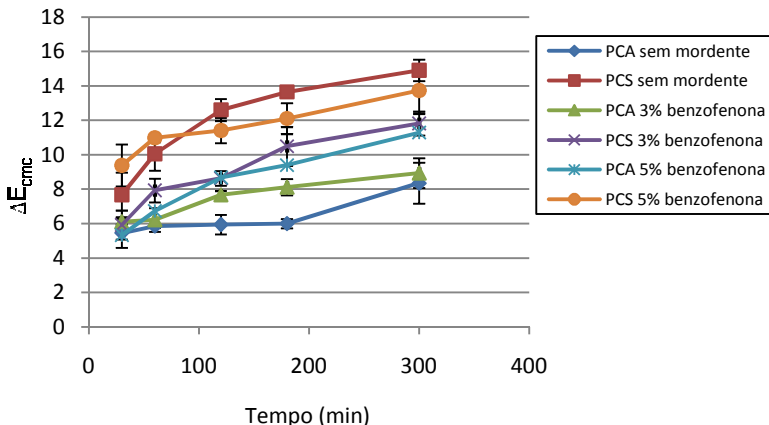


Figura 35. Avaliação do ΔE_{cmc} para as estamparias com PCS e PCA nos diferentes intervalos de tempo utilizando mordente benzofenona

Através do gráfico, é possível observar a melhoria da estabilidade da cor com a adição da benzofenona para a PCS em todos os intervalos de tempo, para adição de 3% de benzofenona, e para a adição de 5%, essa melhora aconteceu somente após 60 minutos de exposição a luz UV, em comparação ao padrão (mesma condição sem mordente). No entanto, para a PCA não houve melhora com adição desse mordente em relação à amostra sem mordentagem. Com o aumento da concentração de benzofenona, ambas as estampas (PCA e PCS) apresentaram um aumento no valor de ΔE_{cmc} , ou seja, uma maior degradação da cor da estamparia, mostrando que o aumento da concentração desse mordente, diminuiu o efeito de foto proteção nas cores das estamparias.

5.2.5.2.3 Influência do Dióxido de titânio

A figura 36 mostra os resultados obtidos para a mordentagem com o dióxido de titânio.

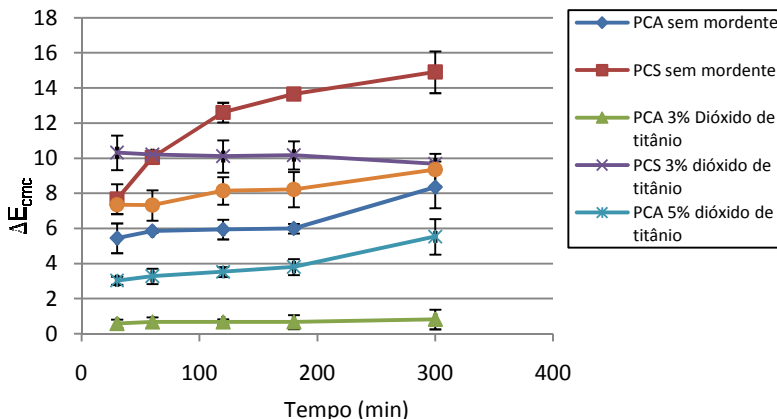


Figura 36. Análise gráfica para as estampilarias PCA e PCS mordentadas com 3% e 5% de dióxido de titânio em diferentes intervalos de tempo de exposição a luz UV

Através da figura 36 é possível observar a melhoria da proteção da cor com a adição de dióxido de titânio na PCA em todos os intervalos de tempo de exposição, em comparação a essa mesma amostra sem mordente. A adição de 3% desse mordente nas estampilarias contendo PCA foi a condição que apresentou um melhor resultado apresentando um valor ΔE_{cmc} de 1,823 em relação a amostra sem mordente que foi de 8,353 como pode ser observado na tabela 22, uma diferença de 78,17 % a menos de variação da cor da estampilaria com a adição do mordente. Para adição de 5% de dióxido na PCA essa diferença foi de 50,96 % de titânio, mostrando que o aumento na concentração desse mordente provoca uma diminuição do efeito foto protetor da cor das estampilarias. A pasta colorida com corante em solução também apresentou menores variações na diferença de cor da estampilaria (ΔE_{cmc}) em relação a amostra sem mordente, exceto para a adição de 3% de dióxido de titânio, nos primeiros tempos de exposição das amostras, 30 e 60 minutos, que apresentaram uma diferença de 25,63 e 1,60% a mais na variação em relação a amostra sem mordente.

As figuras 37 e 38 mostram a diferença de cor das amostras, nos diferentes intervalos de tempo, com os diferentes mordentes utilizados para a PCS e para a PCA, respectivamente.


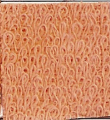














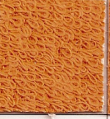





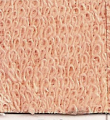



















AMOSTRAS ESTAMPADAS						
Amostra	Tempo de exposição à luz UV (min.)					
	0	30	60	120	180	300
Sem Mordente						
ΔE		7,68	10,50	12,61	13,65	14,91
Ácido tânico 3%						
ΔE		0,39	0,66	1,64	2,21	2,07
Ácido tânico 5%						
ΔE		0,90	0,60	1,44	1,55	1,95
Benzofenona 3%						
ΔE		5,59	5,93	6,63	7,49	9,15
Benzofenona 5%						
ΔE		6,38	8,31	8,75	9,64	10,40
Dióxido de titânio 3%						
ΔE		8,55	9,13	9,84	10,32	9,07
Dióxido de titânio 5%						
ΔE		7,34	8,15	8,22	8,32	9,35

Figura 37. Amostras estampadas com PCS utilizando diferentes e expostas a luz ultravioleta em diferentes intervalos de tempo

AMOSTRAS ESTAMPADAS						
Amostra	Tempo de exposição à luz UV (min.)					
	0	30	60	120	180	300
Sem Mordente						
ΔE		5,40	5,85	5,95	6,00	8,35
Ácido tânico 3%						
ΔE		0,493	1,043	1,053	1,170	1,237
Ácido tânico 5%						
ΔE		0,727	0,817	0,993	1,017	1,023
Benzofenona 3%						
ΔE		6,107	6,223	7,673	8,120	8,943
Benzofenona 5%						
ΔE		5,327	6,733	8,677	9,397	11,290
Dióxido de titânio 3%						
ΔE		0,583	0,670	0,670	0,673	1,823
Dióxido de titânio 5%						
ΔE		3,033	3,283	3,530	3,810	5,533

Figura 38. Amostras estampadas com PCS utilizando diferentes e expostas a luz ultravioleta em diferentes intervalos de tempo

5.2.5.3 Influência dos mordentes na cromacidade, tonalidade e luminosidade das cores nas estamparias expostas à luz UV, utilizando PCA.

Através dos parâmetros de medida de cor C^* , b^* , a^* e L^* é possível analisar o desvio de cor das amostras, após a adição dos mordentes, com relação à amostra padrão (sem mordentagem). A tabela 23 e 24 mostra os valores desses parâmetros para os diferentes intervalos de tempos de exposição à luz ultravioleta para as amostras sem mordente e com mordente, respectivamente.

Tabela 23. Parâmetros de medidas de cor para amostras contendo PCA, sem mordentes e expostas a diferentes intervalos de tempo a luz UV

PCA				
	L^*	a^*	b^*	C^*
Tempo				
0	70,046 ± 0,33	31,546 ± 0,70	34,56 ± 0,86	46,793 ± 1,10
30	72,690 ± 0,26	28,640 ± 0,44	25,643 ± 1,01	38,446 ± 1,00
60	73,446 ± 0,27	27,870 ± 0,46	24,666 ± 0,81	37,213 ± 0,87
120	74,560 ± 0,55	26,823 ± 0,21	24,483 ± 0,43	36,316 ± 0,43
180	75,590 ± 0,79	25,806 ± 0,45	24,116 ± 0,48	35,320 ± 0,62
300	77,400 ± 0,29	22,626 ± 1,04	19,84 ± 1,59	30,096 ± 1,83
PCS				
	L^*	a^*	b^*	C^*
Tempo				
0	70,493	32,147	46,980	56,930
30	74,310	26,853	31,787	41,613
60	74,860	26,407	28,153	38,603
120	76,020	24,833	23,763	34,370
180	77,217	23,847	21,873	32,367
300	78,713	22,33	19,423	29,600
300	70,493	32,147	46,980	56,930

Tabela 24. Parâmetros de medidas de cor para amostras contendo PCA, com mordentes e expostas a diferentes intervalos de tempo a luz UV

Parâmetro L*						
Tempo	Acido Tânico 3%	Acido Tânico 5%	Benzofenona 3%	Benzofenona 5%	Dióxido de titânio 3%	Dióxido de titânio 5%
0	64,550 ± 0,59	64,816 ± 1,55	69,836 ± 0,46	70,620 ± 0,55	74,703 ± 1,22	77,390 ± 0,26
30	64,973 ± 0,57	65,713 ± 0,88	74,813 ± 1,13	75,293 ± 0,16	74,82 ± 0,40	78,840 ± 0,12
60	64,883 ± 1,07	66,343 ± 1,47	75,620 ± 1,78	77,640 ± 0,79	75,143 ± 0,40	79,186 ± 0,38
120	65,576 ± 0,77	65,873±0,62	78,233 ± 1,28	80,180 ± 1,01	75,970 ± 0,03	79,503 ± 0,19
180	55,803 ± 1,05	65,553±1,14	78,946 ± 0,90	81,123 ± 0,82	75,606 ± 0,51	79,766 ± 0,38
300	65,893 ± 0,45	65,956±0,78	79,910 ± 0,92	83,463 ± 0,47	76,50 ± 0,80	81,680 ± 0,95
Parâmetro a*						
Tempo	Acido Tânico 3%	Acido Tânico 5%	Benzofenona 3%	Benzofenona 5%	Dióxido de titânio 3%	Dióxido de titânio 5%
0	30,700 ± 0,82	28,320 ± 0,97	32,600 ± 0,35	32,033 ± 0,64	24,163 ± 0,54	22,953 ± 0,42
30	30,550 ± 0,40	27,733 ± 0,72	26,303 ± 0,94	25,393 ± 0,35	24,853 ± 1,08	20,866 ± 0,29
60	29,866 ± 0,94	27,250 ± 0,77	24,923 ± 1,08	21,913 ± 1,03	24,986 ± 0,82	20,63 ± 0,30
120	29,156 ± 0,39	27,773 ± 0,89	21,553 ± 1,27	18,446 ± 1,03	24,446 ± 0,16	20,01 ± 0,22
180	28,650±0,64	27,443 ± 0,84	20,7133 ± 1,46	17,126 ± 1,02	24,643 ± 0,57	19,52 ± 0,12
300	28,653 ± 0,32	26,936 ± 1,12	19,043 ± 1,87	15,136 ± 0,72	23,670 ± 0,82	16,650 ± 0,76
Parâmetro b*						
Tempo	Acido Tânico 3%	Acido Tânico 5%	Benzofenona 3%	Benzofenona 5%	Dióxido de titânio 3%	Dióxido de titânio 5%
0	39,386 ± 1,05	37,25 ± 1,48	34,79 ± 0,87	34,103 ± 0,96	27,656 ± 0,12	36,02 ± 0,96
30	38,65 ± 0,75	36,046 ± 1,23	23,716 ± 1,02	24,52 ± 0,93	28,716 ± 0,61	20,29 ± 0,109
60	39,89 ± 0,92	35,660 ± 1,40	23,933 ± 1,61	22,716 ± 1,50	28,806 ± 0,48	21,82 ± 0,066
120	37,853 ± 0,76	36,133 ± 1,17	21,816 ± 0,12	20,276 ± 0,37	27,946 ± 0,03	20,053 ± 0,90
180	37,563 ± 0,76	35,340 ± 0,90	21,093 ± 1,02	19,47 ± 0,32	27,98 ± 0,30	19,880±0,100
300	38,393 ± 0,51	35,803 ± 1,26	19,946 ± 1,76	15,453 ± 0,35	25,316 ± 0,82	17,910 ± 1,31
Parâmetro c*						
Tempo	Acido Tânico 3%	Acido Tânico 5%	Benzofenona 3%	Benzofenona 5%	Dióxido de titânio 3%	Dióxido de titânio 5%
0	50,336 ± 1,34	46,793 ± 1,77	47,676 ± 0,88	46,786 ± 1,14	36,726 ± 0,44	34,783 ± 0,67
30	49,846 ± 0,81	45,576 ± 1,41	35,42 ± 1,38	35,303 ± 0,83	37,980 ± 1,15	29,873 ± 0,28
60	48,846 ± 1,28	45,483 ± 1,58	31,22 ± 1,06	31,57 ± 1,52	38,133 ± 0,90	29,440 ± 0,46
120	47,783 ± 0,81	44,836 ± 1,46	30,680 ± 0,94	27,42 ± 0,69	37,130 ± 0,27	28,623 ± 0,36
180	47,240 ± 0,99	44,746 ± 1,22	29,566 ± 1,71	25,936 ± 0,89	37,283 ± 0,58	27,923 ± 0,34
300	47,903 ± 0,60	44,806 ± 1,68	27,580 ± 1,56	21,63 ± 0,74	34,676 ± 1,74	23,913 ± 1,56

5.2.5.3.1 Influência da adição de mordentes na luminosidade das amostras estampadas com corante adsorvido em argila

A figura 39 mostra a influência da cada mordente na alteração da luminosidade das amostras estampadas sem mordentagem.

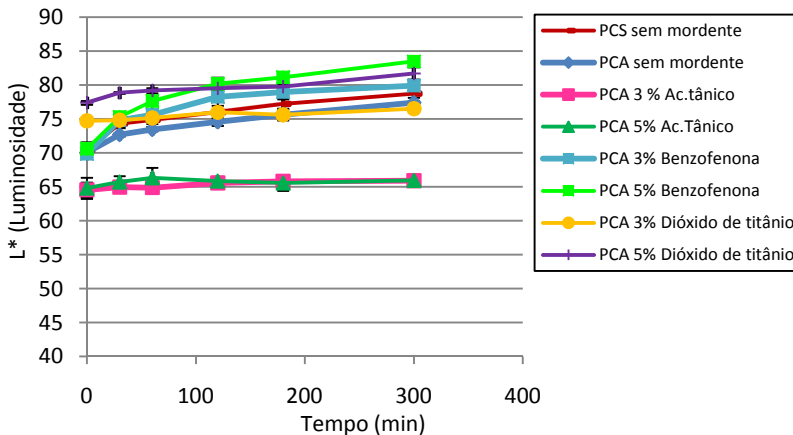


Figura 39. Análise da alteração da luminosidade das amostras, com adição de diferentes mordentes, em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz UV

Analisando a tabela 24 é possível observar no tempo zero de exposição, que houve uma diminuição de 15,27 % e 14,78 % no valor do parâmetro luminosidade com a adição do ácido tânico para a concentração de 3% e 5% respectivamente, as cores das estampas ficaram mais escuras em comparação as estampas sem mordente (tabela 23). Porém essas amostras tratadas com ácido tânico, não apresentaram variação no valor de L^* , nos diferentes intervalos de tempo de exposição à luz UV, como pode ser observado na figura 39.

A benzofenona, não alterou a cor inicial da estampa sem mordente, tanto para 3% quanto para 5% de concentração. No entanto, após 300 minutos de exposição dessas amostras a luz ultravioleta, houve um acréscimo no valor de L^* de 11,70 % e 3,86 % para 3% e 5% de concentração, respectivamente, indicando um aumento na luminosidade das amostras, ou seja, uma degradação da cor.

Para o dióxido de titânio, ao ser analisado o tempo zero de exposição através da tabela 23, é possível observar um aumento na

luminosidade na cor das estamparias de 6,65 % para 3% de concentração e de 10,48 % para 5% de dióxido de titânio adicionado, em comparação as amostras sem mordente. Isso se deve ao fato desse composto químico ser conhecido como pigmento branco (Zhang *et al.*, 2009), alterando assim a luminosidade características dos corantes, tornando-os mais claros, o aumento da concentração desse mordente, aumenta ainda mais a diferença da cor em comparação a estampa sem utilização de mordente. Após 300 minutos de exposição à luz, as estampas com 3% de mordente sofreram uma pequena variação de 2,4 % em comparação ao tempo zero, enquanto que para a concentração de 5% essa alteração foi de 5,54%.

5.2.5.3.2 Influência da adição de mordentes no parâmetro a^* das amostras estampadas com corante adsorvido em argila

O parâmetro a^* representa o eixo de cores vermelho/verde e a sua variação com diferentes tipos de mordentes e tempos de exposição a luz diferentes estão representados na figura 40.

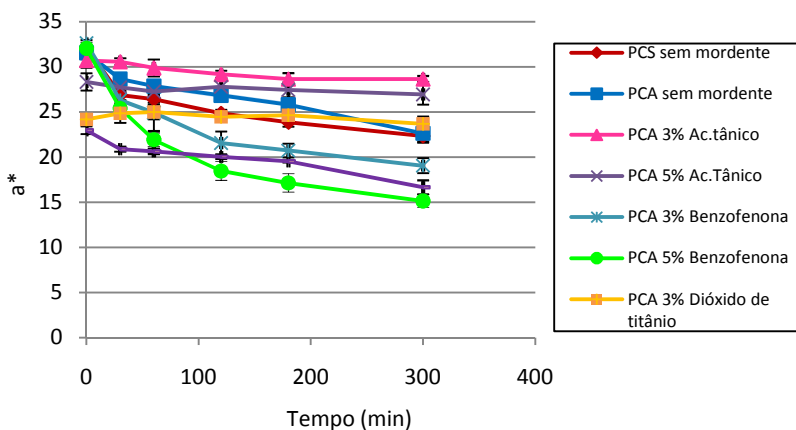


Figura 40. Análise do parâmetro a^* em relação a adições de diferentes mordentes em cinco intervalos de tempos de exposição das amostras a luz UV

A figura 40 mostra valores positivos para todas as amostras analisadas, o que evidencia a cor vermelha para as estampas.

Com a adição de dióxido de titânio, houve uma diminuição de 18,13% e 29,72% para concentração de 3% e 5% respectivamente, no valor do parâmetro a^* , em relação a amostra sem mordente, como pode ser observado na tabela 23 e 24, o que evidencia o clareamento na cor dessas amostras como já relatado anteriormente para análise do parâmetro L^* .

A benzofenona novamente não alterou a cor original em comparação as amostras estampadas sem mordente, mas apresentou um decaimento de 35,52 % (3% benzofenona) e 41,13% (5% benzofenona) após 300 minutos de exposição à luz, em relação a sua cor no tempo zero.

A mordentagem com ácido tânico 5% resultou em um decréscimo de 3,60%, enquanto para 3% desse mordente o valor de a^* em relação à amostra sem mordente não se alterou.

Todas as amostras mordentadas sofreram um decréscimo no valor de a^* , quando expostas a luz em diferentes intervalos de tempo, com exceção das que continham ácido tânico como mordente, que após 300 minutos de exposição à luz, apresentaram uma estabilidade maior em comparação a todas as outras estamparias testadas.

5.2.5.3.3 Influência da adição de mordentes no parâmetro b^* das amostras estampadas com corante adsorvido em argila

O parâmetro b^* representa o eixo de cores amarelo/azul e a sua variação com diferentes mordentes e tempos de exposição estão representados na figura 41.

Podemos verificar através da figura 41 que os valores para o parâmetro b^* encontram-se todos acima de zero, o que comprova a coloração amarela para todas as amostras.

A adição de ácido tânico provocou uma pequena variação na sua cor no tempo zero, em comparação à amostra sem mordente. Porém, após 300 minutos de exposição à luz, as amostras mordentadas, não apresentaram decréscimo no valor do parâmetro b^* .

Novamente a benzofenona não apresentou diferença de cor em relação a amostra sem mordente, no entanto, após exposição a luz no tempo máximo (300 minutos) teve um decréscimo de 42,66% e 50,27 % para 3% e 5% respectivamente, em relação ao seu valor no tempo zero.

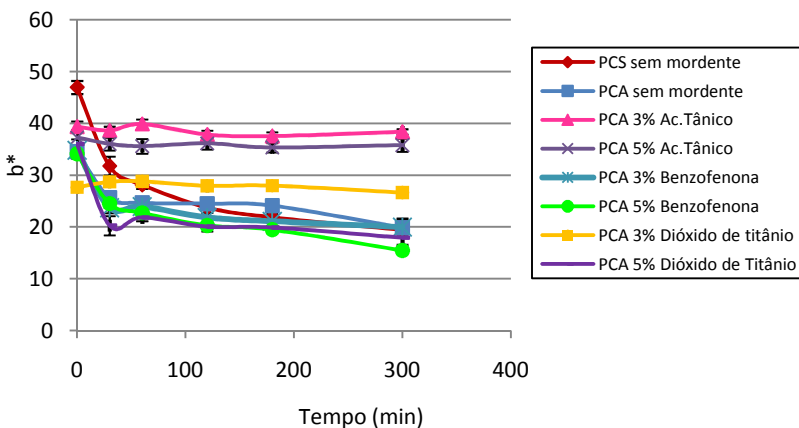


Figura 41. Análise do parâmetro b^* para as amostras mordentadas em diferentes intervalos de tempo

Para o dióxido de titânio, o valor para o parâmetro b^* com 3% de concentração no tempo zero, teve uma diferença de 12,08 % enquanto que para 5% desse mordente, a cor se manteve igual a amostra sem mordente. Após 300 minutos de exposição à luz UV, a amostra com concentração de 3% apresentou uma variação de apenas 9,68 % em relação ao seu valor no tempo zero, enquanto para 5% essa variação foi de 50,28 %. Comportamento semelhante aconteceu para a análise dos parâmetros referentes a tonalidade da cor das estampas (a^* e b^*), o acréscimo da quantidade de benzofenona na pasta de estamparia, provocou o aumento na degradação da cor da mesma.

5.2.5.3.4 Influência da adição de mordentes na saturação da cor das amostras estampadas com corante adsorvido em argila

A saturação da cor representada pelo parâmetro C^* varia de 0 a 60, sendo 60 o maior valor assumido. A figura 42 mostra a influência da adição de mordentes à pasta de estampar, sobre a saturação da cor das amostras estampadas.

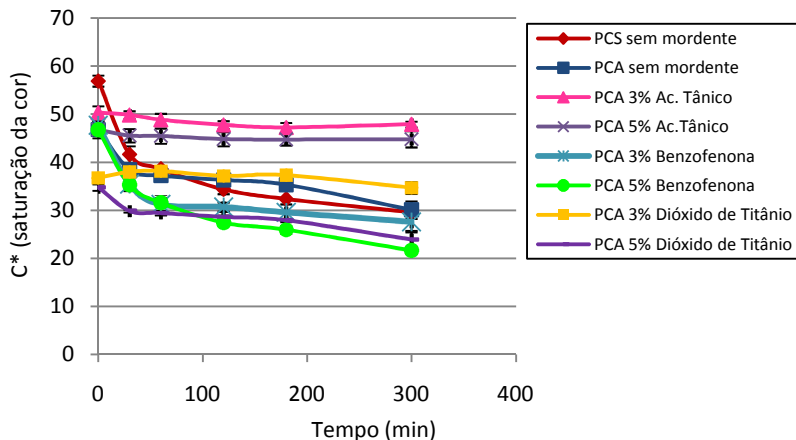


Figura 42. Influência dos mordentes na saturação da cor das amostras estampadas e expostas a luz UV em diferentes intervalos de tempo

Analisando a figura 42 e de acordo com a tabela 24 podemos observar no tempo zero que, a maior saturação de cor se dá pela adição de 3% de ácido tânico com 7,60 % de diferença em comparação a amostra sem mordente.

Para a benzofenona 3% e 5% e ácido tânico 5%, não houve alteração na saturação de cor em relação a amostra sem mordente.

Com a adição de dióxido de titânio o valor de C^* sofreu uma redução de 21,51 % para a concentração de 3% e de 25,66 % para 5% de concentração desse mordente.

Após 300 minutos de exposição à luz UV todas as amostras mordentadas sofreram um decréscimo no valor de C^* , as que apresentaram uma menor variação em relação ao seu valor inicial (tempo zero) foram as amostras mordentadas com ácido tânico nas duas concentrações testadas, com valores de 4,83 % e 4,24 % para concentração de 3% e 5% respectivamente. A estampa mordentada com benzofenona 5% foi a que sofreu uma maior variação de cor com um decréscimo de 53,77% em relação ao seu valor no tempo zero.

6. CONCLUSÃO

Neste capítulo serão apresentadas as principais conclusões desta dissertação referentes aos ensaios de adsorção do corante urucum utilizando argila caulim como adsorvente e aos ensaios de estamparia utilizando o corante do urucum adsorvido em argila e em solução na pasta de estampar.

6.1 Ensaios de adsorção

O processo de adsorção do corante do urucum apresentou caráter exotérmico pois mostrou um decréscimo na sua capacidade adsortiva quando a temperatura do sistema sofreu um acréscimo de 25 para 60°C. Avaliando-se os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, foi possível confirmar a natureza exotérmica, através do valor negativo apresentado pela entalpia de adsorção, também o baixo valor desse parâmetro mostrou o caráter físico da adsorção. O valor negativo para a energia livre de Gibb's mostrou a espontaneidade do processo adsortivo.

A adição de sal ao sistema apresentou um aumento na capacidade de adsorção até certa quantidade de sal adicionada. Para o sulfato de sódio, a adsorção do corante aumentou com a adição de 1% desse sal diminuindo a capacidade com o acréscimo da concentração, para 3%. Para o cloreto de sódio, a quantidade máxima de corante adsorvida foi na concentração de 2%, com o aumento da quantidade desse sal em solução para 3%, a capacidade de adsorção cai drasticamente.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais apresentando valores de correlação lineares $> 0,996$.

Através dos ensaios de equilíbrio realizados, foi possível concluir que a condição de adsorção que mais favoreceu a adsorção do corante do urucum, foi com adição de sulfato de sódio a 25°C. A isoterma de equilíbrio que melhor representou os dados experimentais foi o modelo de Langmuir com valores de coeficiente lineares $> 0,846$.

6.2 Ensaios de estamperia

Através do valor de ΔE_{cmc} foi possível observar a eficácia da fotodegradação da estamperia utilizando a argila com corante adsorvido apresentando 56,04 % a menos de variação do valor de ΔE_{cmc} , em 180 minutos de exposição a luz UV, em relação a estamperia contendo o corante em solução.

Para todos os parâmetros de cor analisados L^* , a^* , b^* e C^* , a amostra contendo o corante adsorvido apresentou uma melhor foto proteção em relação à estamperia com corante em solução, porém para os parâmetros C^* (saturação de cor) e b^* (tonalidade eixo amarelo/verde) as estamparias com argila apresentaram uma diferença em comparação a amostra com corante e solução de 17,80 % para a saturação e 26,43 % para a tonalidade no tempo zero, indicando um desvio da cor das estamparias quando se adiciona o corante adsorvido em argila na pasta de estampar.

A influência do mordente medida através da diferença de cor (ΔE_{cmc}) apresentou uma melhoria de 47,54 % após 300 minutos de exposição, em relação ao tempo zero para as amostras com argila. A benzofenona apresentou um decréscimo para a amostra com argila após o tempo máximo de exposição, no entanto para a estamperia com corante em solução, o efeito foto protetor foi eficaz. A adição do dióxido de titânio na pasta com argila, apresentou 78,17 % de proteção a mais em relação a mesma amostra sem mordente após 300 minutos de exposição.

A mudança de cor através dos parâmetros L^* , C^* , a^* e b^* , com a adição de mordentes em relação a amostra sem mordente, foi observada para os mordentes ácido tânico e dióxido de titânio. A benzofenona não alterou a cor da estamperia em comparação a amostra padrão (sem mordente).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação do ponto de carga zero, para melhor entender o efeito da adição do sal no processo adsorptivo;
- Determinar a capacidade de troca catiônica do adsorvente utilizado;
- Elucidar o fenômeno de degradação do corante durante as cinéticas de adsorção;
- Estudar a toxicidade da solução do corante antes e após a degradação;
- Estudar o efeito dos dois sais juntos no processo de adsorção, utilizando a melhor condição obtida nos ensaios adsorptivos para os dois sais separadamente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNER, A.R., BARBISAN; L.F, SCOLASTICI;C., SALVADORI, DMF. Absence of carcinogenic and ant carcinogenic effects of annatto in the rat liver medium-term assay, **Food and Chemical Toxicology** v.42 p. 1687–1693, 2004.

AIKAN, M.; DEMIRBAS, O.; DOGAN, M.; adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. **Microporous and mesoporous materials**. V.101, p.388-396, 2007.

AKSU, Z; OZLEM, T; TANAC, H; Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye, **Journal of Hazardous Materials**. v. 163 p.187–198, 2009.

ALLS, HUSSAIN, T. RAKHSHANDA. Optimization of alkaline extraction of natural dye from Henna leaves and its dyeing on cotton by exhaust method. **Journal of Cleaner Production**, Pakistan, p. 61-66, 2009.

ALVES, R.W., SOUZA, A.A.U., SOUZA, S.M.A.G.U. Extração mecânica de sementes de urucum (bixa orellana), purificação e análise dos extratos por espectrofotometria e HPLC. **Tecnologia e Ciência Agropecuária**. v.2, p. 23-34, 2008.

ALVES, R. W.; JAUREGI, P.; SOUZA, S. M. A. G. U.; ULSON DE SOUZA, A. A., Recovery of Norbixin from a Raw Extraction Solution of Annatto Pigments using Colloidal Gas Aphrons (CGAs). **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 2, p.208-213, 2006.

ARAÚJO, M.E.M., Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos, Texto de apoio ao Curso de Mestrado em Química Aplicada ao Património Cultural, DQB, FCUL, da Universidade de Lisboa Departamento de Química e Bioquímica, 2005.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de engenharia têxtil**, v. 2, Ed. Fundação Calouste Guilbenkian, Lisboa, 1987.

BALASWAMY, K; RAO, P.P.G, SATYANARAYANA, A. RAO, D.G. Stability of in annatto oleoresin and dye powder during storage. **LWT**. v.39 p. 952-956, 2006.

BATISTA,C.L.L., Produção e avaliação da estabilidade de corante hidrossolúvel de urucum. Viçosa – MG. Universidade federal de viçosa. P.71, **Dissertação de mestrado** em Ciência e tecnologia de alimentos, 1994.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in Multimolecular Layers. **J.Am.Chem.Soc.**, v.60, p.309-319, 1938.

BURKINSHAW, S.M.; KUMAR, N.; The mordant dyeing of wool using tannic acid and FeSO₄, Part 1: Initial findings. **Dyes and Pigments**, v.80, p.53-60, 2009.

CHRISTIE, R.m. **Colours chemistry**. Uk: Royal Society of Chemistry, 2001.

COLLINS, P.; PLUMBLY, J. Natural colors: stable future? **Food Tech Europe**, v.49, n.2, p.64-70, 1995.

CONSTANT, P.B.L; STRINGUETA, P.C; SANDI, D. **Corantes alimentícios**. Centro de pesquisa e processamento de alimentos. v.20, n.2, 2002.

CRISTEA, D., VILAREM, G., Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. **Dyes and Pigments**. v. 70 p.238-245, 2006.

DOGAN,M. M., KARAOGLU, M.H.,ALKAN.M. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite; **Journal of Hazardous Materials**, v.165, p. 1142–1151, 2009.

DUAN,Y., LIU,J., MA,L., LI,N.,LIU,H.,WANG,J.,ZHENG, L., LIU,C.,WANG,X., ZHAO, X., YAN,J., WANG,S., WANG,H., ZHANG,H., HONG, F. Toxicological characteristics of nanoparticulate anatase titanium dioxide in mice. **Biomaterials**. v.31, p.894–899, 2010.

FARINA, M., *Psicodinâmica das cores em comunicações*. São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1990.

ELOUSSAIEF, M, JARRAYA, I, BENZINA, M., Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects. **Applied Clay Science** v.46 p.409–413, 2009.

EREN, E., CUBUK, O., CIFTCI, H., EREN, B., CAGLAR, B. Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Desalination**. v.252, p.88–96, 2010.

FERNANDES, A.C.S; ALMEIDA, C.A; ALBANO, F; LARANJA, G.A.T; FELZENSZWALB, I; LAGE, C.L.S; SA, C.C.N.F, MOURA, A.S; KOVARY, K. Norbixin ingestion did not induce any detectable DNA breakage in liver and kidney but caused a considerable impairment in plasma glucose levels of rats and mice. **Journal of Nutritional Biochemistry** v.13 p.411–420, 2002

FIJAN., R., BASILE, M, LAPASIN, R., ŠOSTAR-TURK, S. Rheological properties of printing pastes and their influence on quality-determining parameters in screen printing of cotton with reactive dyes using recycled polysaccharide thickeners. **Carbohydrate Polymers** v.78 p. 25–35, 2009.

FILHO, J.M.B., *Bixa orellna*: Retrospectiva de usos populares, atividades biológicas, fitoquímica e emprego na fitocosmética, no continente americano. SIMBRAU-Simpósio brasileiro do urucum, 200

GAO, L.; ZHAI, Y.; MA, H.; WANG, B.; Degradation of cationic dye methylene blue by ozonation assisted with Kaolin. **Applied Clay Science**. V.46, p.226-229, 2009.

HALIN-ABDEL, E.S., EMAM, H.E., EI-RAFIE, M.H. Utilization of hydroxypropyl cellulose and poly (acrylic acid) – Hydroxypropyl cellulose composite as thickeners for textile printing. **Carbohydrate Polymers**, v.74, p.938–941, 2008.

HÉRNADEZ, C.P.; RUSIG, O. Efeito da Luz na Estabilidade de um Extrato microencapsulado Obtido a Partir do Urucum (*Bixa orellana* L.). **Brazilian Journal of food Technology**. v.2, p.185-189, 1999.

JUNIOR,I.G.S.; COSTA,A.C.S.; SAMBATTI,J.A.; PETERNELE,W.S.; TORMENA,C.A.; MONTES,C.R. E CLEMENTE,C.A. Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e á capacidade de troca catiônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.31, p.1355-1365, 2007.

KAMEL ,M.M.; ZAWAHRY,M.M.; AHMED,N.S.;ABDELGHAFAR, F. Ultrasonic dyeing of cationized cotton fabric with natural dye. Part 1: Cationization of cotton using Solfix . **Ultrasonics Sonochemistry**. v.16 p. 243–249, 2009

KARIM ,B.A., MOUNIRA,B., HACHKARA,M., BAKASSEC,M.,YAACOUBIB ,A. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan Clay. **Journal of Hazardous Materials**. v.168, p. 304. al, 2009.

KIOKIAS,S. GORDON,M.H. Antioxidant properties of annatto carotenoids. **Food Chemistry**. V.83, p.523–529, 2003.

KOHNO, Y., SHIBATA,Y., OYAIZU,N., YODA,K., SHIBATA,M., MATSUSHIMA,R., Stabilization of flavylum dye by incorporation into the pore of protonated zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.114 p.373–379, 2008.

KONG, A. Y., KOICHI, T. A, SHUJI, I. B., KEIKO,Y. C., MASASHI,S. C.D., RYOKA, M. A., YASUMASA,T. A., YASUHISA,M.A., KENKICHIRO,K.A., Photostability enhancement of anionic natural dye by intercalation into hydrotalcite. **Journal of Colloid and Interface Science** v.337, p.117–121, 2009.

KUMAR, V.K.; Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. **Journal of Hazardous Materials**. V.142 p.564–567, 2007.

LIANG, H., UENO, A., SHINOHARA, K. UV protection effectiveness of plastic particules coated with titanium dioxide by rotational impact blending. **Trans IChemE**. v.78, 2000.

LONGHINOTTI, E; FURLAN, L; LARANJEIRA, M.C.M; FÁVERE, V.T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química nova**, v.3 p.19, 1996.

LUO, R; *et al.* Effective colour communication for industry. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 108, p. 516-520, 1992.

LUZ,A.D. Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009

LYNG, S. M. O; PASSOS, M; FONTANA, J.D. Bixin α -cyclodextrin inclusion complex and stability tests. **Process Biochemistry**. v. 40, p. 865-872. 2005.

MAEDA A, KENKICHIRO KOBAYASHI A, Photostability enhancement of anionic natural dye by intercalation into hydrotalcite. **Journal of Colloid and Interface Science** v.337 p.117–121, 2009.

MANNARSWAMY, A.; MC-GEE, M; STEINER, R; ANDERSEN, P.K; D-optimal experimental designs for Freundlich and Langmuir adsorption isotherms. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v.97, p. 146-151, 2009.

MATIOLI,G., NARANG, K.C., Microencapsulação do licopeno com ciclodextrinas. **Ciência e tecnologia de alimentos**. V.23, p.102-105, 2003.

MELO, D.M.A., RUIZ, J.A.C., MELO, M.A.F.,SOBRINHO,E.V.,SCHMALL, M. Preparation and characterization of terbium palygorskite clay as acid catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 38, p. 345-349, 2000

MOLLA, M.M.,SCHNEIDER,R. Development of ecofriendly binders for pigment printing of all types of textile fabrics. **Dyes and Pigments**. v 71, p.130 e 137, 2006.

NANDI, B.K.;GOSWAMI, A.; PURKAIT, M.K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on Kaolin. **Journal of Hazardous Materials**. V.161, p. 387-395, 2009.

Ngo,T., Zhao,Y. Stabilization of anthocyanins on thermally processed red D'Anjou pears through complexation and polymerization. **LWT - Food Science and Technology**. v. 42 p.1144–1152, 2009.

NOBREGA, I., Juliano m., Pacheco, S.M.V. **Apostila de Estamparia e Beneficiamento Têxtil**, CEFET - Araranguá-SC, 2006.

OLIVEIRA, J. S. Purificação de compostos de urucum por processo adsorptivo. Tese Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

OUYANG, D; ZHANG, R; LONG YIL; XI, Z. A synergistic effect of Cu^{2+} and norbixin on DNA damage. **Food and Chemical Toxicology**. v. 46 p. 2802–2807, 2008.

PENG, X.; WANG, J.; FAN, B.; LUAN, Z.; Sorption of endrin montmorillonite and Kaolin clays. **Journal of Hazardous Materials**. v.168, p.210-214, 2009.

PINAR TURAN, MEHMET DOĞAN, MAHIR ALKAN; Uptake of trivalent chromium ions from aqueous solutions using kaolinite, **Journal of Hazardous Materials**, v.148, p.56–63, 2007.

RODELLA, C. B., Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 suportados por TiO_2 , USP, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais p.134, 2001.

SANTANA, K.C.; GUEDES,P.A.; TIYOKO NAIR HOJO REBOUÇAS, T.N.H.; SÃO JOSÉ, A.R.; LEMOS,O.L.; VILA, M.T.R.; SOUZA, M.J.L.S.. Teores de bixina em urucum (Bixa orellana) 'Piave Vermelha', em diferentes acondicionamentos e temperaturas. **Tecnologia & ciência agropecuária**. v.2, n.1, p.19-22, 2008.

SANTOS, Pêrsio de Souza. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989. v.1, p. 78, 1989

SANTOS, P. Tecnologia de argilas aplicada a argilas brasileiras; ed. EDGARD BLUCHER Ltda. v.2, p.1, 1975

ŠLJIVIĆ , M., SMIČIKLAS ,I., PEJANOVIĆ ,S PLEĆAŠ,I. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. **Applied Clay Science** v.43 p.33–40, 2009.

HELLEN KARINE STULZER,H.K.S., TAGLIARI,M.P., ALEXANDRE LUIS PARIZE,A.L., MARCOS ANTONIO SEGATTO SILVA,M.A.S. LARANJEIRA, M.C.M. Evaluation of cross-linked chitosan microparticles containing acyclovir obtained by spray-drying. **Materials Science and Engineering** v. 29 p. 387–392, 2009

SANTOS, C. P. F., MELO D. M. A, SOBRINHO, E. V. Characterization and uses of bentonite and vermiculite clays for adsorption of copper (II) in solution. **Cerâmica** v.48 p.308, 2002.

SUZUKIA,T., KITAMURAA,S., KHOTAA,R., SUGIHARAA,K., FUJIMOTOB, N, OHTAA, S. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens. **Toxicology and Applied Pharmacology**. v. 203 p. 9 – 17, 2005.

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

TURAN,P.;DOGAN, M,ALKAN,M. Uptake trivalent chromium from aqueous solutions using kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**. v. 148, p.56-63, 2007.

VANKAR, P.S.; SHANKER, R.; MAHANTA, D.; TIWARI, S.C.; Sonificador dyeing of cotton with the leaves extract *Acer pectinatum* Wallich. **Pigment & Resin Technology**. v.37, p. 308-313, 2008.

VASQUES, A; R. SOUZA, S,M,G,U. VALLE, J.A.B. SOUZA, A.A.U. Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textiles from textile effluents. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.84, p.1146-1155, 2009.

VIEGAS, C.J.,Bolzani V.S.,Barreiro,E.J. Os produtos naturais e a química medicinal moderna. *Química nova*. v.29, 2006.

VIMONSES, V.; LEI, SHAOMIN.; JIN, BO.; CHOW, C,W,K.; CHRIS, SIANT. Adsorption of congo red by three Australian Kaolins. **Applied Clay Science**. v.43, p.465-472, 2009.

WAWRZKIEWICZ.M., e HUBICKI, Z. Equilibrium and kinetic studies on the sorption of acidic dye by macroporous anion exchange. **Chemical Engineering Journal** v.157 p. 29–34, 2010.

YAMANE, L.A. Estamparia têxtil. **Dissertação de mestrado**. Escola de comunicação e artes da Universidade de São Paulo.2008.

YANG, Y.; NAARANI, V. Improvement of the lightfastness of reactive inkjet printed cotton. **Dyes and Pigments**. V.74, p.154-160, 2007.

ZHANG, H.; MILLINGTON, K.R.; WANG, X.; The photostability of wool doped with photocatalytic titanium dioxide nanoparticles. **Polymer Degradation and Stability**. V.94, p.278-283, 2009.